

JOÃO LÚCIO DE BARROS

**BIOCOQUE DE EUCALIPTO COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL
PARA USO SIDERÚRGICO**

Sorocaba

2019

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências
ambientais*

JOÃO LÚCIO DE BARROS

**BIOCOQUE DE EUCALIPTO COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL
PARA USO SIDERÚRGICO**

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” na Área de Concentração Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Leandro Cardoso Morais
Coorientador: Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji

Sorocaba

2019

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

ciências
ambientais



B277b Barros, João Lúcio
 Biocoque de eucalipto como fonte de energia renovável
 para uso siderúrgico / João Lúcio Barros. -- Sorocaba,
 2019
 142 p. : il., tabs., fotos

 Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista
 (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba
 Orientador: Leandro Cardoso Morais
 Coorientador: Fábio Minoru Yamaji

 1. Engenharia da sustentabilidade. 2. Fontes de energias
 renováveis. 3. Biomassa. 4. Siderurgia. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Biocoque de eucalipto como fonte de energia renovável para uso siderúrgico

AUTOR: JOÃO LÚCIO DE BARROS

ORIENTADOR: LEANDRO CARDOSO DE MORAIS

COORIENTADOR: FABIO MINORU YAMAJI

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIAS AMBIENTAIS,
área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. LEANDRO CARDOSO DE MORAIS
Engenharia Ambiental / Unesp - ICT Sorocaba



Prof.^a Dr.^a FRANCIANE ANDRADE DE PÁDUA
Ciências Ambientais / Universidade Federal de São Carlos - Campus Sorocaba



Prof. Dr. WALBERT CHRISOSTOMO
Engenharia Química / Anhanguera



Prof.^a Dr.^a AMANDA ALVES DOMINGOS MAIA
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção / Universidade Federal de São Carlos - Câmpus de Sorocaba



Prof.^a Dr.^a CRISTIANE MARGARETE DAIKUZONO
Departamento de Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos - Câmpus Sorocaba

Sorocaba, 19 de julho de 2019

*Este trabalho é dedicado a
João Lucas e Luciana Franciosi*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus e Nossa Senhora Aparecida, por ter iluminado o caminho durante toda minha jornada e me dado forças e sabedoria para atingir as metas e objetivos do estudo.

Agradeço ao meu filho João Lucas, por ter sido e por continuar sendo a minha maior fonte de inspiração e minha esposa Luciana, por me apoiar, dar suporte e compreender minhas ausências em momentos importantes de nossas vidas.

Ao professor Leandro Cardoso de Moraes, por me aceitar no programa, me auxiliar e orientar durante todo este trabalho, pelos ensinamentos e conhecimentos que carregarei por toda minha vida pessoal e profissional.

Ao professor Fábio Yamaji, pela orientação, amizade, companheirismo, confiança e oportunidade dada em realizar um período de estágio sanduíche na *Nagoya University*. Essa oportunidade possibilitou conhecer o assunto estudado e trazer o know-how para o nosso país.

Agradeço aos meus pais João e Mara que me ensinaram, que, sem "trabalho duro", não haverá vitória.

A minhas irmãs Anerise, Evelise, Lindsay e irmão Jesler, meus sobrinhos, meus tios, cunhados e cunhadas pelo companheirismo, auxílios, conversas e momentos de motivações.

Aos professores do laboratório de Física da Madeira da *Nagoya University*, em especial ao professor Hiroyuki Yamamoto e a professora Miyuki Matsuo pelo acolhimento e ensinamentos durante o período de estágio sanduíche.

Ao professor Tamio Ida da *Kinki University* pela visita técnica concedida e ensinamento sobre o processo de produção do biocoque, mesmo sendo um assunto tratado com sigilo devido a patente do material.

Aos integrantes do grupo de pesquisa Biomassa e Bioenergia (Ana Larissa, Ariane, Carol, Elias, Fran, Gabizinha, Gabizona, João, Ju, Letícia, Luciano, Marson, Natália, Roberto, Tatuí, Texugo e Walbert), além dos demais colegas de laboratório que não mencionei.

Aos professores Walbert Chrisostomo, e professoras Franciane de Pádua, Amanda Maia e Cristiane Daikuzono, por participarem da(s) banca(s) e colaborarem com as correções e sugestões propostas.

Aos colegas Luís Ricardo, Suján, Chelsea, Marie, Thiago e Débora que proporcionaram além da amizade, momentos divertidos e descontraídos, importantes para suprir a saudade e

esquecer dos momentos difíceis, por não estar presente com a família, durante o período de estágio sanduíche no Japão.

Aos colegas do IFSP Itapetininga pelo incentivo e companheirismo, principalmente ao professor Francisco, pelas diversas conversas, contribuições cobranças e motivações.

Aos colegas do IFSP Sorocaba pela concessão da oportunidade de continuação do doutorado.

À comunidade da UFSCar Sorocaba e ao Instituto de Ciência e Tecnologia da UNESP Sorocaba.

A CAPES, pelo pagamento de bolsa de estudo para realização do período de doutorado sanduíche no exterior (Japão).

*“Conhecimento não é aquilo que você sabe,
mas, o que você faz com aquilo que você sabe.”*

Aldous Huxley

RESUMO

BARROS, J. L. **Biocoque de eucalipto como fonte de energia renovável para uso siderúrgico**. 152 p. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais). Universidade Estadual Paulista UNESP - Instituto de Ciencia e Tecnologia de Sorocaba. 2019.

O Brasil se destaca na produção do ferro e aço, e principalmente na utilização de fontes renováveis como insumos energéticos para sua produção. O biocoque possui potencial para utilização de biomassas como insumos energéticos em alto fornos, em substituição aos tradicionais combustíveis fósseis, carvão e coque, porém, ainda é um material pouco conhecido cientificamente. O objetivo foi encontrar os parâmetros adequados para a produção, em escala laboratorial, do biocoque de casca e serragem da madeira de eucalipto. Também verificar suas principais características térmicas e físico-químicas, antes e após a produção do biocoque. Foi usado a casca e serragem de eucalipto para a produção do biocoque. Os materiais passaram por análises de umidade, análise imediata, análise elementar, poder calorífico, densidades, resistência mecânica, estabilidade dimensional, termogravimetria, microscopia MEV, espectroscopia FTIR e EDS, difratometria de raio-x e análises cinética. O biocoque para ambos os materiais foram prensados com força de 10 toneladas sob 180 °C de temperatura por 10 minutos, apresentando características físico-químicas adequadas para o uso. Os biocoques tiveram características físicas adequadas a necessidade de uso com alta resistência mecânica, com aproximadamente 10 MPa para ambos os materiais e durabilidade acima de 99 %. A densidade aparente (1.350 kg.m⁻³) foi aumentada aproximadamente cinco vezes comparado ao valor inicial para o material particulado. Os materiais apresentaram umidade em torno de 8 % e teor de cinzas de aproximadamente 1 %, valores que atendem o mercado e estão próximos ao carvão e coque. O poder calorífico superior e inferior do material foram de respectivamente 19 e 18 kJ.mol⁻¹. A termogravimetria mostrou que os materiais possuem boa estabilidade térmica, iniciando a decomposição na faixa de temperatura entre 250 e 300 °C. Os cálculos cinéticos mostraram que o fator pré-exponencial dos materiais tiveram valores exponenciais elevados sugerindo a alta complexidade do material durante a termoconversão. Os resultados de energia de ativação e energia livre de Gibbs corroboraram para com a interpretação dos demais resultados mostrando a alta demanda energética para a termoconversão do material, sugerindo uma alta resistência e estabilidade térmica, principalmente a temperaturas mais elevadas. O método de Friedman mostrou-se mais sensível ao processo sendo mais adequado ao estudo cinético das biomassas estudadas. Os parâmetros encontrados para a produção do biocoque atenderam aos requisitos do produto final. Concluiu-se que os materiais casca e serragem de eucalipto são materiais com potencial técnico viáveis para a produção do biocoque.

Palavras-chaves: Serragem, casca, energia de ativação, poder calorífico e reações cinéticas.

ABSTRACT

BARROS, J. L. **Eucalyptus biocoque as a source of renewable energy for steel industry use**. 152 p. Thesis (Doctorate in Environmental Sciences). São Paulo State University UNESP - Institute of Science and Technology of Sorocaba. 2019.

Brazil stands out in the production of iron and steel and especially in the use of renewable sources as energy inputs for its production. Biocoque has the potential to use biomass as energy inputs in blast furnaces. It is used to replace traditional fossil fuels (coal and coke) but it is still a relatively unknown material. The objective was to find suitable parameters for the laboratory-scale production of biocoque from bark and sawdust of eucalyptus wood. Also to verify its thermal and physicochemical characteristics, before and after the production of the biocoque. The bark and sawdust of eucalyptus was used for the production of the biocoque. The materials were subject to moisture content, proximate analysis, ultimate analysis, heating value, densities, mechanical resistance, dimensional stability, thermogravimetry, SEM microscopy, FTIR and EDS spectroscopy, X-ray diffractometry and kinetic analysis. The process of the biocoque production were under a load of 10 tons; 180 °C of temperature and kept pressing for 10 minutes. The biocoques had physical characteristics considered high mechanical resistance (10 MPa) for both materials and durability above 99%. The apparent density (1350 kg.m⁻³) increased approximately five times compared to raw material. The moisture content (8%) and ash content (1%) were considered suitable to the market. The higher and lower heating value of the material were respectively 19 and 18 kJ.mol⁻¹. Thermogravimetry showed that the materials had good thermal stability, initiating the decomposition in the temperature range between 250 and 300 °C. The kinetic calculations showed that the pre-exponential factor had high exponential values suggesting the high complexity of the material during the thermo-conversion. The results of Gibbs energy and free energy showed the high energy demand for thermo-conversion of the material. The Friedman method was more sensitive to the process, being more suitable for the kinetic behavior of the studied biomasses. The results suggested a high resistance and thermal stability of the biocoque. The parameters for biocoque production have met the requirements of the final product. It was concluded that the eucalyptus bark and sawdust materials are materials with technical potential for the production of biocoque.

Keywords: Sawdust, bark, activation energy, heating value and kinetic reactions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo de carbono das biomassas.	29
Figura 2 - Área de árvores plantadas (milhões de hectares).....	32
Figura 3 - Produtividade e rotação média no Brasil versus outros importantes produtores mundiais.....	33
Figura 4 – Esquema de funcionamento e matérias-primas utilizadas no alto forno.....	39
Figura 5 - Diagrama de transformação de fases e sistema de equilíbrio da liga ferro e carbono.	40
Figura 6 – Biocoque de biomassas sólidas	42
Figura 7 – Resistência mecânica e nível de carbonização dos materiais.....	43
Figura 8 - Biocoque de serragem feito sob temperatura de 180 °C.....	70
Figura 9 - Biocoque de casca, imagem do interior totalmente convertido pela processamento de fabricação.....	71
Figura 10 - Espectros de FTIR da casca e do biocoque de casca, na faixa de 4000 a 400 cm ⁻¹	77
Figura 11 - Espectros de FTIR da serragem e do biocoque de serragem, na faixa de 4000 a 400 cm ⁻¹	77
Figura 12 - Espectros obtidos nas análises de difratometria de raio-x.	79
Figura 13 - Microscopia do biocoque de casca. (a) região nuclear com aumento de 100 x. (b) região nuclear com aumento de 400 x. (c) região nuclear com aumento de 800 x. (d) região da superfície com aumento de 150 x.	80
Figura 14 - Microscopia do biocoque de serragem. (a) região nuclear com aumento de 100 x. (b) região nuclear com aumento de 400 x. (c) região nuclear com aumento de 800 x. (d) região da superfície com aumento de 150 x.	81
Figura 15 - Curvas TG e DTG da casca e biocoque da casca, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera oxidante de ar sintético com vazão de 20 mL.min ⁻¹	83
Figura 16 - Curvas TG e DTG da serragem e biocoque da serragem, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera oxidante de ar sintético com vazão de 20 mL.min ⁻¹	83

Figura 17 - Curva TG da casca e do biocoque da casca em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera inerte de nitrogênio (dir.) com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	85
Figura 18 - Curva TG da serragem e do biocoque de serragem em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera inerte de nitrogênio (dir.) com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	86
Figura 19 - Curvas da termoconversão dos materiais, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera oxidante de ar sintético com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	88
Figura 20 - Curvas da termoconversão dos materiais, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	89
Figura 21 - Curvas de energia de ativação versus razão de termoconversão para atmosfera oxidante.	90
Figura 22 - Curvas de energia de ativação versus razão de termoconversão em atmosfera inerte.	91
Figura 23 - Curva tensão versus deformação dos biocoques de casca e serragem.	96
Figura 24 – Curvas termogravimétricas da casca, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera oxidante de ar sintético, com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	115
Figura 25 – Curvas termogravimétricas do biocoque da casca de eucalipto, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera oxidante de ar sintético, com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	115
Figura 26 – Curvas termogravimétricas da serragem, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera oxidante de ar sintético, com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	116
Figura 27 - Curvas termogravimétricas do biocoque da serragem, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera oxidante de ar sintético, com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	116
Figura 28 – Curvas termogravimétricas da casca, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	117

Figura 29 – Curvas termogravimétricas do biocoque da casca de eucalipto, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	117
Figura 30 – Curvas termogravimétricas da serragem, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	118
Figura 31 – Curvas termogravimétricas do biocoque da serragem, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção mundial de aço bruto	37
Tabela 2 - Resultados preliminares da formação e densidade dos biocoques	69
Tabela 3 - Teor de umidade e análises imediatas	72
Tabela 4 - Análise Elementar	74
Tabela 5 - Poder calorífico dos materiais	82
Tabela 6 - Densidade dos materiais antes e após o processo de produção do biocoque.	93
Tabela 7 - Estabilidade dimensional dos biocoques.....	94
Tabela 8 - Resistência mecânica e durabilidade dos biocoques.	95
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Casca, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	119
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Casca, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	120
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Casca, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	121
Tabela 12 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Biocoque de Casca, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.....	122
Tabela 13- Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Biocoque de Casca, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.....	123
Tabela 14- Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Biocoque de Casca, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	124
Tabela 15- Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Serragem, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	125
Tabela 16- Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Serragem, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	126
Tabela 17 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Serragem, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	127
Tabela 18 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Biocoque de Serragem, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	128
Tabela 19 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Biocoque de Serragem, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	129

Tabela 20 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Biocoque de Serragem, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	130
Tabela 21 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Casca, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	131
Tabela 22 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Casca, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	131
Tabela 23 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Casca, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	132
Tabela 24 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Biocoque de Casca, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	132
Tabela 25 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Biocoque de Casca, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	133
Tabela 26 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Biocoque de Casca, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	133
Tabela 27 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Serragem, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	134
Tabela 28 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Serragem, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	134
Tabela 29 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Serragem, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	135
Tabela 30 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Biocoque de Serragem, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	135
Tabela 31 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Biocoque de Serragem, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	136
Tabela 32 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Biocoque de Serragem, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	136

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Fontes de biomassas energéticas utilizadas na matriz elétrica brasileira no ano de 2019.	31
Quadro 2 - Consumo de madeira para fins industriais.	34
Quadro 3 - Características das principais tecnologias de pirolisação de biomassas.	35
Quadro 4 - Consumo de matérias-primas e insumos de fontes externas na indústrias siderúrgicas.	38
Quadro 5 - Etapas do estudo e locais de procedimento e análises.	45
Quadro 6 – Tratamentos utilizados para obtenção de curvas e cálculos termoquímicos e cinéticos.	59
Quadro 7 - Elementos químicos identificados pela espectroscopia de energia dispersiva durante a aquisição de imagens no MEV/EDS para os biocoques.	75
Quadro 8 - Principais atribuições das bandas espectrais de FTIR para os componentes orgânicos.	76

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

α	= Grau de conversão
β	= Razão de aquecimento
π	= Constante adimensional
ΔG°	= Energia Livre de Gibbs
ΔH°	= Entalpia
ΔS°	= Entropia
ρ_a	= Densidade aparente
ρ_e	= Densidade energética
ρ_g	= Densidade a granel
σ_d	= Durabilidade
σ_e	= Resistência à tração por compressão diametral
%	= Porcentagem
ϕ	= Diâmetro
θ	= Teta
°	= Graus
°C	= Graus Celsius
°C.min ⁻¹	= Graus Celsius por minuto
°K	= Graus Kelvin
a	= grau de conversão
A	= Fator pré-exponencial
ASTM	= American Society for Testing and Materials
BC	= Biocoque
C	= Carbono
CF	= Carbono fixo
cm	= centímetro
cm ³	= centímetro cúbico
CO	= Monóxido de carbono

CO ₂	= Dióxido de carbono
CHNS-O	= Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio
Cz	= Cinzas
$d\alpha$	= Derivada do grau de conversão
ddp	= Diferencial de potencial
dt	= Derivada do tempo
dT	= Derivada da temperatura
DIN	= Deutsches Institut für Normung
DTG	= Diferencial termogravimétrica
E _a	= Energia de ativação
EDS	= Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X
F	= Força
f(x)	= Função de x
F _{dm}	= Friedman
FTIR	= Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier
g	= Grama
g(x)	= Função de x
g.cm ⁻³	= Grama por centímetro cúbico
GPa	= Giga Pascal
H	= Hidrogênio
H ₂ O	= Água
J	= Joule
J.K ⁻¹	= Joule por Kelvin
J.s	= Joule por segundo
J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	= Joule por Kelvin por mol
k	= Constante dos gases
K	= Graus Kelvin
kg	= Quilograma
kJ	= Quilojoule
kV	= Quilovolts
l	= Comprimento

IPT	= Instituto de Pesquisas Tecnológicas
ln	= Logaritmo natural
kb	= Constante de Boltzmann
kp	= Constante de Planck
kg	= Kilograma
kN	= Kilo Newton
KAS	= Kassinger-Akahira-Sunoe
LBB	= Laboratório de Biomassa e Bioenergia
LCL	= Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes
M	= Mega
ma	= Massa após aquecimento
M1	= Método 1 (ar sintético e OFW)
M2	= Método 2 (ar sintético e KAS)
M3	= Método 3 (ar sintético e Fdm)
M4	= Método 4 (nitrogênio e OFW)
M5	= Método 5 (nitrogênio e KAS)
M6	= Método 6 (nitrogênio e Fdm)
mA	= Miliampéres
MEV	= Microscopia eletrônica de varredura
mf	= Massa final
mi	= Massa inicial
mr	= Massa do recipiente
m _{ra}	= Massa do recipiente e amostra
mL	= mililitro
mL.min ⁻¹	= mililitro por minuto
mol	= massa molar
MV	= Material volátil
MPa	= Mega Pascal
mm	= milímetro
mm.min ⁻¹	= milímetro por minuto
min	= minuto

MJ.kg-1	= Megajoule por quilo
MJ.m-3	= Megajoule por metro cúbico
N	= Nitrogênio (elemento químico)
N ₂	= Gás Nitrogênio
NO _x	= Dióxido de Nitrogênio
O	= Oxigênio
O ₂	= Molécula de Oxigênio
OFW	= Ozawa-Flinn-Wall
PCS	= Poder calorífico superior
PCI	= Poder calorífico inferior
PCS _u	= Poder calorífico superior útil
PCI _u	= Poder calorífico inferior útil
rpm	= Rotação por minuto
R	= Constante dos gases
S	= Enxofre
s-1	= Por segundo
SO ₂	= Dióxido de Enxofre
SO ₃	= Trióxido de Enxofre
SO _x	= Dióxido de Enxofre
T	= Temperatura
TEP	= Toneladas Equivalente de Petróleo
T _m	= Temperatura de pico máximo da DTG
TG	= Termogravimétrica
TGA	= Análise termogravimétrica
u	= Umidade residual
U	= Umidade parcial
U _t	= Umidade Total
UFSCar	= Universidade Federal de São Carlos
UNESP	= Universidade Estadual Paulista
V	= Volume
XRD	= Difractometria de raio-x

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	Objetivo geral.....	27
1.2	Objetivos específicos.....	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	Biomassa	29
2.2	Resíduos.....	30
2.3	Eucalipto.....	32
2.4	Pirólise	34
2.5	Carvão Vegetal.....	35
2.6	Indústrias siderúrgicas.....	36
2.7	Coque	39
2.8	Biocoque	41
3	METODOLOGIA.....	45
3.1	Material	46
3.2	Preparação das amostras	46
3.3	Ensaio preliminares para definição dos parâmetros do biocoque.....	46
3.4	Produção dos biocoques	47
3.5	Umidade.....	48
3.6	Análise Imediata	49
3.6.1	Teor de Matérias Voláteis.....	50
3.6.2	Teor de Cinzas	51
3.6.3	Teor de Carbono Fixo	51
3.7	Análise elementar	52
3.7.1	Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio	52
3.7.2	Enxofre	53
3.7.3	Oxigênio	53
3.8	Microscopia eletrônica de varredura com analisador de espectroscopia de energia dispersiva de raio-X.	54
3.9	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	54
3.10	Difratometria de raio-x (XRD).....	54

3.11	Poder calorífico	55
3.11.1	Poder calorífico Superior	55
3.11.2	Poder calorífico inferior	56
3.11.3	Poder calorífico útil.....	57
3.12	Termogravimetria	58
3.12.1	Análise termogravimétrica (TGA)	58
3.12.2	Diferencial Termogravimétrica (DTG).....	58
3.13	Cinética termoquímica	58
3.13.1	Parâmetros para obtenção dos dados cinéticos	59
3.13.2	Curvas de termoconversão	59
3.13.3	Energia de ativação	60
3.13.4	Energia livre de Gibbs.....	62
3.13.5	Entalpia	62
3.13.6	Entropia.....	63
3.13.7	Fator pré-exponencial	63
3.14	Estabilidade dimensional.....	64
3.15	Densidades	64
3.15.1	Densidade a granel	65
3.15.2	Densidade aparente	66
3.15.3	Densidade energética	66
3.16	Resistência Mecânica	67
3.16.1	Resistência estática	67
3.16.2	Resistência dinâmica.....	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	69
4.1	Resultados dos Ensaiois preliminares	69
4.2	Teor de umidade e análise imediata.	72
4.3	Análise elementar	74
4.4	Espectrofotometria.....	75
4.4.1	Espectrofotometria de energia dispersiva por raio-x (EDS).....	75
4.4.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	76
4.5	Difração de raio-x (XRD)	78
4.6	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	79
4.7	Poder calorífico	81

4.8	Termogravimetria	82
4.9	Cinética termoquímica	87
4.9.1	Parâmetros para obtenção dos dados cinéticos	87
4.9.2	Energia de ativação	89
4.10	Densidades	92
4.11	Estabilidade dimensional	94
4.12	Resistência Mecânica.....	95
5	CONCLUSÃO.....	97
6	SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....	99
7	REFERÊNCIAS.....	101
	APÊNDICE A – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	115
	APÊNDICE B – PARÂMETROS CINÉTICOS.....	119

1 INTRODUÇÃO

O Brasil está dentre os maiores produtores mundiais do aço. O aço está presente em diversos setores e segmentos industriais, sendo um dos principais materiais responsáveis pelo desenvolvimento industrial de um país. Além disso, o país mostra-se em constante crescimento no setor siderúrgico e metalmeccânico. (AMANN; FERRAZ, 2004; IAB, 2019a; MILANEZ *et al.*, 2008).

O aço é obtido pelo processamento do minério de ferro, encontrado na natureza, em conjunto com outros elementos. A siderurgia é a principal responsável pela separação do ferro de outros elementos para a produção do aço. Nesse processo, o minério de ferro é inserido nos alto-fornos juntamente com um material combustível, rico em carbono, que além de fornecer energia térmica para manter o forno em altas temperaturas, contribui para com o processo oxidativo de redução do minério de ferro (RIZZO, 2016).

O combustível usado nos fornos pode ser o carvão mineral, que após um processo de beneficiamento do material passa a ser conhecido por coque. Outro material bastante comum usado nos altos-fornos é o petrocoque, resíduo sólido com alto teor de carbono oriundo do processo de destilamento do petróleo. Ambos materiais são considerados fontes de energia fóssil, ou seja, não renovável (RIZZO, 2016).

A problemática a ser solucionada é a mitigação dos impactos ambientais que estes combustíveis fósseis causam durante a queima, com a liberação de gases de efeito estufa e nocivos a saúde. Uma das alternativas é a utilização de combustíveis menos agressivos ambientalmente, como por exemplo as biomassas (BARROS, J. L., 2014).

O Brasil se destaca na produção sustentável do aço, principalmente pelo uso de carvão vegetal em substituição aos combustíveis fósseis usados nas siderurgias tradicionais. Algumas empresas do país, possuem fornos siderúrgicos que trabalham exclusivamente com carvão vegetal (IAB, 2019a, 2019b; NEVES *et al.*, 2011; UHLIG; GOLDEMBERG; COELHO, 2008). Esse fato deve se ao grande potencial e baixo custo de produção de carvão vegetal, principalmente com a utilização da biomassa e madeira de eucalipto (NEVES *et al.*, 2011; UHLIG; GOLDEMBERG; COELHO, 2008).

No Japão, um novo material biocombustível foi desenvolvido e patentado por pesquisadores da Universidade de Kinki, em Osaka, com a finalidade de substituir o tradicional coque siderúrgico utilizado nos alto-fornos. (IDA, 2007). Esse material possui as principais

características necessárias para o processo de oxirredução do minério de ferro (IDA, 2007; MANSOR *et al.*, 2018).

Esse material, conhecido por biocoque, promete gerar um ganho significativo no processo de produção do aço, ou mais especificamente do ferro-gusa, pois além de reduzir o custo na produção, contribui para com diversos aspectos ambientais (IDA, 2007; MANSOR *et al.*, 2018; MIZUNO *et al.*, 2016; MIZUNO; IDA; FUCHIHATA, 2011).

O biocoque pode ser produzido a partir qualquer biomassa sólida, inclusive resíduos. Possui a vantagem de ser produzido de forma rápida quando comparado ao coque e também ao carvão vegetal. Possui também diversas características físicas que possibilitam o uso sem a necessidade de grandes modificações no processo e nos alto-fornos (MANSOR *et al.*, 2018). Além disso o biocoque pode ser utilizado em outras aplicações energéticas, em caldeiras e termoelétricas (MANSOR *et al.*, 2018).

Além de grande produtor de aço o Brasil se sobressai por possuir uma das maiores florestas plantadas do mundo. Dentre as árvores plantadas com o intuito de obtenção de produtos florestais estão o eucalipto. O eucalipto é uma árvore que foi introduzida no Brasil no início do século XX, e teve ótima adaptação em quase todas as regiões do país. Essa árvore é economicamente importante ao país, e seus principais produtos são destinados a produção de celulose, papel e carvão vegetal, tanto no mercado interno como para exportação (IBA, 2017).

Nesse contexto, é possível aliar a necessidade do combustível necessário para a produção do aço com a grande disponibilidade de matéria prima renovável encontrada em nosso território (eucalipto), com a inserção do biocoque produzido com fontes de biomassa. Atualmente, existem poucas informações disponível sobre o biocoque por ser um produto relativamente novo, além de ser protegido por patente.

O desenvolvimento de novos produtos e o domínio sobre o processo de manufatura de novas tecnologias, são de grande importância para o desenvolvimento industrial e econômico do país. Com isso, este trabalho propõe se a apresentar o conhecimento e a tecnologia necessária para a produção do biocoque, utilizando o eucalipto, uma das biomassas sólidas de maior abundância e com maior potencial de uso energético do país.

1.1 Objetivo geral

O objetivo geral do trabalho foi encontrar os parâmetros adequados para a produção, em escala laboratorial, do biocoque de casca e serragem da madeira de eucalipto, e verificar suas principais características térmicas e físico-químicas, antes e após a produção do biocoque, a fim de confrontar as mudanças de propriedades dos materiais em estudo.

1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

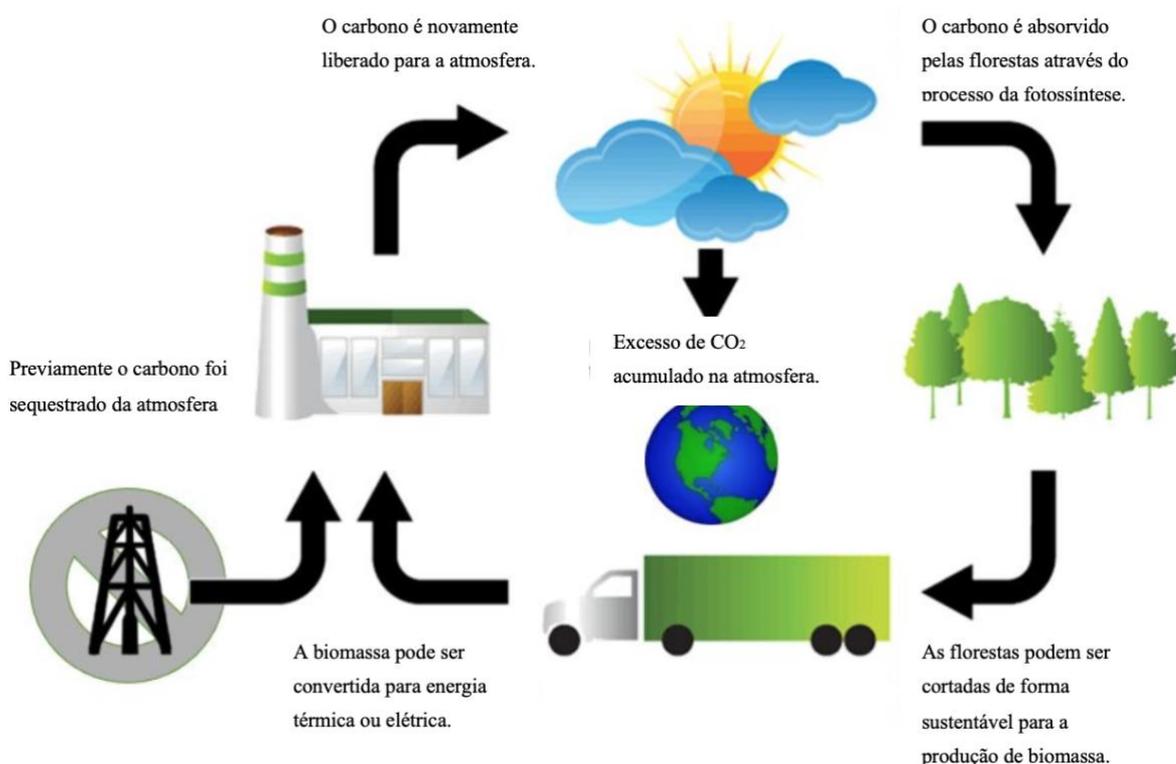
- a) Produzir, em escala laboratorial, os biocoques de casca e madeira de eucalipto;
- b) Realizar a caracterização físico-química dos materiais particulados e compactados;
- c) Analisar o comportamento térmico dos materiais, com o uso da curva gerada na análise termogravimétrica;
- d) Determinar os parâmetros cinéticos de reação química durante o processo de conversão dos materiais, utilizando modelos matemáticos integrais e diferenciais, com diferentes razões de aquecimento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomassa

A biomassa é composta por basicamente matéria orgânica, seja de origem animal, ou vegetal e pode ser utilizada como fonte de energia. É considerada uma fonte de energia promissora, na matriz energética e elétrica, pois, além de ser renovável, possui características que anulam o efeito de emissão de carbono, exemplificado na Figura 1 (PANG, 2019; ZHAO, X. *et al.*, 2017).

Figura 1 - Ciclo de carbono das biomassas.



Fonte: Adaptado de (ENVIVA, 2019)

Estima-se que a produção anual de biomassa é de aproximadamente 146 bilhões de toneladas ao ano, e que a geração de resíduos fica em torno de 10%, considerando as etapas de corte e processamento da biomassa, tanto no setor florestal como no setor de agricultura (EIA, 2017, 2019). Portanto, aproximadamente 3,1 toneladas equivalente de petróleo (TEP) poderiam

ser gerado se todo esse resíduo fosse aproveitado na geração de energia. Esses dados são equivalentes a 200 vezes o consumo mundial de energia durante o ano de 2015 (EIA, 2017).

O processamento da biomassa em escala industrial ainda é pouco explorada, restringindo-se normalmente para a produção de energia térmica (calor) (ERICSSON; WERNER, 2016). A aplicação da utilização da biomassa em outros segmentos é dificultada pela alta complexidade da estrutura física e química do material, além dos altos custos e a baixa eficiência na conversão (ZHAO, X. *et al.*, 2017).

Estes aspectos citados necessitam ser solucionados, pois, mesmo com a grande quantidade de estudos realizados por pesquisadores e centros de pesquisas de diversos países, ainda há bastante pontos sobre a biomassa a serem compreendidos, desenvolvidos e melhorados (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007; ENNAERT *et al.*, 2016; KLASS, 1998).

É importante que se faça mudanças nas políticas de incentivo à utilização de biomassas e fontes renováveis, principalmente às biomassas florestais (ROSSATO, FABRÍCIA GLADYS FERNANDES DA SILVA, 2019). Essas mudanças criará oportunidades na diversificação do mercado e equalizará a matriz energética do país com o uso da madeira e dos resíduos florestais como fonte de energia renovável (BUENO, 2010; IBA, 2017).

O setor florestal brasileiro é líder mundial na produção de madeiras, e tem como principal desafio intensificar a produção de madeiras para atender a demanda energética e demais setores (IBA, 2018).

2.2 Resíduos

As florestas plantadas (reflorestamento) geram uma quantidade significativa de resíduos. Esses resíduos são gerados desde a queda natural de folhas e galhos secos, na manutenção do plantio, nos cortes e desbastes, seguindo até o processamento e uso final da madeira (IPEF, 2008; VITAL, M. H. F., 2007).

De acordo com o Instituto de Pesquisas Florestais (2008) os resíduos florestais podem ser classificados como:

- Folhas;
- Galhos;
- Cascas;

- Sobras de madeira;
- Tocos;
- Raízes;
- Serapilheira.

Considerando os resíduos florestais citados, para a colheita de árvores de eucalipto com sete anos de idade, aproximadamente 83 toneladas de resíduo são geradas por hectare durante o período. Este resultado é equivalente a 63 % da produção de lenho (IPEF, 2008).

Em 2016, o setor florestal gerou 47,8 milhões de toneladas de resíduos sólidos no país, sendo 70 % gerados pelas atividades florestais e 30 % gerados nas atividades industriais. Na atividade florestal, 99,7% dos resíduos sólidos (cascas, galhos e folhas) foram mantidos no campo para proteção e fertilização do solo.

O resíduo da biomassa florestal pode ser usado para a produção de energética, sendo utilizado para a queima ou para a produção de biocombustíveis, como por exemplo, cavacos, péletes e briquetes. As indústrias, normalmente aproveitam um percentual do resíduo gerado, para a geração de energia (EMBRAPA, 2019; IBA, 2018; VITAL, M. H. F., 2007).

Em 2019 estava em operação mais de quinhentas usinas de biomassa no país, representando aproximadamente 9 % de toda a matriz elétrica nacional. Destas, quarenta usinas trabalham exclusivamente com resíduos sólidos urbanos e animais, conforme mostrado no Quadro 1.

Quadro 1 - Fontes de biomassas energéticas utilizadas na matriz elétrica brasileira no ano de 2019.

Fontes utilizadas no Brasil - Fase: Operação				
Fonte Nível 1	Quantidade	Potência Outorgada(kW)	Potência Fiscalizada(kW)	%
Floresta	101	3.197.265	3.189.350	21,47
Resíduos sólidos urbanos	24	162.997	159.917	1,09
Resíduos animais	14	4.481	4.481	0,03
Biocombustíveis líquidos	3	4.670	4.670	0,03
Agroindustriais	423	11.524.628	11.497.786	77,38
Total	565	14.894.041	14.856.204	100

Fonte: (ANEEL, 2019)

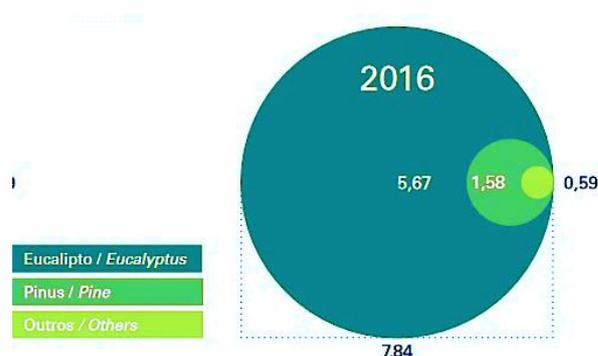
As informações apresentadas mostram que, apesar de ser expressiva a quantidade de resíduos gerados nas atividades florestais, elas tem pouca participação na matriz elétrica, principalmente quando comparadas a Geração por Florestas.

2.3 Eucalipto

O setor de reflorestamento brasileiro é responsável por aproximadamente 91% de toda a madeira produzida, principalmente para fins industriais e energéticos. A área florestal, principalmente no setor de reflorestamento, é visto como grande potencial na contribuição para uma economia verde e sustentável (BRASIL, 2018a; IBA, 2017).

Em 2016, o Brasil possuía um total 7,84 milhões de hectares de árvores plantadas, conforme mostrados na Figura 2. Desse total, a plantação de eucalipto ocupava 5,7 milhões de hectares, principalmente, em Minas Gerais, em São Paulo e no Mato Grosso do Sul, com percentuais de 24, 17 e 15 %, respectivamente. Os plantios de pinus são localizado principalmente nos estados do Paraná e Santa Catarina, responsáveis por aproximadamente 75 % de toda produção dessas madeiras. (IBA, 2017).

Figura 2 - Área de árvores plantadas (milhões de hectares).

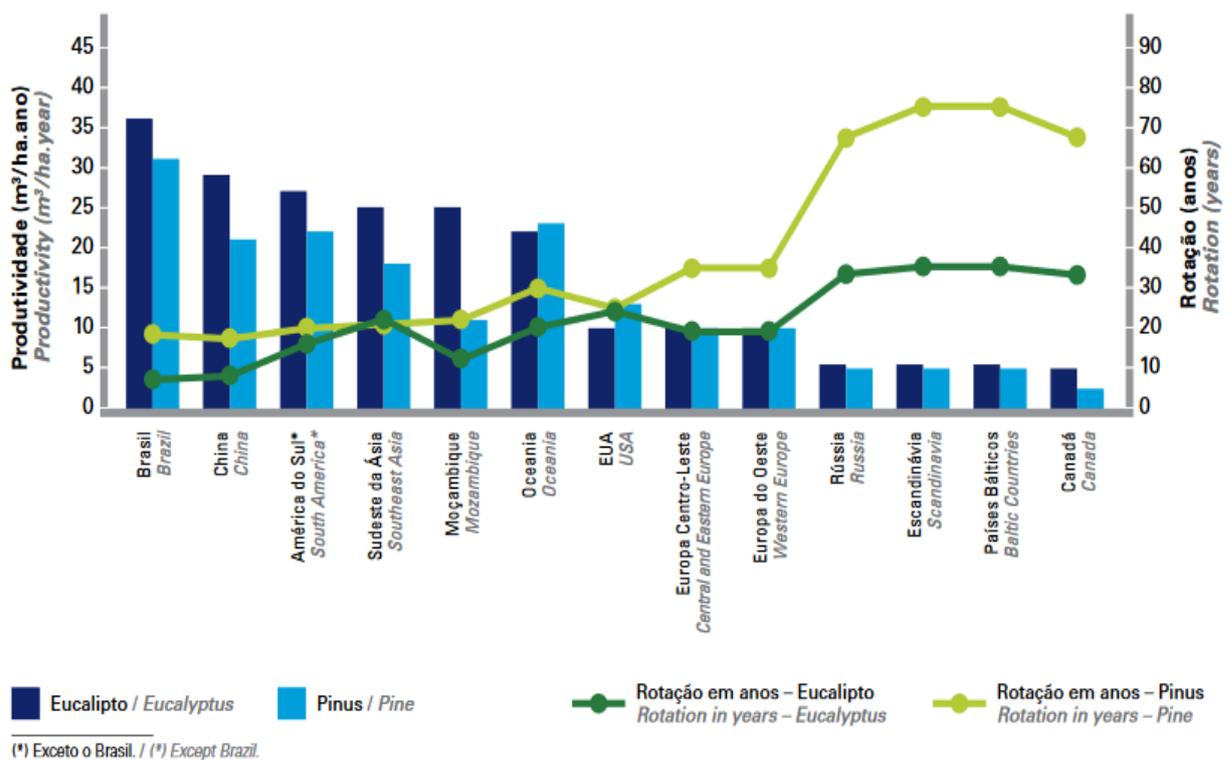


Fonte: (IBA, 2017)

As empresas ligadas ao setor de celulose são responsáveis por aproximadamente 34 % de toda a produção de florestas plantadas no país. Em seguida, com 29 % da produção, estão responsáveis os pequenos, médios e produtores independentes. Enquanto que na terceira posição, está relacionado ao setor de produção de carvão, principalmente para o uso siderúrgico, com aproximadamente 14 % (BRASIL, 2018a; FISCHER; ZYLBERSZTAJN, 2012).

A indústria florestal brasileira se destaca entre as mais importantes do mundo pela alta produtividade em suas áreas plantadas, tendo as maiores, e melhores, eficiência em produção de madeira por unidade de área, e o menor tempo de colheita após o plantio (Figura 3). Esses fatores deixaram o Brasil em primeira posição no ranking de produtividade e rotação média, com 35,7 e 30,5 m³.ha⁻¹ por ano, para as árvores de eucalipto e pinus respectivamente (EMBRAPA, 2018; IBA, 2017).

Figura 3 - Produtividade e rotação média no Brasil versus outros importantes produtores mundiais.



Fonte: (IBA, 2017)

Grande parte do eucalipto, oriundo das florestas brasileiras, são utilizados para a geração de energia como lenha ou passam pelo processo de termo conversão química (pirólise) transformado os em carvão. O Quadro 2 mostra o consumo da madeira para uso industrial, evidenciando a importância e o potencial de utilização desse recurso nas industriais.

Quadro 2 - Consumo de madeira para fins industriais.

Segmento / Segment	Milhões (m ³) / Million (m ³)			
	Eucalipto / Eucalyptus	Pinus / Pine	Outras / Others	Total
Celulose e papel / Pulp and paper	70,74	9,25	0,09	80,07
Painéis reconstituídos / Panels	5,93	6,70	0,37	12,99
Indústria madeireira / Lumber	5,86	27,37	0,35	33,58
Carvão / Charcoal	21,46	-	-	21,46
Lenha industrial / Industrial firewood	46,94	3,72	4,31	54,98
Madeira tratada / Treated wood	1,46	-	-	1,46
Outros / Others	1,57	0,15	-	1,71
Total	153,96	47,19	5,12	206,25

Fonte: (PÖYRY, 2016)

2.4 Pirólise

A biomassa é um combustível bastante versátil podendo ser transformada em combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos, dependendo da utilização final, atendendo a diversos setores com energia limpa (CHEN, W.-H.; PENG; BI, 2015). Essas transformações podem ser classificadas como transformação bioquímica e transformação termoquímica (PRADHAN; MAHAJANI; ARORA, 2018).

Pelo processo de termoconversão a biomassa pode ser pirolisada, com a decomposição da matéria orgânica em temperaturas entre 300 e 900 °C, mantendo-se o ambiente controlado (atmosfera inerte) com pouca, ou isenta, da presença de oxigênio (CHEN, W.-H.; PENG; BI, 2015; PRADHAN; MAHAJANI; ARORA, 2018).

Durante a decomposição térmica da biomassa, ocorre diferentes reações químicas, na madeira, principalmente relacionada a seus principais componentes: hemicelulose, celulose e lignina em diferentes estágios e/ou faixas de temperatura (MA *et al.*, 2015; PRADHAN; MAHAJANI; ARORA, 2018; XU, Yiliang; CHEN, B., 2013).

As etapas de pirólise podem ser divididas em três estágios, sendo o primeiro estágio considerado a secagem do material, o segundo estágio é onde ocorre as reações primárias (desidrogenação, despolimerização e fragmentação dos principais componentes) e o terceiro onde ocorre as reações secundárias e conseqüentemente a pirolisação da biomassa. Essas etapas,

principalmente as duas últimas, geralmente se sobrepõe devido a complexidade da estrutura química dos materiais lignocelulósicos (KAN; STREZOV; EVANS, 2016; SHARMA, A.; PAREEK; ZHANG, D., 2015).

As principais aplicações dos processos pirolíticos, tempos, temperatura e razões de aquecimento são mostrados no Quadro 3

Quadro 3 - Características das principais tecnologias de pirólise das biomassas.

Tecnologia	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura máxima	Produto principal
Carbonização	Horas – dias	Muito pequena	400	Carvão
Convencional	5-30 min	Pequena	600	Gás e líquido
Rápida	0,5-5 s	Intermediária	650	Gás e líquido
<i>Flash</i>	< 1 s	Alta	< 650	Gás e líquido
Ultrarrápida	< 0,5 s	Muito alta	1 000	Gás e líquido
A vácuo	2-30 s	Intermediária	400	Gás e líquido

Fonte: (LORA; DANIEL MARTÍNEZ; HENRIQUE ROCHA, 2012).

As principais empresas responsáveis pelo consumo da madeira pirolisada (carvão vegetal) no Brasil são as indústrias siderúrgicas brasileiras, e o estado de Minas Gerais, por ter grande concentração de empresas do setor, também se destaca no consumo dessa fonte (IAB, 2019a).

2.5 Carvão Vegetal

O carvão vegetal é obtido a partir do processo de aquecimento da madeira em ambiente com temperatura e atmosfera controlada, semelhante ao processo de pirólise (SANTOS, S. De F. De O. M.; HATAKEYAMA, 2012). De acordo com o mesmo autor, esse processo ocorre em quatro etapas, sendo:

- Secagem (até 110 °C);
- Torrefação (até 250 °C);
- Carbonização (até 350 °C);
- Fixação do carbono (acima de 350 °C).

O Brasil, além de grande produtor é um grande consumidor de madeiras oriundas de florestas plantadas. Uma das utilizações dessa madeira é como fonte energética da madeira pirolisada, pois existem mais de 120 indústrias que consomem carvão vegetal, como insumo, nos alto fornos durante o processo de produção de ferro e ligas de aço (IBA, 2017).

O carvão, vegetal ou mineral é imprescindível no processo siderúrgico, por agregar o carbono no ferro e por gerar a temperatura suficiente para a fusão dos minerais (OLIVEIRA, M., 2011).

O carvão para uso metalúrgico deve ter alta densidade e alta resistência mecânica (durabilidade), além de possuir baixos teores de matérias voláteis, cinzas e alta concentração de carbono fixo (Brito e Barrichello, 1981 apud CEMIN, 2010).

O carvão também é bastante utilizado nas residências, em empresas de outros segmentos e no setor agropecuário, para a geração de energia e outros fins (AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2001; BRITO, J. O., 2007).

Um dos principais problemas do carvão vegetal brasileiro está no processo de fabricação rudimentar e que muitas vezes expõe os trabalhadores a diversos riscos, além de contribuir negativamente para com o meio ambiente. Além disso a falta de controle e padronização muitas vezes não garante a qualidade necessária para uso em algumas aplicações específicas (PICANCIO *et al.*, 2018; RODRIGUES, T. I., 2016).

2.6 Indústrias siderúrgicas

A produção mundial do aço bruto, no ano de 2017, foi de 1,674 bilhão de toneladas. No mesmo ano o Brasil produziu 34,4 milhões de toneladas, ocupando o nono lugar dos países com maior produção de aço bruto do mundo, conforme mostrado na Tabela 1(IAB, 2019a).

As indústrias siderúrgicas no Brasil são representada por catorze empresas do setor privado, que operam 29 usinas distribuídas em dez estados brasileiros. Com essas usinas implantadas e operantes, o país encontra-se atualmente com capacidade de produção instalada, na ordem de 50,4 milhões de toneladas ao ano (IAB, 2019a).

As indústrias do setor siderúrgico desempenham um papel sócio econômico muito importante no cenário nacional e global, pois movimentam a cadeia produtiva ligada ao setor metalmeccânico e metalúrgico, além de outros segmentos importantes para o desenvolvimento

do país como por exemplo as indústrias automobilística, de construção civil e de bens capitais (BRASIL, 2018b; PICANCIO *et al.*, 2018).

Tabela 1 - Produção mundial de aço bruto

WORLD CRUDE STEEL PRODUCTION				Unid./Unit: 10 ⁶ t		
PAÍSES / COUNTRIES	2013	2014	2015	2016	2017 (*)	2017 (%)
China / <i>China</i>	822,0	822,8	798,8	786,9	831,7	49,7
Japão / <i>Japan</i>	110,6	110,7	105,1	104,8	104,7	6,3
Índia / <i>India</i>	81,3	87,3	89,0	95,5	101,4	6,1
EUA / <i>USA</i>	86,9	88,2	78,8	78,5	81,6	4,9
Rússia / <i>Russia</i>	69,0	71,5	70,9	70,5	71,3	4,3
Coréia do Sul / <i>Republic of Korea</i>	66,1	71,5	69,7	68,6	71,0	4,2
República Federal da Alemanha / <i>F.R. Germany</i>	42,6	42,9	42,7	42,1	43,3	2,6
Turquia / <i>Turkey</i>	34,7	34,0	31,5	33,2	37,5	2,2
Brasil / <i>Brazil</i>	34,2	33,9	33,3	31,3	34,4	2,1
Itália / <i>Italy</i>	24,1	23,7	22,0	23,4	24,1	1,4
Ucrânia / <i>Ukraine</i>	32,8	27,2	23,0	24,2	22,7	1,4
Formosa / <i>Taiwan</i>	22,3	23,1	21,4	21,8	22,4	1,3
Irã / <i>Iran</i>	15,4	16,3	16,1	17,9	21,2	1,3
México / <i>Mexico</i>	18,2	19,0	18,2	18,8	19,9	1,2
França / <i>France</i>	15,7	16,1	15,0	14,4	15,5	0,9
Espanha / <i>Spain</i>	14,3	14,3	14,8	13,6	14,5	0,9
Canadá / <i>Canada</i>	12,4	12,7	12,5	12,6	13,6	0,8
Vietnã / <i>Viet Nam</i>	5,5	5,8	5,6	5,2	11,5	0,7
Polônia / <i>Poland</i>	8,0	8,6	9,2	9,0	9,0	0,5
Áustria / <i>Austria</i>	8,0	7,9	7,7	7,4	8,1	0,5
Bélgica / <i>Belgium</i>	7,1	7,3	7,3	7,7	7,7	0,5
Reino Unido / <i>United Kingdom</i>	11,9	12,1	10,9	7,6	7,5	0,4
Egito / <i>Egypt</i>	6,8	6,9	5,5	5,0	6,9	0,4
Outros / <i>Others</i>	100,5	105,7	111,0	87,2	92,4	5,5

Fonte: (IAB, 2019a).

As indústrias siderúrgicas no Brasil são representada por catorze empresas do setor privado, que operam 29 usinas distribuídas em dez estados brasileiros. Com essas usinas implantadas e operantes, o país encontra-se atualmente com capacidade de produção instalada, na ordem de 50,4 milhões de toneladas ao ano (IAB, 2019a).

De modo geral, as indústrias siderúrgica são grandes consumidoras de energia. Grande parte dessa energia tradicionalmente é suprida por combustíveis fósseis, como o carvão mineral (ADRADOS *et al.*, 2015). O Quadro 4 mostra o consumo de matérias primas e insumos usados no processo siderúrgico, adquiridos pelas empresas brasileiras no ano de 2017.

Quadro 4 - Consumo de matérias-primas e insumos de fontes externas na indústrias siderúrgicas.

CONSUMO DE MATÉRIAS-PRIMAS DE FONTES EXTERNAS* (10 ³ t)	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Carvão mineral / antracito	14.677	14.836	14.378	14.581	14.511	14.189	14.226
Coque	2.163	2.182	1.729	2.186	2.941	3.131	2.748
Coque de petróleo	319	655	1.067	1.019	967	1.109	1.038
Carvão vegetal	1.441	1.413	1.495	1.438	1.676	1.684	1.521
Minério de ferro ¹	37.512	41.020	40.180	41.949	41.771	42.259	40.335
Minério maganês	622	556	501	184	144	198	107
Ferro-gusa	1.770	1.868	1.995	2.348	1.851	1.364	1.525
Sucata de ferro e aço	4.746	5.402	5.640	7.444	6.646	5.936	5.602
Dolomita crua	1.138	1.178	1.525	1.702	1.860	1.612	1.560
Calcário cru	3.171	3.547	3.563	3.481	3.376	3.589	3.096
Cal calcítica / dolomítica ²	1.864	2.280	2.213	2.142	2.200	2.115	2.290
Ferroligas	451	481	777	621	521	476	497
Total	69.875	75.419	75.064	79.095	78.464	77.661	74.546

Fonte: (IAB, 2017).

Para a produção de cada tonelada de aço bruto, são necessários aproximadamente 50 % da massa (0,5 toneladas), em insumo energético (carvão mineral, coque, coque do petróleo e carvão vegetal) (IAB, 2017, 2019a).

O carvão vegetal pode substituir o uso do carvão mineral e coque, que são combustíveis fósseis utilizados como insumos nas empresas siderúrgicas. O Brasil possui siderurgias que utilizam exclusivamente o carvão vegetal em sua produção, com isso garante-se uma produção do aço mais sustentável e ambientalmente menos impactante ao meio ambiente. Além disso, aproximadamente 11 % da produção total do aço é obtida com o uso de carvão vegetal (CARVALHO, P. S. L.; MESQUITA; MELO, L., 2016; IAB, 2017).

A geração do aço utilizando combustível renovável em substituição ao fóssil é considerada oportuna e de grande importância como meio para a mitigar os impactos causados pelas emissões de poluentes no setor siderúrgico (BRASIL, 2010; FERREIRA, O. C., 2000).

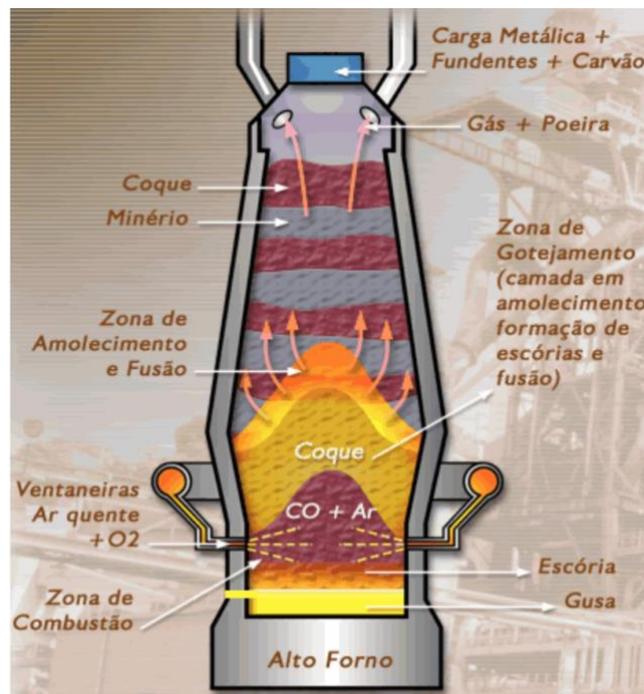
O custo dos insumos energéticos equivalem a aproximadamente 25 % do custo total de produção do aço bruto. Em 2018 o aço foi comercializado mundialmente pelo valor aproximado de 75 dólares por tonelada (ABIMAQ, 2018).

2.7 Coque

O coque é um material originado pela destilação, ou pirólise, do carvão mineral, ou de blendas de carvão mineral. O processo de coqueificação (transformação do carvão em coque) consiste em submeter o carvão a elevadas temperaturas e ausência de oxigênio, por determinado tempo (ALVES, 2017; COSTA, L. C., 2008). Durante o procedimento ocorre a eliminação do alcatrão, óleos leves e matérias voláteis (conhecido por gás de coqueria) do carvão mineral e resulta em um resíduo poroso denominado coque (COSTA, L. C., 2008).

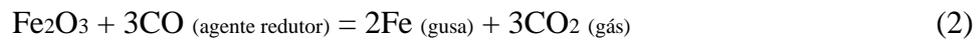
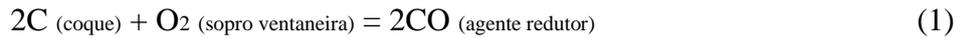
O coque exerce duas principais finalidades no processo de oxirredução do ferro, sendo o fornecimento de carbono e o calor necessário para aquecer e fundir os minerais nos alto fornos. A Figura 4 ilustra um alto forno e as principais etapas de oxirredução do minério de ferro (INFOMET, 2019).

Figura 4 – Esquema de funcionamento e matérias-primas utilizadas no alto forno.



Fonte: (INFOMET, 2019).

No interior do alto forno, com a reação química do minério de ferro e coque sob altas temperaturas, ocorre a liberação gases. Essa reação pode ser simplificada em duas etapas por (IAB, 2017), exemplificadas nas equações (1) e (2):

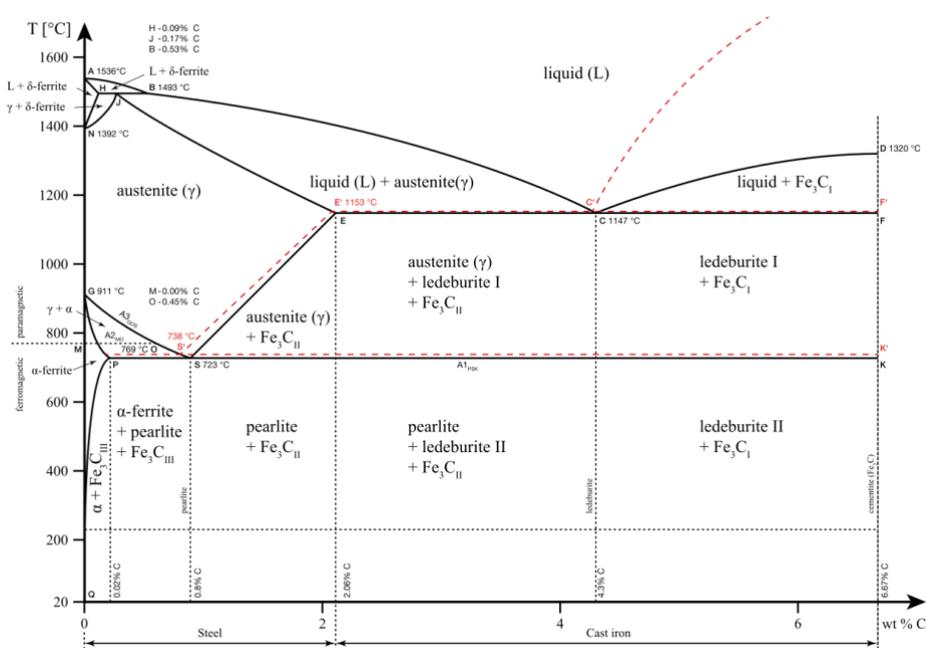


Esses gases são considerados, como gases de efeito estufa e são preocupantes para as empresas que buscam alternativas ambientalmente menos impactantes (IAB, 2017).

O coque também é o principal responsável pela elevada temperatura alcançada nos alto-fornos, garantindo temperaturas no interior do alto-forno acima da temperatura de fusão do minério de ferro (1538 °C). A elevação da temperatura garante a fusão do minério de ferro e parte do carbono liberado é incorporado ao minério, originando o ferro gusa (ferro e carbono) (CALLISTER, 2011).

A incorporação do carbono no ferro além de elevar a resistência, também é importante para baixar o ponto de fusão do material, contribuindo para com o menor consumo de energia para a transformação do metal. O diagrama de transformação de fases binário ferro-carbono, na Figura 5, mostra a diminuição da temperatura de fusão, conforme o aumento do teor de carbono da ferro, até 4,3 % de carbono. O teor de carbono no ferro gusa normalmente fica entre 4 e 5 % (CALLISTER, 2011; IAB, 2017; INFOMET, 2019).

Figura 5 - Diagrama de transformação de fases e sistema de equilíbrio da liga ferro e carbono.



Fonte: (CALLISTER, 2011).

A temperatura necessária para a fusão da liga ferro carbono com 4,3 % de carbono em sua composição é de 1.147 °C, valor significativamente menor comparado a temperatura de fusão do ferro, com 1538 °C.

2.8 Biocoque

O biocoque é um material orgânico, de origem vegetal, com alta densidade, baixo teor de cinzas e enxofre, e custo de produção relativamente competitivo (HUANG *et al.*, 2016). Por ser composto de material orgânico, seu uso não implica em grandes impactos ambientais, mesmo com sua combustão, gerando pouca emissões de poluentes comparado aos tradicionais insumos (JAPÃO, 2017; MONTIANO; BARRIOCANAL, C.; ALVAREZ, 2013; MONTIANO; DÍAZ-FAES; BARRIOCANAL, C., 2016).

O biocoque foi desenvolvido no Japão, devido a necessidade de redução do consumo de combustíveis fósseis, e custos operacionais, relacionados a produção do coque de carvão mineral nas industriais metal-mecânicas. O biocoque é um produto de tecnologia avançada e recente, e está protegido por patentes (PAT N. 4088933) desde 2008.

A principal finalidade do biocoque é o uso como insumo energético em siderurgias, nos altos fornos de oxirredução de minério de ferro. Além desta finalidade, o biocoque pode ser utilizado para a geração de calor e energia em caldeiras, queimadores, etc, ou para a geração de eletricidade nas termelétricas (NG *et al.*, 2011).

O biocoque possui grande vantagem por ser um produto intermediário entre o carvão e a biomassa *in natura*, podendo atingir características desejadas conforme a necessidade da utilização, através do ajuste de parâmetros do processo (LOISON; FOCH; BOYER, 1989; MANSOR *et al.*, 2018; NG *et al.*, 2011)

O processo de produção do biocoque pode ser descrito em seis principais etapas descritas por Mansor (2018), sendo:

- Carregar o material particulado dentro do molde metálico;
- Pressurizar;
- Aquecer;
- Resfriar;
- Despressurizar;

- Remover o biocoque;

Normalmente, o biocoque é produzido em formatos cilíndricos, pelo processo de compactação e densificação das biomassas sólidas, conforme mostrado na Figura 6 (ITO *et al.*, 2011; SHIGA-BIOMASS, 2019).

Figura 6 – Biocoque de biomassas sólidas



Fonte: (SHIGA-BIOMASS, 2019)

A produção do biocoque pode contribuir significativamente na redução dos gases de efeito estufa e principalmente nos custos para descartes resíduos industriais e agrofloretais, orgânicos, vegetais e biomassas em geral, pois, sua produção pode ser realizada a partir de qualquer biomassa vegetal, sendo necessário apenas a parametrização do processamento adequado para cada matéria-prima (IDA, 2007; MANSOR *et al.*, 2018).

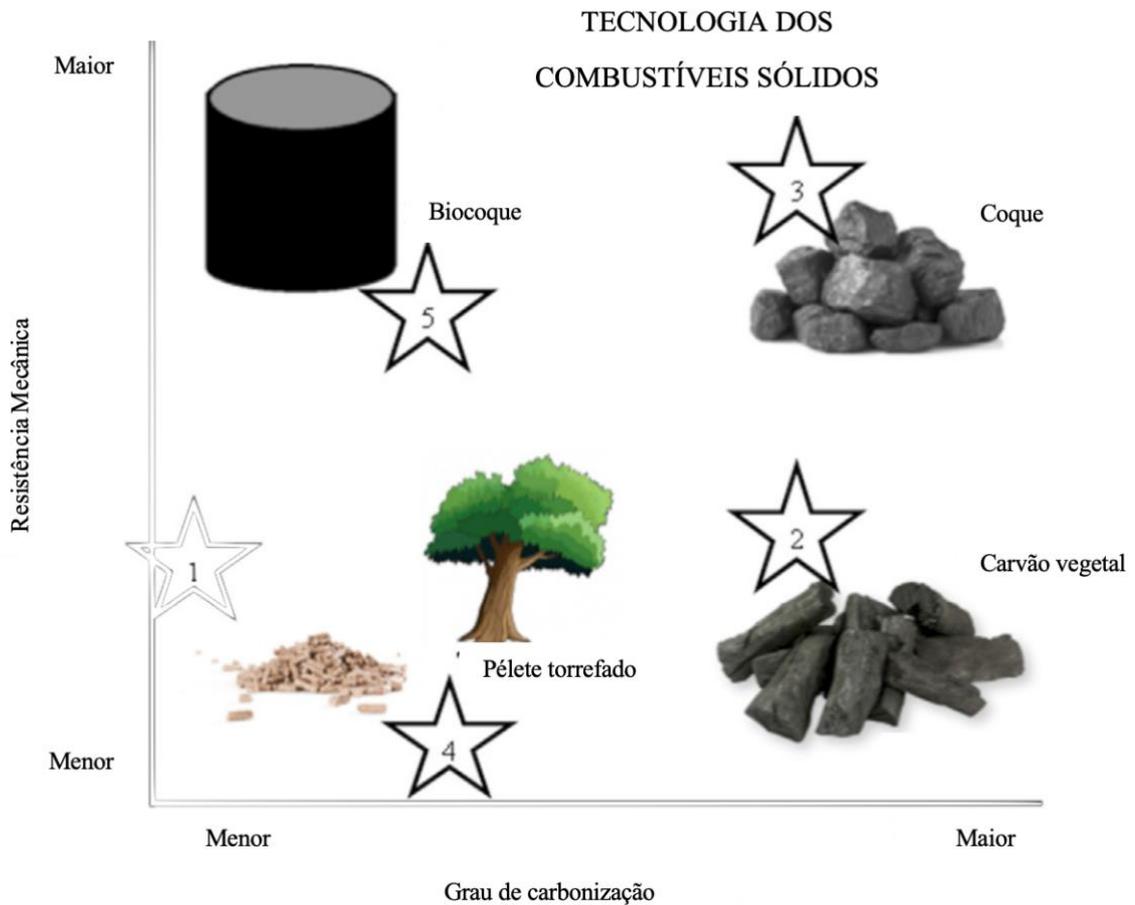
A principal diferença entre os briquetes e biocoques, são os processos envolvidos na produção. Esses procedimentos específicos permitem ao biocoque alcançar resistência mecânica e densidade elevada com custos relativamente menores (FUCHIGAMI *et al.*, 2016).

A Figura 7 mostra o grau de resistência e nível de carbonização dos diferentes produtos energéticos.

Estudos mostraram que o biocoque pode substituir parcialmente o coque de carvão mineral em até 15 %, alcançando temperaturas em alto fornos acima de 1500 °C. Esse

percentual de substituição pode variar em função da matéria-prima empregada e da temperatura final desejada (NHK, 2016).

Figura 7 – Resistência mecânica e nível de carbonização dos materiais



Fonte: Adaptado de (MANSOR *et al.*, 2018). A numeração nas estrelas representa o grau de tecnologia necessária para a produção.

Para tal finalidade, alguns requisitos são solicitados nos materiais combustíveis para suprir a demanda de produção. Dentre elas, o material deve ter resistência mecânica a compressão elevadas para suportar as cargas de minério de ferro que ficaram sobre elas (PIRES, 2016).

A resistência mecânica do material e a permeabilidade, possibilitam que durante o processo de oxirredução, o metal líquido escoe pelos vãos entre os biocoque e esses mesmos poros sirvam para a passagem e liberação dos gases produzidos, facilitando o processo de termoredução do minério de ferro (PIRES, 2016).

Existe um incentivo mundial na substituição do coque de carvão por combustíveis de fontes renováveis, e a biomassa é um grande potencial de substituição, por possuir características semelhantes, (CASTRO-DÍAZ, M. *et al.*, 2017; CASTRO DÍAZ *et al.*, 2012; DAS; SHARMA, S.; CHOUDHURY, 2002; DIEZ; ALVAREZ; FERNÁNDEZ, 2012; DIEZ; BORREGO, 2013; KOKONYA *et al.*, 2013). Além disso, dependendo do processamento da biomassa, o custo é relativamente inferior ao custo de produção do coque metalúrgico (FUCHIGAMI *et al.*, 2016).

Os materiais lignocelulósicos, como é o caso da madeira de eucalipto, possui grande potencial na produção do biocoque, pois a lignina contida em sua estrutura, corrobora para com a resistência mecânica final do biocoque, devido a suas ligações químicas aromáticas. e também por possuir compostos de H-C e O-C com proporções semelhantes aos encontrados nos carvões minerais (CASTRO-DÍAZ, M. *et al.*, 2017; GEORGE W. HUBER; SARA IBORRA; CORMA*, 2006).

No mesmo sentido, a lignina por ser um subproduto, ou resíduo, do processo de extração de celulose (lignina Kraft), pode ser incorporada ao biocoque de outros materiais (com menor proporção de lignina) e agregar as características necessárias ao mesmo, principalmente em função da resistência mecânica (CASTRO-DÍAZ, M. *et al.*, 2017).

3 METODOLOGIA

O Quadro 5 mostra as etapas/procedimentos para o desenvolvimento das amostras e produção dos biocoques e os laboratórios que foram utilizados para respectiva produção e análises.

Quadro 5 - Etapas do estudo e locais de procedimento e análises.

PROCEDIMENTOS	LOCAIS
Coleta do Material	Indústria madeireira (Salto / SP)
Trituração	LBB - UFSCar Sorocaba
Moagem	LBB - UFSCar Sorocaba
Peneiramento	LCL - IPT / LBB UFSCar Sorocaba
Produção piloto das amostras	LBB - UFSCar Sorocaba
Produção definitiva das amostras	LBB - UFSCar Sorocaba
Umidade	LCL - IPT / LBB UFSCar Sorocaba
Análise Imediata	LCL - IPT / LBB UFSCar Sorocaba
Análise Elementar - CNHO-S	LCL - IPT / LBB UFSCar Sorocaba
Poder Calorífico	LCL - IPT / LBB UFSCar Sorocaba
Densidades	LCL - IPT / LBB UFSCar Sorocaba
Estabilidade Dimensional	LBB - UFSCar Sorocaba
Resistência Mecânica	LBB - UFSCar Sorocaba
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	LBB - UFSCar Sorocaba
Espectroscopia por energia dispersiva de raio-x (EDS)	LBB - UFSCar Sorocaba
Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	LBB - UFSCar Sorocaba
Difratometria de raio-x (DRX)	LBB - UFSCar Sorocaba
Análise Termogravimetria	LBB - UFSCar Sorocaba
Cinética termoquímica	LBB - UFSCar Sorocaba

Fonte: autoria própria

3.1 Material

A biomassa analisada foi coletada no pátio de uma empresa do ramo madeireiro no município de Salto / SP, estocada em condições ambientais locais, sem proteção de sol ou chuva. O material coletado foi a casca e a madeira de eucalipto, que neste trabalho serão denominados de casca e serragem, respectivamente.

3.2 Preparação das amostras

Uma fração do material coletado foi secado em estufa de circulação de ar, posteriormente teve suas partículas reduzidas, afim de homogeneizar as amostras para as análises, em triturador de biomassa da marca Lipel no laboratório de Biomassa e Bioenergia (LBB) da UFSCar Sorocaba.

O material triturado foi moído em moinho de facas tipo Wiley, no laboratório de Caracterização de Combustíveis e Lubrificante (LCL) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

Após moagem, o material foi peneirado em peneira com abertura de 60 mesh (0,250 mm), conforme procedimento de preparação de amostras adotado pelo laboratório LCL-IPT.

3.3 Ensaios pilotos para definição dos parâmetros do biocoque

Para a produção do biocoque foi estabelecido que o tempo e a pressão seriam fixos de acordo com o método de produção estabelecido por Ida (2007), variando-se a temperatura, e posteriormente, o tempo de permanência sob pressão e temperatura.

Primeiramente foi feita a análise visual do biocoque para verificar a geometria do produto e a formação de falhas superficiais, dentre outras inconformidades. Foi realizada a pesagem com a finalidade de verificar o rendimento mássico de acordo com o processo de produção do biocoque. Os biocoques foram quebrados transversalmente manualmente com auxílio de ferramentas cortantes, possibilitando a verificação visual da região central.

Após a produção do biocoque com diferentes temperaturas (220, 200, 180 e 160 °C), foi estabelecido e fixado os parâmetros de produção dos biocoques em: 180 °C de temperatura final por 10 minutos de tempo de permanência nessa temperatura.

Esse tempo de permanência garantiu a transformação de todo o material, inclusive nas regiões centrais, visando a maior densidade e conseqüentemente a maior resistência do biocoque.

3.4 Produção dos biocoques

A produção dos biocoques preliminares foi realizada no LBB da UFSCar Sorocaba.

Os biocoques foram produzidos a partir das biomassas (casca e serragem de eucalipto), com teor de umidade, em base seca, de aproximadamente dez por cento. O material foi submetido a pressão e temperatura no interior de um molde metálico de geometria cilíndrica de aproximadamente 38,00 mm. As etapas de produção do biocoque, foram basicamente:

- Inserção de 25 gramas do material moído no interior do molde cilíndrico;
- Compactação do material, em prensa hidráulica, sob 10 toneladas força (aproximadamente 85 MPa);
- Aumento gradativo da temperatura do molde, com razão de aquecimento de aproximadamente 10 °C.min⁻¹, até atingir a temperatura máxima programada.
- Permanência na temperatura máxima programada, por exatamente 10 minutos;
- Desligamento do sistema de aquecimento com conseqüente diminuição gradativa da temperatura do molde, com razão de resfriamento de aproximadamente 2,5 °C.min⁻¹, até atingir 50 °C;
- Retirada do biocoque do molde.

Após a produção dos biocoques, os mesmos foram pesados, mensurados e avaliados qualitativamente em relação a sua superfície, imediatamente após a retirada do molde.

3.5 Umidade

A umidade mostra o teor de água (H₂O) presente no material, em função da massa analisada sem umidade e foram verificados no laboratório LCL - IPT.

O percentual de água da amostra foi fundamentada na norma DIN EN 14774 (2009), e os resultados foram mostrados em percentual em razão da massa isenta de umidade do material, também conhecida como base seca.

Aproximadamente 200 gramas de material foram pesados e colocados em uma bandeja no interior de uma mufla de secagem com circulação de ar, com temperatura de 105 ±3 °C, até que a variação da massa fosse menor que o percentual estabelecido pela norma.

Após uma hora de resfriamento em temperatura ambiente, fora da estufa, o material foi pesado em balança digital com precisão de 0,02 g, e a partir da equação (3) foi calculado o teor de umidade parcial da amostra.

$$U = \frac{m_i - m_f}{m_f} \quad (3)$$

Onde:

- U: Umidade parcial da amostra (%);
- m_i: Massa inicial (g);
- m_f: Massa amostra final (g).

Uma porção de aproximadamente 2,0 gramas de material foi separado e inserido num pesa filtro.

O pesa filtro material foi colocado em estufa de secagem, permanecendo por duas horas e uma hora de resfriamento dentro do dessecador com sílica gel. Esse processo foi repetido até que não houvesse diferença significativa na massa do material, verificado em balança analítica com 0,0001 gramas de precisão, utilizando a equação (4).

$$u = \frac{m_i - m_f}{m_f} \quad (4)$$

Onde:

u: Umidade residual da amostra (%);

m_i: Massa inicial (g);

m_f: Massa final (g).

A soma das umidades parciais resultaram na umidade total do material, calculado de acordo com a equação (5).

$$U_t = U + u \left(1 - \frac{U}{100} \right) \quad (5)$$

Onde:

U_t: Umidade total da amostra (%);

U: Umidade parcial da amostra (%);

u: Umidade residual da amostra (%).

Essa mesma porção de material foi utilizada para as demais análises do material, antes da produção do biocoque, com exceção da densidade.

3.6 Análise Imediata

A análise imediata possibilitou averiguar os percentuais de matérias voláteis, cinzas e carbono fixo dos materiais, precedendo a produção de biocoque e após o mesmo. Os ensaios foram feitos em duplicata seguindo recomendações das respectivas normas para cada análise.

Os resultados verificados pelo método tradicional foram comparados aos resultados mostrados pela curva termogravimétrica dos materiais.

3.6.1 Teor de Matérias Voláteis

O teor de materiais voláteis determinou o percentual de matéria orgânica volátil na amostra, que sob altas temperaturas se desprendem dos materiais em forma de gases.

O teor de matérias voláteis foi analisado com base na norma técnica ASTM D 3175 (2018), onde o foi inserido uma porção da amostra com aproximadamente 2,0 g de material seco, em um cadinho calcinado.

Posteriormente, os cadinhos tampados foram colocados sobre a porta (aberta) de um forno mufla aquecido a $950 \pm 2^\circ\text{C}$, onde continuaram sob temperatura durante 2 min, na sequencia, os cadinhos tampados foram colocados na borda interior da mufla, por tempo de 3 min, mantendo-se aberta a porta do forno, após esse tempo a tampa da mufla foi fechada e os cadinhos com tampa permaneceram por mais 6 minutos até a finalização do ensaio.

Finalizado o ensaio, os cadinhos foram levados ao interior do dessecador com sílica gel, permanecendo por exatamente uma hora, para resfriar o material e ser pesado em balança analítica com precisão de 0,0001 g.

Essas etapas garantiram uma elevação rápida da temperatura das amostras e o interior do forno permaneceu durante todo o ensaio com temperaturas acima de 600°C , mesmo com a porta aberta, para todas as repetições, conforme especificado na norma.

O teor de materiais voláteis foi determinada com base na equação (6).

$$MV = \frac{m_i - m_a}{m_i} \times 100 \quad (6)$$

Onde:

MV : Materiais voláteis, (%);

m_i : Massa inicial da amostra, (g);

m_a : Massa após aquecimento da amostra, (g).

3.6.2 Teor de Cinzas

O teor de cinzas mostrou a quantidade percentual de materiais inorgânicos minerais, presentes nas amostras, em razão da massa do material analisada sem umidade.

O teor de cinzas foi determinado com base na norma ASTM D-3174 (2018), onde aproximadamente 2,0 g de material isento de umidade foram inseridos no forno mufla de micro-ondas, à temperatura de 600 ± 10 °C pelo tempo de seis horas. Tempo suficiente para decompor as matérias orgânicas presentes nos materiais.

Após o tempo de ensaio os cadinhos foram retirados do forno, e foram imediatamente colocados, para resfriamento, dentro do dessecador com sílica gel por exatamente uma hora, após esse tempo a massa do material e do cadinho foram verificadas em uma balança analítica com 0,0001 g de precisão.

A equação (7) possibilitou a verificação do teor de cinzas.

$$Cz = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

Cz : Cinzas (%);

m_i : Massa inicial da amostra (g);

m_f : Massa final da amostra (g).

3.6.3 Teor de Carbono Fixo

O teor de carbono fixo foi considerado como o teor de massa orgânica rica em carbono, em razão da massa do material seca. Este elemento foi um dos principais responsáveis pelo aumento no rendimento gravimétrico e poder calorífico dos combustíveis sólidos.

A determinação do teor de carbono fixo foi realizada considerando-se a diferença entre o teor de materiais voláteis e o teor de materiais inorgânicos, cinzas, fundamentando-se na norma ASTM D-3172 (2013).

O teor de carbono fixo no material foi calculado de acordo com a equação (8).

$$CF = 100 - (MV + Cz) \quad (8)$$

Onde:

CF: Teor de carbono fixo (%);

MV: Teor de matérias voláteis (%);

Cz: Teor de cinzas (%).

3.7 Análise elementar

A análise elementar permite verificar quais são os principais elementos químicos e quantificar sua proporção na composição da amostra analisada. Os principais elementos que compõem um material sólido combustível são o carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S).

3.7.1 Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

O percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio, comumente denominados de CHN, sigla correspondente a cada elemento químico, será verificado pela metodologia DIN EN 15104 (2011), no equipamento Analisador de CHNS-O.

O método consiste em elevar a temperatura do forno de 900 °C a 1050 °C com a vazão do oxigênio puro, resultando na combustão da amostra, de massa previamente verificada, introduzida em cadinhos para calcinação.

Todo o material contido na amostra passa por um processo de oxirredução e o carbono, hidrogênio e nitrogênio contidos são liberados na forma de CO₂, vapor de água e nitrogênio (N₂), respectivamente. A célula de condutividade térmica registra o sinal elétrico referente a concentração de cada elemento (CHN) no gás de arraste e os convertem em porcentagem em massa, utilizando a curva analítica e a massa da amostra.

3.7.2 Enxofre

O teor de enxofre é bastante indesejado num material combustível, pois apesar de contribuir para com o poder calorífico do material o mesmo está diretamente relacionado a geração de gases de efeito estufa e na incidência de chuvas ácidas nas regiões onde são liberadas.

O teor de enxofre foi verificado em equipamento específico para determinação quantitativa desse elemento em analisador de Enxofre por infravermelho da marca Leco, seguindo a metodologia proposta pela norma ASTM D4239 (2018).

O processo de obtenção do teor de enxofre é semelhante ao processo descrito para a análise de CHN, entretanto a temperatura do forno ultrapassa os 1300 °C e o gás analisado é o SO₂, que é detectada por uma célula de infravermelho e convertida para percentuais em relação a massa da amostra.

3.7.3 Oxigênio

Os átomos de oxigênio são de grande importância, pois reagem facilmente com outros elementos, atuam como comburente no processo de combustão, constituem o gás oxigênio (O₂), água (H₂O) e ligam-se a outros elementos dos materiais formando os gases CO, CO₂, SO₂, SO₃, dentre outros.

O percentual de oxigênio pode ser analisado no equipamento Analisador de CHNO-S, utilizando-se um módulo complementar, entretanto, o mesmo foi determinado através de cálculos matemáticos, conforme equação (9), onde por diferencial de massa pode se obter o percentual do oxigênio (LEITE *et al.*, 2015).

$$O = 100 - (Cz + S + C + H + N) \quad (9)$$

Onde:

O: Oxigênio (%);

Cz: Cinzas (%);

S: Enxofre (%);

- C: Carbono (%);
H: Hidrogênio (%);
N: Nitrogênio (%).

3.8 Microscopia eletrônica de varredura com analisador de espectroscopia de energia dispersiva de raio-X.

As imagens foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Hitachi modelo TM 3000 e os elementos químicos foram verificados pelo espectrofotômetro de energia dispersiva de raio-X (EDS), acoplado ao equipamento.

As amostras foram secas em estufa sob temperatura de aproximadamente 105 °C, por uma hora, depositadas sobre o suporte metálico de alumínio com fita adesiva de grafite e observada sob uma diferença de potencial (ddp) de 5kV, com aumentos de 100, 400 e 800 vezes.

Os elementos químicos das amostras foram identificados pelo EDS, utilizando

3.9 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier, marca Nicolet, modelo IR 200, foram feitas na faixa espectral de comprimento de onda entre 4000 a 400 cm^{-1} , usando o método de transmitância, com resolução de 4 cm^{-1} , e 16 varreduras por minuto.

Os biocoques foram raspados para a obtenção das amostras particuladas na superfície externa e na região nuclear, posteriormente maceradas para diminuição e homogeneização das partículas junto ao pó de KBr, na proporção de 1:100, para obtenção das pastilhas.

3.10 Difratometria de raio-x (XRD)

Os ensaios foram realizados no difratômetro de raio-x, da fabricante SHIMADZU, modelo XRD-6100.

Os parâmetros utilizados no ensaio foram, a varredura de 2θ , na faixa de 5 a 65° com velocidade de varredura de 0,05 ° por segundos, com potência de radiação em tubo de cobre de 30 kV e corrente de 20 mA.

A análise de difração de raio-x utilizou como base para interpretação e cálculos dos resultados a equação (10), conhecida como lei de Bragg (BLEICHER; SASAKI, 2000).

$$\lambda = 2 d * \text{sen } \theta \quad (10)$$

Onde:

λ : comprimento da onda de radiação;

d : distância entre os planos atômicos;

θ : ângulo de incidência do feixe, em relação ao plano considerado.

3.11 Poder calorífico

O poder calorífico do material expressa a quantidade de energia contida no material. Os principais elementos que favorecem o alto poder calorífico do material combustível são o hidrogênio e o carbono. O poder calorífico é basicamente dividido em poder calorífico superior do material e poder calorífico inferior do material.

3.11.1 Poder calorífico Superior

O poder calorífico superior é a quantidade de energia liberada pelo material em combustão, em atmosfera com excesso de oxigênio e com resfriamento dos gases da combustão que por sua vez condensam o vapor de água contida.

O valor do poder calorífico superior foi verificado inserindo o material na bomba calorimétrica no calorímetro do tipo iso-peribol da marca Parr.

O procedimento seguiu as recomendações da norma DIN EN 14918 (2014), onde foi feito uma pastilha de aproximadamente 0,5 g de material em prensa hidráulica e molde pastilhador, que posteriormente foram inseridas na bomba calorimétrica junto ao fio de ignição.

O calorímetro preencheu automaticamente a bomba com oxigênio garantindo uma pressão aproximada de 30 bar. A bomba calorimétrica foi submersa em água a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), que serviu para controlar a variação de temperatura provocada pela temperatura da reação na bomba calorimétrica, após a ignição e consequente combustão.

O valor do poder calorífico superior foi ajustado posteriormente, descontando-se o volume de ácido nítrico formados durante a combustão, e verificados por meio de titulação com reagentes e soluções estabelecidos pela respectiva norma. Posteriormente o teor de enxofre do material também foi utilizado para correção do poder calorífico. Todas as correções foram feitas automaticamente, inserindo os dados no software do equipamento.

3.11.2 Poder calorífico inferior

O poder calorífico inferior é a quantidade de energia liberada pelo material em combustão, em atmosfera com excesso de oxigênio, sem resfriamento dos gases liberados na combustão, de modo que todos os produtos gerados, inclusive a água, estejam no estado gasoso.

A determinação do poder calorífico inferior foi realizada por meio de cálculos, considerando o valor do poder calorífico superior da amostra e o teor de hidrogênio contido, conforme a equação (11).

$$PCI = PCS - (0,2155 \times H) \quad (11)$$

Onde:

PCI:	Poder calorífico inferior (MJ.kg ⁻¹);
PCS:	Poder calorífico superior (MJ.kg ⁻¹);
0,2155:	Entalpia de vaporização da água (MJ.kg ⁻¹);
H:	Hidrogênio (%).

3.11.3 Poder calorífico útil

O poder calorífico útil é a quantidade de energia contida na amostra, considerando o percentual de umidade ao qual o material normalmente será utilizado, ou seja, considerando o teor de umidade de recebimento ou coleta da amostra.

O poder calorífico útil será calculado a partir do poder calorífico superior, tendo como resultados o poder calorífico superior em base úmida e o poder calorífico inferior em base úmida.

O valor do poder calorífico superior útil foi calculado de acordo com a equação (12).

$$PCS_u = PCS * \left(\frac{100 - U_t}{100} \right) \quad (12)$$

Onde:

PCS_u: Poder calorífico superior útil com base úmida (kJ.kg⁻¹);

PCS: Poder calorífico superior (kJ.kg⁻¹);

U_t: Umidade total (%).

O valor do poder calorífico inferior útil foi calculado de acordo com a equação (13).

$$PCI_u = PCS_u - 0,2155 \times \left[H \times \left(\frac{100 - U_t}{100} \right) + 0,1119 \times U_t \right] \quad (13)$$

Onde:

PCI_u: Poder calorífico inferior útil - base úmida - (kJ.kg⁻¹);

PCS_u: Poder calorífico superior útil - base úmida - (kJ.kg⁻¹);

0,2155: Entalpia de vaporização da água (MJ.kg⁻¹);

H: Hidrogênio (%);

U_t: Umidade total (%).

3.12 Termogravimetria

A termogravimetria, também conhecida por análise térmica, consiste em analisar o comportamento térmico do material, em função da temperatura, tempo e perda mássica, sob atmosfera de gás inerte ou oxidante.

3.12.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) consiste em verificar a perda de massa do material em função do tempo, quando o mesmo é submetido a elevação de temperatura com razões de aquecimento e fluxo de gás controlado.

O resultado do comportamento termogravimétrico do material foi obtido a partir da curva termogravimétrica (TG) no Analisador termogravimétrico da marca Perkin Elmer, modelo Pyris 1, inserindo uma porção de aproximadamente 10,00 mg de material em cadinho de alumina e elevando-se a temperatura do forno de aproximadamente 50 °C para 800 °C, com razões de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ e fluxo de gás inerte de nitrogênio e oxidante de ar sintético de 20 ml.min⁻¹ de gás.

3.12.2 Diferencial Termogravimétrica (DTG)

A diferencial termogravimétrica (DTG) foi calculada pelo software do equipamento. A derivada possibilitou verificar com maior precisão os pontos de maior deflexão das curvas TG dos materiais. Esses pontos, além de indicar o tempo e/ou temperatura em que ocorre a maior razão de transformação do material, possibilitam que os valores sejam utilizados também nos cálculos das reações cinéticas e termodinâmicas.

3.13 Cinética termoquímica

Algumas análises baseadas nos comportamentos térmicos dos materiais são utilizadas para determinar parâmetros termodinâmicos dos materiais. Esses parâmetros possibilitam

prever o comportamento do material submetido à pirólise, combustão, tempo de combustão, dentre outras características importantes para os materiais combustíveis.

3.13.1 Parâmetros para obtenção dos dados cinéticos

Para obtenção das curvas termogravimétricas foi utilizado o equipamento termogravimétrico da marca Perkin Elmer, com temperatura de 25 a 800 °C, em três razões de aquecimento lineares de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹.

Foi utilizado 10,00 ± 0,05 mg de amostras inseridas no cadinho de alumina. Todas as amostras foram submetidas a ensaio com gás de arraste de ar sintético para a combustão e nitrogênio para a pirólise do material, ambos os gases com fluxo de 20 mL.min⁻¹.

Os dados foram coletados no software do equipamento e convertidas para curvas (TG e DTG) no software Origin Pró 8.

3.13.2 Curvas de termoconversão

As curvas de termoconversão foram obtidas a partir das curvas termogravimétricas mostradas nas figuras do Apêndice A. Foram adotadas as faixas de padronizações de 10 a 90 % de conversão para as curvas obtidas nas corridas com gás inerte e de 15 a 65 % para corridas em gás oxidante.

Os resultados foram apresentados, no texto, agrupando-se as curvas em seis diferentes metodologias, conforme mostradas no Quadro 6.

Quadro 6 – Tratamentos utilizados para obtenção de curvas e cálculos termoquímicos e cinéticos.

Tratamento	Gás de arraste	Método
M1	Ar sintético	OFW
M2	Ar sintético	KAS
M3	Ar sintético	Fdm
M4	Nitrogênio	OFW
M5	Nitrogênio	KAS
M6	Nitrogênio	Fdm

Fonte: autoria própria

3.13.3 Energia de ativação

A energia de ativação aparente foi calculada a partir dos resultados termogravimétricos e das curvas de termoconversão, e serviu para avaliar, dentre outros, a resistência térmica do material.

Todos os cálculos foram baseados na equação de Arrhenius, conforme equação (14).

$$k = A * e^{\frac{-E_a}{R * T}} \quad (14)$$

Onde:

k = constante de velocidade de reação (dependente da temperatura);

A: Fator pré-exponencial (s⁻¹);

E_a : Energia de ativação (kJ.mol⁻¹);

R: Constante dos gases (8,3144621 J.K⁻¹.mol⁻¹);

T: Temperatura absoluta (°K);

Foi utilizado para os cálculos três diferentes métodos, comumente utilizadas para expressar tanto a energia de ativação como os demais parâmetros cinéticos: as metodologias integrais de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e a metodologia diferencial de Friedman (Fdm) (FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1992; YAO *et al.*, 2008)

3.13.3.1 Ozawa-Flynn-Wall

A metodologia proposta por OFW é um dos modelos cinéticos mais comumente usados, principalmente para a análise de biomassas. O modelo matemático que descreve esta metodologia é mostrado na equação (15), proposta por

$$\ln(\beta) = f(\alpha) - \left(\frac{E_a}{R * T} \right) \quad (15)$$

Onde:

- $\beta =$ Razão de aquecimento ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$);
 $f(\alpha)$: Função do grau de conversão α (s $^{-1}$);
 E_a : Energia de ativação (kJ.mol $^{-1}$);
R: Constante dos gases (8,3144621 J.K $^{-1}$.mol $^{-1}$);
T: Temperatura absoluta ($^{\circ}\text{K}$);

3.13.3.2 Kissinger-Akahira-Sunose

A metodologia proposta por KAS é bastante comum na análise de energia de ativação isoconversional. O modelo matemático é expresso pela equação (16).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A * E_a}{f(\alpha) * R}\right) - \left(\frac{E_a}{R * T}\right) \quad (16)$$

Onde:

- $\beta =$ Razão de aquecimento, ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$);
T: Temperatura absoluta ($^{\circ}\text{K}$);
A: Fator pré-exponencial (s $^{-1}$);
 E_a : Energia de ativação (kJ.mol $^{-1}$);
R: Constante dos gases (8,3144621 J.K $^{-1}$.mol $^{-1}$).

3.13.3.3 Friedman

A metodologia proposta por Fdm, implica em considerar que o mecanismo de conversão se mantém constante (isoconversional), dependendo apenas da razão de perda de massa da amostra em função do tempo. O modelo de Fdm é expressado pela equação (17).

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\right] = \ln[A * f(\alpha)] - \left(\frac{E_a}{R * T}\right) \quad (17)$$

3.13.4 Energia livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs é um parâmetro termodinâmico que prescreve o trabalho máximo realizado durante um processo de reação. Este parâmetro pode ser empregado para verificar se haverá (ou não) uma reação espontânea do material quando submetido a pressão e temperatura constante.

A equação (18), mostra o cálculo utilizado para a determinação da energia livre de Gibbs.

$$\Delta G^{\circ} = E_a + R * T_m \cdot \ln \left(\frac{K_b * T_m}{K_p * A} \right) \quad (18)$$

Onde:

ΔG° : Energia Livre de Gibbs (kJ.mol⁻¹);

E_a : Energia de ativação (kJ.mol⁻¹);

R: Constante dos gases (8,3144621 J.K⁻¹.mol⁻¹);

T_m : Temperatura de pico máximo da DTG (°K);

K_b : Constante de Boltzmann (1,381. 10⁻²³ J.K⁻¹);

H: Constante de Planck (6,62607015 10⁻³⁴ J.s.).

3.13.5 Entalpia

O cálculo da variação da entalpia do material permitiu verificar o processo de troca de calor durante o processo de reação da amostra, bem como prever o comportamento e estabilidade térmica da amostra. Para o cálculo da variação, foi utilizado a equação (19).

$$\Delta H^{\circ} = E_a - R * T \quad (19)$$

Onde:

ΔH° : Entalpia (kJ.mol⁻¹);

E_a : Energia de ativação (kJ.mol⁻¹);

R: Constante dos gases (8,3144621 J.K⁻¹.mol⁻¹);

T: Temperatura absoluta (°K).

3.13.6 Entropia

O cálculo da variação entrópica pode ser usado para expressar o nível de organização das moléculas num determinado sistema. Também pode definir o grau de irreversibilidade desse sistema.

A equação (20), mostra o modelo matemático usado para definir o valor da entropia.

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T_m} \quad (20)$$

Onde:

ΔS° Entropia, (kJ.mol⁻¹);

ΔH° : Entalpia, (kJ.mol⁻¹);

ΔG° : Energia Livre de Gibbs, (kJ.mol⁻¹);

T_m : Temperatura de pico máximo da DTG, (°K).

3.13.7 Fator pré-exponencial

O fator pré-exponencial é basicamente um parâmetro termodinâmico que define o número de vezes que as moléculas do composto colidem entre si em cada segundo.

Esse parâmetro leva em consideração a concentração do componente e a frequência de choques envolvida nas partículas. Para determinar o valor do fator pré-exponencial, foi utilizado a equação (21).

$$A = \frac{\beta \cdot E_a \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T_m}\right)}{R \cdot T_m^2} \quad (21)$$

Onde:

- A : Fator pré-exponencial, (s⁻¹);
 β : Razão de aquecimento (°C.min⁻¹);
 E_a : Energia de ativação, (kJ.mol⁻¹);
 R : Constante dos gases, (8,3144621 J.K⁻¹.mol⁻¹);
 T_m : Temperatura de pico máximo da DTG, (°K).

3.14 Estabilidade dimensional

A estabilidade física dimensional do biocoque define a expansão ou contração dimensional do biocoque em relação ao tempo, considerando as condições ao qual está submetido.

Para a análise, foram realizadas as medições de altura e diâmetro com auxílio de um paquímetro analógico com precisão de 0,02 mm, após a remoção do biocoque do molde, e após os intervalos de 1 e 24 horas (ALEIXO DA SILVA *et al.*, 2015).

Os biocoques permaneceram sob condições de temperatura ambiente e umidade local em ambiente laboratorial sem ar condicionado, sob temperaturas médias de 24 °C e umidade relativa do ar de aproximadamente 50%.

3.15 Densidades

A densidade do material é dada pela massa do material em relação ao seu volume. Esse parâmetro é bastante importante para os combustíveis sólidos, pois determinam o volume necessário para armazenamento, logística, fluxo de alimentação de fornos contínuos, dentre outros.

3.15.1 Densidade a granel

A densidade a granel do material foi determinada, após a diminuição granulométrica do material, inserindo a amostra em recipiente com dimensões reduzidas em escala e seguindo os procedimentos estabelecidos pela norma DIN EN 17828 (2013).

O ensaio consistiu em despejar a amostra do material particulado no interior do recipiente cilíndrico, com volume de 900 cm³, a uma altura de 150 mm entre a borda do recipiente até preencher por completo o recipiente. Posteriormente o recipiente foi levantado manualmente na altura de 150 mm e solto em queda livre contra a placa de choque por três vezes consecutivas, com a finalidade de compactar o material em seu interior. Após isso, o recipiente foi completado e com auxílio de uma espátula o material foi nivelado na borda do recipiente e pesado em balança digital com precisão de 0,01 g.

O resultado foi calculado de acordo com a equação (22).

$$\rho g = \frac{m_r - m_{ra}}{V} \quad (22)$$

Onde:

ρg : Densidade a granel (g.cm⁻³);

m_r : Massa do recipiente (g);

m_{ra} : Massa do recipiente + amostra (g);

V: Volume do recipiente (cm³).

Esse resultado possibilitou verificar a redução volumétrica do material obtido pelo processo de produção do biocoque.

3.15.2 Densidade aparente

A densidade aparente foi utilizada para a verificação da densidade do biocoque. Para obtenção desse valor, o biocoque foi mensurado (altura e diâmetro) com um paquímetro analógico com precisão de 0,02 mm e pesado em balança digital com precisão de 0,01 g.

O resultado foi calculado de acordo com a equação (23).

$$\rho a = \frac{m_a}{\left(\frac{\pi * \Phi^2}{4} l\right) 10^{-3}} \quad (23)$$

Onde:

ρa : Densidade aparente do biocoque (g.cm⁻³);

m_a : Massa da amostra (g);

π : 3,14 (constante adimensional);

Φ : Diâmetro (mm);

l : Comprimento - altura - do biocoque (mm);

10^{-3} : Fator de conversão de unidade (adimensional).

3.15.3 Densidade energética

A densidade energética é um relevante parâmetro de referência para os combustíveis sólidos, pois serve para averiguar a quantidade de energia estocada em razão do volume do material.

Para a determinação da densidade energética dos materiais, foram considerados a densidade e o poder calorífico útil das amostras, de acordo com a equação (24), seguindo a metodologia usada por Barros (2014).

$$\rho e = \rho a * PCS \times 10^{-3} \quad (24)$$

Onde:

ρ_e : Densidade energética (MJ.m⁻³);

ρ_a : Densidade (g.cm⁻³);

PCS: Poder Calorífico Superior (kJ.kg⁻¹).

3.16 Resistência Mecânica

A resistência mecânica é característica física do material de suportar tensões ou cargas externas. A verificação da resistência mecânica pode ser relacionada ao seu comportamento estático, quando submetido a cargas monotônicas ou ao comportamento dinâmico quando submetido a choques e abrasões.

3.16.1 Resistência estática

A resistência do biocoque foi verificada submetendo o biocoque a cargas gradualmente aumentadas até o ponto de ruptura do material, na direção menos resistente do biocoque (na direção radial), baseado na norma de ensaio de tração por compressão diametral de concreto (ABNT NBR 7222, 2011).

O equipamento utilizado foi a Máquina Universal de Ensaio, dispositivo de célula de carga de 100 kN, transdutor de medição de deformação/posição interno e o método de tração por compressão diametral sob velocidade de ensaio constante de 3 mm.min⁻¹.

A resistência do material foi calculada segundo a equação (25).

$$\sigma_e = 2 * \frac{F}{(\pi * \Phi * l)} \quad (25)$$

Onde:

σ_e : Resistência à tração por compressão diametral (MPa);

F : Força aplicada (N);

π : Constante adimensional, ~3,1416;

ϕ : Diâmetro do biocoque (mm);

l : Altura do biocoque (mm).

3.16.2 Resistência dinâmica

A resistência dinâmica do material é a capacidade de resiliência do material quando submetido a impactos, choques, abrasões e/ou turbulências em direções aleatórias durante determinado tempo ou ciclo.

O ensaio foi realizado baseado na norma europeia para briquete e péletes (BS EN 15210-2, 2010).

O biocoque foi introduzido no interior da caixa prismática rotativa do aparato de teste de durabilidade, com dimensões de 300 x 300 x 120 mm (altura x largura x profundidade), onde permaneceu por 15 minutos com movimentos de 35 rotações por minuto (rpm), totalizando aproximadamente 500 rotações.

Após esse ciclo o biocoque foi pesado em balança digital com precisão de 0,01 g para verificar o percentual da massa desprendida do mesmo durante o ensaio. O resultado foi expresso em percentual de durabilidade, conforme a equação (26), sendo que quanto mais próximo a 100% melhor é a durabilidade do material.

$$\sigma_d = \frac{m_f}{m_i} * 100 \quad (26)$$

Onde:

σ_d : Durabilidade (%);

m_f : Massa final (g);

m_i : Massa inicial (g).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Resultados dos Ensaio preliminares

Inicialmente foi realizado as produções preliminares de biocoque de casca e serragem, variando-se a temperatura final do processo, iniciando em 220 °C e diminuindo-se gradativamente a temperatura em intervalos de 20 °C, até a temperatura de 160 °C.

A Tabela 2 mostra os resultados para as dimensões e densidade dos biocoques, medidos e pesados respectivamente por paquímetro analógico e balança digital.

Tabela 2 - Resultados preliminares da formação e densidade dos biocoques

	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Massa (g)	Densidade (kg.m ⁻³)
BC casca (160 °C)	38,24	17,52	25,1	1247,42
BC casca (180 °C)	38,26	15,82	24,9	1369,03
BC casca (200 °C)	NF	NF	NF	NF
BC casca (220 °C)	NF	NF	NF	NF
BC serragem (160 °C)	38,24	17,78	25,1	1229,18
BC serragem (180 °C)	38,24	17,78	25,1	1369,35
BC serragem (200 °C)	NF	NF	NF	NF
BC serragem (220 °C)	NF	NF	NF	NF

Fonte: Autoria própria. NF: Não formou.

Os biocoques produzidos com 220 °C, foram carbonizados dentro do molde e o material carbonizado “escoou” por entre as paredes do molde e do pistão metálico, fazendo com que o material não tivesse estrutura física suficiente para ser analisada. Ressalta-se que para garantir a seguridade do equipamento, o teste foi interrompido antes dos 10 minutos da temperatura de permanência inicialmente estipulada. Com isso, a temperatura de produção de 220 °C foi descartada para ambos os materiais.

Os biocoques produzidos com temperatura de 200 °C, tiveram seu corpo parcialmente carbonizado, observado pela coloração escura e partículas quebradiças, tendo o mesmo efeito de escoamento por entre as paredes do molde e pistão, porém em menor proporção. Essa temperatura de produção também foi descartada para ambos os materiais.

Os biocoques produzidos com temperatura de 180 °C, tiveram um resultado satisfatório em relação a sua aparência física, superfície lisa, sem trincas aparentes, massa inalterada em comparação a massa inicial e densidade aparente acima de 1.200 kg.m⁻³, semelhante aos valores e resultados obtidos por alguns autores (MIZUNO *et al.*, 2016; MIZUNO; IDA; FUCHIHATA, 2011). Esse último fator (densidade acima de 1.200 kg.m⁻³, foi determinante na escolha e definição da temperatura de produção.

Os biocoque produzidos com temperatura de 160 °C, tiveram comportamentos e propriedades físicas semelhantes aos biocoques produzidos na temperatura final de 180 °C, entretanto com o valor da densidade aparente ligeiramente inferior em comparação aos biocoques preparados com temperatura final de 180 °C. Essa temperatura de processo também foi descartada no presente trabalho devido a opção pela produção dos biocoques com temperatura máxima de 180 °C.

Após as produções dos biocoque e com base nos resultados preliminares, seguindo os requisitos básicos para que o produto fosse classificado como biocoque, e considerando o de menor custo/tempo de produção, ficou estabelecido que o tratamento com 180 °C e tempo de permanência na temperatura máxima de 10 minutos, seria produzido adotado para a realização dos estudos. Na Figura 8 é mostrado o biocoque produzido com os parâmetros pré-definidos nos ensaios preliminares (temperatura de 180 °C e tempo de permanência sob temperatura máxima de 10 minutos).

Figura 8 - Biocoque de serragem feito sob temperatura de 180 °C



Fonte: Autoria própria

Não foi possível a produção do biocoque em altas temperaturas devido as pressões e temperatura geradas no material serem superiores ao suportado pelas vedações do molde. A alta

temperatura e pressão pode ter ocasionado a vaporização da água, facilitando a saída do material por entre as paredes do molde, juntamente aos vapores e gases formados no interior do molde.

Após definir e fixar a temperatura de produção em 180 °C para os demais biocoques, o mesmo foi cortado (Figura 9) para verificar se o núcleo (região central) do biocoque encontrava-se com o mesmo aspecto físico (coloração, estrutura física, porosidade) das regiões mais superficiais, afim de verificar se o tempo de permanência de 10 minutos foi suficiente para alterar, inclusive, a região mais distante em relação as superfícies da amostra que estavam em contato físico com o calor transferido pelas paredes do molde.

Figura 9 - Biocoque de casca, imagem do interior totalmente convertido pela processamento de fabricação.



Fonte: Autoria própria

De acordo com a análise visual da região nuclear do biocoque, constatou-se que o tempo de 10 minutos de permanência sob a temperatura máxima, garantiu a homogeneidade requerida pelo biocoque, nestas condições.

Verificou-se que a densidade dos biocoques ficaram dentro da faixa requisitada para serem caracterizados como biocoques, de 1.200 a 1.400 kg.m⁻³, sugeridas por Ida *et al.* (2008) para ambos os materiais (casca e serragem) e para temperaturas de 160 e 180 °C.

Outro detalhe importante a ser considerado foi que a massa inicial, permaneceu inalterada, mesmo após o processo de aquecimento e compactação. Este fator deve-se a pressão interna do material no interior do molde que não permitiu que os componentes se volatilizassem, permanecendo abaixo da região de fluido supercrítico.

4.2 Teor de umidade e análise imediata.

Os resultados para os teores de umidade e as respectivas análises imediatas são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Teor de umidade e análises imediatas

Análises (%)	Casca	BC casca	Serragem	BC Serragem
Umidade	8,81 ±0,4	7,82 ±0,27	40,81 ±0,45	8,89 ±0,55
Cinzas	8,10 ±0,1	7,47 ±0,27	1,11 ±0,09	1,10 ±0,01
Voláteis	74,85 ±1,35	72,48 ±0,38	82,24 ±0,29	78,59 ±0,98
Carbono fixo	17,05 ±1,43	20,04 ±0,65	16,66 ±0,39	20,31 ±0,99

Fonte: Autoria própria. Média de valores de triplicata, seguido de intervalo de confiança (95 %)

O valor referente ao teor de umidade das amostras de casca e serragem foram verificados imediatamente após a coleta do material. A casca encontrava-se com percentual de 8,80%, proporção de umidade ideal para o processo de compactação da amostra, enquanto que a serragem encontrava-se com teor de umidade elevado (40,81%) e necessitou passar por secagem em estufa até atingir aproximadamente 10,00 ±0,5% para favorecer o processo de compactação da amostra.

Após o processo de compactação os biocoques foram analisados e tiveram o teor de umidade baixado em aproximadamente 1,00% em relação ao teor de umidade do material antes do processamento de compactação. Entretanto, essa diferença não foi suficiente para alterar a massa do material, verificado em balança digital.

O teores de umidade dos biocoque ficaram entre uma faixa aceitável para serem utilizados como combustíveis sólidos, inclusive apresentando teores ligeiramente abaixo do sugerido como umidade ideal para compactação e utilização como combustível sólido, conforme sugerido por alguns estudos na área (GONÇALVES *et al.*, 2013; HANSTED, Ana Larissa S. *et al.*, 2016; YAMAJI, F. M. *et al.*, 2013).

O teor de cinzas, conforme esperado, não mostrou diferenças significativas após o processo de compactação do biocoque. Cabe ressaltar que o teor de cinzas da casca e do biocoque da casca encontrados para o presente trabalho foram relativamente altos, mas não excludentes para utilização como combustível sólido. Essa limitação deve-se principalmente pela possibilidade, reações químicas indesejadas, aumento na frequência da manutenção e

possíveis danos causados nos queimadores, fornos e caldeiras devido a incrustações, além de aumentar a quantidade de resíduos após a combustão (VIEIRA, A. C. *et al.*, 2013; VITAL, B. R.; ANDRADE; VALENTE, 1989).

O volume de casca em relação a madeira do eucalipto em média é de 10 a 15%, portanto, caso ambos sejam utilizados em conjunto e proporcionalmente, o valor das cinzas da casca não contribuiria significativamente para com o aumento da proporção de cinzas do material (OLIVEIRA, J. T. Da S. *et al.*, 1999).

O teor de materiais voláteis indica o grau de reatividade do material e contribuem para com a ignição do material, ou seja, quanto mais volátil é o material, normalmente mais fácil de entrar em combustão, inclusive em alguns casos, espontaneamente (HANSTED, Ana Larissa S. *et al.*, 2016; VIEIRA, A. C. *et al.*, 2013).

O biocoque, quando comparado a briquetes, apresentou o teor de voláteis semelhante, porém, quando comparado ao coque ou carvões, o teor de voláteis pode ser considerado alto (SOARES *et al.*, 2014).

O teor de carbono fixo é bastante desejado aos combustíveis sólidos por fornecerem energia e representarem a parcela de alta resistência térmica do material, durante o processo de combustão (CHRISOSTOMO, 2011).

O percentual de carbono fixo dos biocoques de casca e de serragem tiveram aumento relativo, considerado ao carbono fixo dos materiais antes da compactação. Este fator está relacionado a diminuição dos teores de materiais voláteis, pois esse atributo é inversamente proporcional ao carbono fixo.

O ganho no percentual de carbono fixo, teoricamente aumenta a resistência térmica do material, e, portanto, é um fator requerido para o combustível utilizado nos fornos siderúrgicos, como no caso do biocoque.

Cabe ressaltar que o teor de carbono fixo pode ser elevado e o teor de materiais voláteis diminuído caso seja feito um processo de pirólise no material, para atingir características necessárias, dependendo das suas aplicações.

Os valores referentes a análise imediata são similares aos valores apresentados por Eloy *et al.* (2016), Sette Junior *et al.* (2018) e Duarte *et al.* (2018), corroborando com os resultados no presente estudo.

4.3 Análise elementar

Os percentuais dos principais elementos químicos presentes nos materiais combustíveis foram verificados e mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise Elementar

Análises (%)	Casca	BC casca	Serragem	BC Serragem
Carbono	44,75 ±0,25	43,72 ±0,22	47,3 ±0,20	46,4 ±0,22
Hidrogênio	5,44 ±0,09	6,03 ±0,4	5,91 ±0,05	6,41 ±0,10
Nitrogênio	0,4 ±0,0	0,5 ±0,01	0,1 ±0,0	0,26 ±0,0
Oxigênio	49,3 ±0,34	42,25 ±0,26	46,59 ±0,25	45,83 ±0,29
Enxofre	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Fonte: Autoria própria. Média de valores de duplicata, seguido de intervalo de confiança (95 %)

A partir da análise elementar foi possível verificar que o Carbono é o elemento com maior percentual dentre os analisados, variando de aproximadamente 43 a 48%.

O alto teor de carbono está diretamente relacionado ao poder calorífico superior de combustíveis sólidos (DEMIRBAS, A.; DEMIRBAS, H., 2004; PROTÁSIO *et al.*, 2011). Apesar de o Carbono não ser o elemento com maior poder calorífico, perdendo para o Hidrogênio, é o mais representativo nos combustíveis sólidos devido seu maior percentual.

A análise elementar permitiu verificar que o processo de compactação do biocoque não altera significativamente o material.

O alto teor de Oxigênio presente nos materiais (41 a 46%), indicam que o material tem potencial para uso siderúrgico. Durante o processo de oxirredução do minério de ferro, em fornos siderúrgicos, o elemento Oxigênio reage facilmente e liga-se quimicamente a outros elementos, alguns inclusive considerados como impurezas, como por exemplo o Nitrogênio, Fósforo e o Enxofre, presente nos minérios de ferro. Essa ligação contribui para com a remoção desses elementos em forma de gases que podem ser filtrados e coletados, ou lançados na atmosfera (DRUMM *et al.*, 2014).

O teor de Enxofre é altamente indesejado na maioria das aplicações, principalmente as que submetem os materiais a temperaturas, pois o Enxofre liga-se facilmente com o Oxigênio, formando os gases de dióxido de enxofre (SO_x), que quando liberadas na atmosfera provocam

a formação de gases de efeito estufa, chuvas ácidas e proporcionam outros aspectos ambientais (DRUMM *et al.*, 2014).

O teor de nitrogênio também não é benéfico para com o valor energético do material, portanto, o baixo teor desse elemento no material favoreceu a não formação ou menor formação de dióxido de nitrogênio (NO_x), que também é um dos gases de efeito negativo no ambiente.

Diferentemente ao sugerido por alguns autores, o teor de Hidrogênio e Carbono não reduziram seus teores durante o aquecimento das amostras na preparação. Esse efeito deve se ao fato de o material estar mantido sobre pressão durante todo o processo de aquecimento até o resfriamento, não permitindo que os componentes se volatilizassem.

4.4 Espectrofotometria

4.4.1 Espectrofotometria de energia dispersiva por raio-x (EDS)

O Quadro 7 mostra os elementos químicos encontrados durante a análise de EDS, de acordo com a ampliação (aumento) utilizada.

Quadro 7 - Elementos químicos identificados pela espectroscopia de energia dispersiva durante a aquisição de imagens no MEV/EDS para os biocoques.

	Ampliação	Elementos químicos
BC casca	100 x	C, O, Ca, Si, Al, K, Cl, Mg
BC casca	400 x	C, O, Ca, Al, Si, K, Cl, Mg
BC casca	800 x	C, O, Al, Si, Ca, K, Cl
BC serragem	100 x	C, O, Ca, Al, Cl, Si
BC serragem	400 x	C, O, Al, Cl, Si
BC serragem	800 x	C, O, Cl, K, Ca, Al, Si, Mg

Fonte: Autoria própria. Elementos químicos apresentados em ordem crescente, proporcional ao percentual encontrado pela varredura do equipamento.

Todas as amostras, independente da resolução utilizada para a análise, apresentaram os elementos químicos de Carbono, Oxigênio, Alumínio, Cloro e Silício. Elementos como, Cálcio, Potássio e Magnésio, também foram encontrados nos dois materiais analisados.

A biomassa de modo geral é constituída por macronutrientes com arranjo estrutural amorfo, o que contribui para com a semelhança na composição química das amostras analisadas (MAIA, 2017).

Os resultados quantitativos para o Carbono e Oxigênio apresentados nos resultados da análise elementar (Tabela 4) mostraram que aproximadamente 85 % da biomassa analisada é composta por esses dois elementos, corroborando para com o maior percentual encontrado na análise de EDS.

4.4.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O Quadro 8 - Principais atribuições das bandas espectrais de FTIR para os componentes orgânicos. mostra demais atribuições para as bandas dos espectros dos materiais.

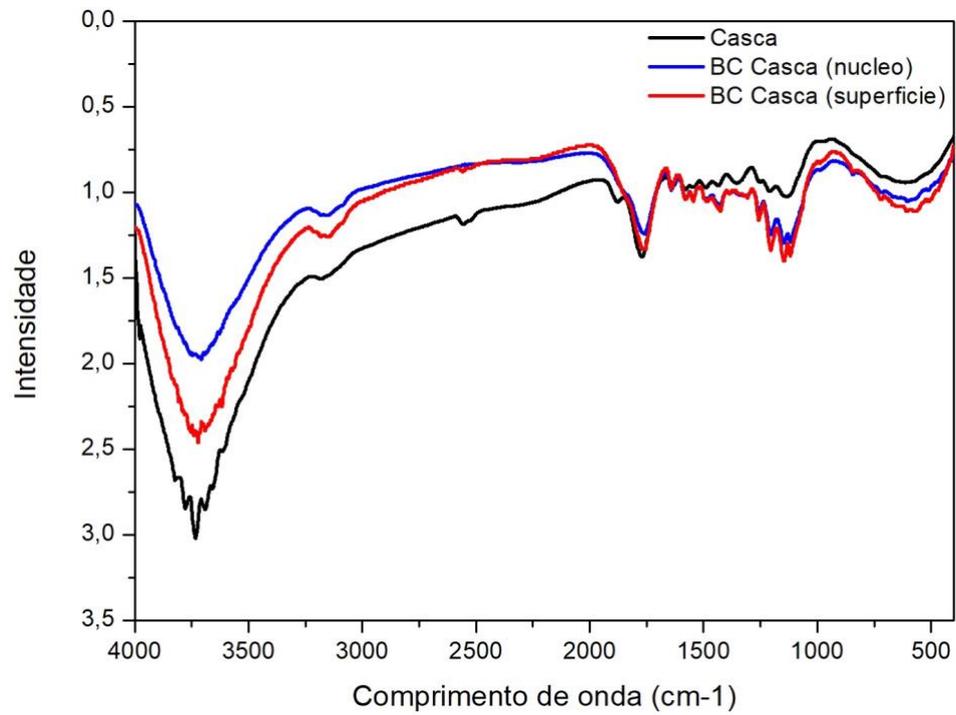
Quadro 8 - Principais atribuições das bandas espectrais de FTIR para os componentes orgânicos.

Banda (cm-1)	Grupo funcional	Atribuição
3600-3000	O-H	Alcool, fenois e hidroxilas
3100-3000	C-H	Alcenos e grupos aromáticos
3000-2850	C-H	Alcanos
1750-1700	C=O	Deformação de C=O em carboidratos
1600-1475	C=C	Estiramento de C=O em alcenos e aromáticos de lignina
1500-1200	C-H	Vibrações de anéis aromáticos de lignina
1300-1000	C-O / C-H	Vibrações de C-H em celulose e C-O em ligninas
900-800	C-H	Deformações de C-H em cellulose, alcanos

Fonte: Autoria própria. Adaptado de (CHRISOSTOMO, 2015; MAIA, 2017; SILVERSTEIN; WEBESTER, 2000).

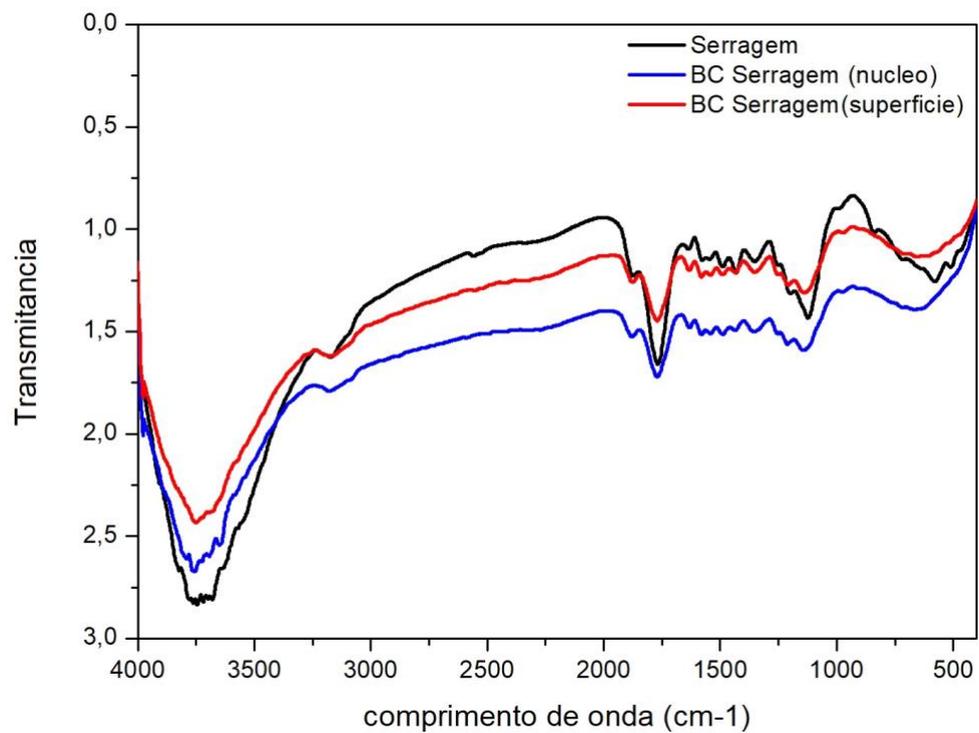
Os espectros obtidos pela análise de FTIR, para a casca e as regiões superficial e nuclear dos biocoques de casca, são mostrados na Figura 10, e para as mesmas condições na serragem, na Figura 11.

Figura 10 - Espectros de FTIR da casca e do biocoque de casca, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

Figura 11 - Espectros de FTIR da serragem e do biocoque de serragem, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

Foi possível observar uma ampla banda de 3.450 cm⁻¹, que corresponde aos grupos de hidroxilas e ligações O-H, referentes a principalmente cadeias de celulose e lignina presente nos materiais.

A faixa compreendida entre 1800 e 800 cm⁻¹, traz muitas informações importantes para a caracterização da madeira e materiais lignocelulósicos. Nessa faixa é atribuída a presença de celulose, hemicelulose e ligninas (CHRISOSTOMO, 2015; SILVERSTEIN; WEBESTER, 2000).

Cabe ressaltar que não houve mudanças significativas na presença dos componentes analisados, para os biocoques, comparados ao material sem tratamento. Este fator evidencia que o material, mesmo após a submissão de alta pressão e elevada temperatura, apresentou mudanças sutis em sua composição química.

4.5 Difração de raio-x (XRD)

Os espectros obtidos pelo difratometro de raio-x possibilitam identificar o arranjo predominantemente amorfo dos materiais, com poucas cristalinidade. O difratograma mostrou para todos os materiais dois picos com bandas largas entre 20 e 30° 2 θ .

A região com pico de 2 θ = 22,5 °, são características da formação dos anéis glicosídicos da celulose, comumente encontradas na matriz amorfa de celulose (HU; HSIEH, 1996; MIRANDA *et al.*, 2014; SANTOS, 2015).

A região com pico de 2 θ = 16,5 °, é identificado por alguns autores como a parte amorfa característica da lignina e hemicelulose da madeira (MIRANDA *et al.*, 2014; SANTOS, 2015).

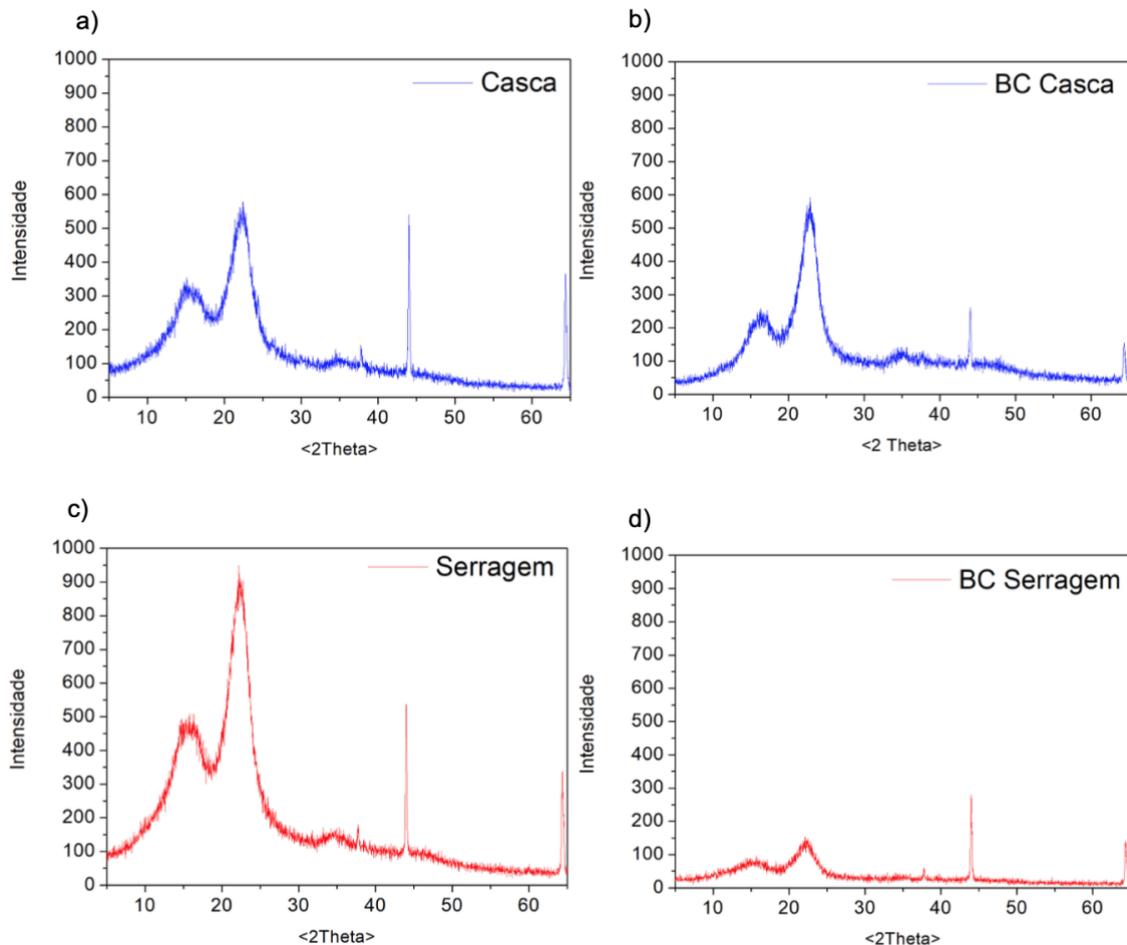
Foi possível observar que após o processamento do biocoque nos materiais, manteve-se os picos referentes a região cristalina das amostras, para ambos materiais, com diminuição mais acentuada na intensidade relativa dos sinais no processamento da serragem. A cristalinidade da biomassa é influenciada pelo teor de lignina, ceras e polioses, com isso, a serragem de eucalipto mostra elevados níveis de cristalinidade em comparação a outros materiais lignocelulósicos. (RAMBO, 2013)

A serragem, mostrou-se bastante sensível ao processamento do biocoque, diminuindo consideravelmente a presença de arranjos cristalinos. Entretanto, esse fato pode resultar em uma boa característica para o biocoque, pois a estrutura amorfa da madeira, de modo geral tende a

ser um material mais resistente (física e termicamente) após o processamento do biocoque (SANTOS, 2015).

Os resultados obtidos para os materiais casca, serragem e respectivos biocoques, complementaram os resultados obtidos na análise de FTIR, e são mostrados na Figura 12

Figura 12 - Espectros obtidos nas análises de difratometria de raio-x.

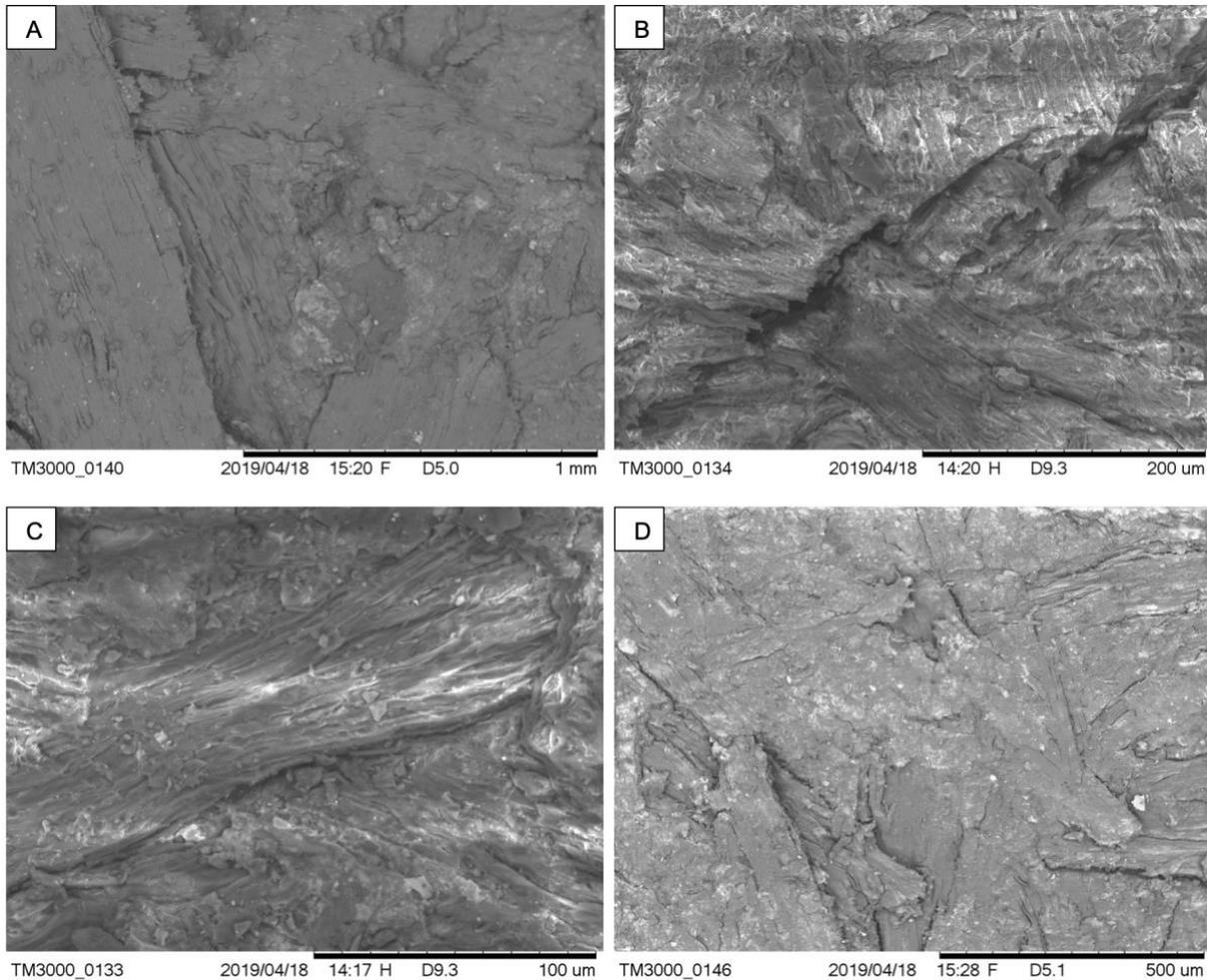


Fonte: Autoria própria.

4.6 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 13 mostra as imagens do MEV, obtidas com ampliação de 100, 400 e 800 vezes para a região nuclear e ampliação de 150 vezes para a região da superfície do biocoque da casca, respectivamente.

Figura 13 - Microscopia do biocoque de casca. (a) região nuclear com aumento de 100 x. (b) região nuclear com aumento de 400 x. (c) região nuclear com aumento de 800 x. (d) região da superfície com aumento de 150 x.



Fonte: Autoria própria.

Foi possível verificar nas imagens que o material apresentou bom nível de compactação por não apresentar as porosidades e rugosidades características da madeira utilizada.

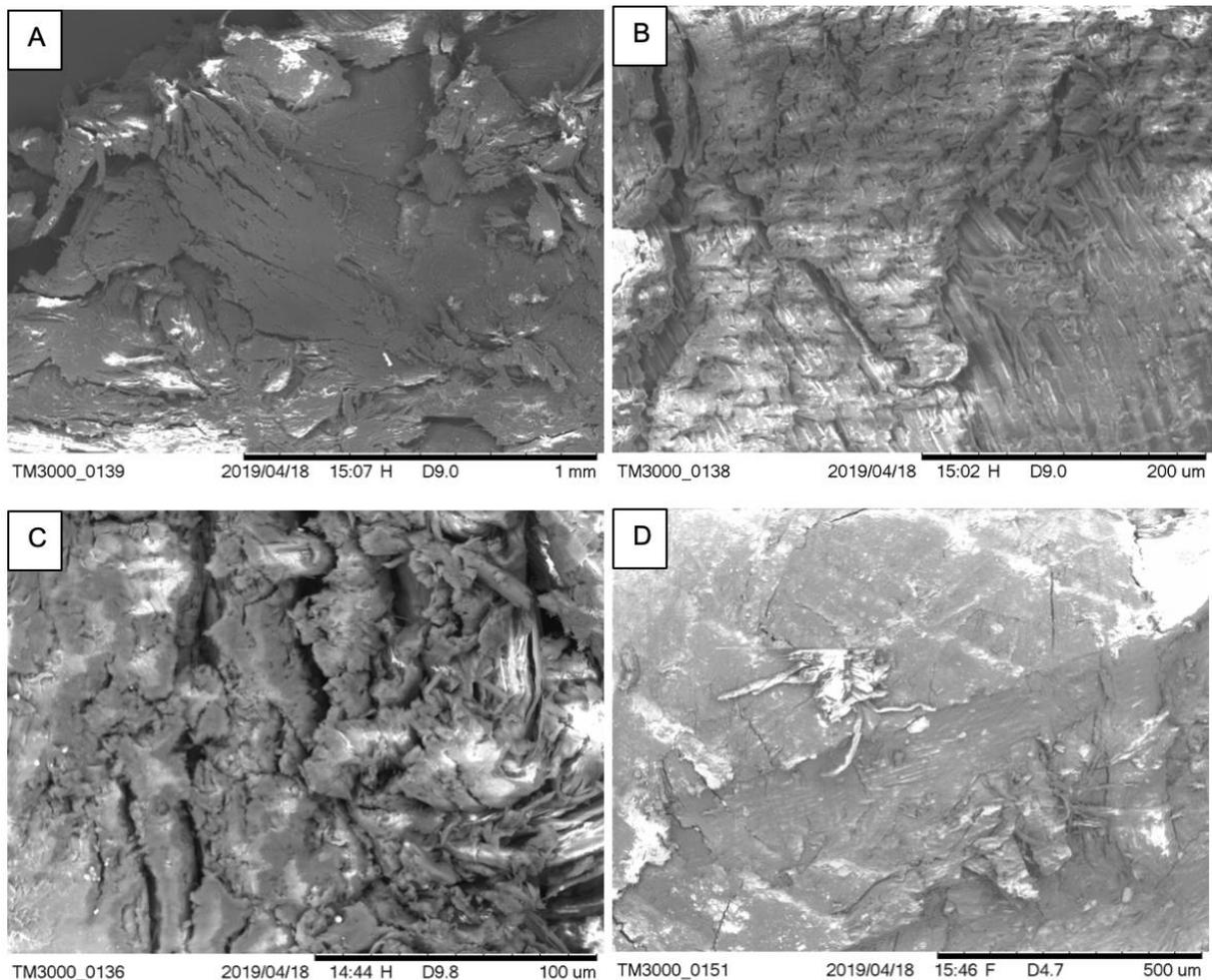
Possivelmente, o amolecimento da lignina devido a elevação de temperatura e pressão no processo de compactação do biocoque, favoreceram o preenchimento dos poros e corroboraram para com a adesão entre as partículas dos materiais.

A imagem da superfície dos biocoques, mostraram que os materiais possuem superfície menos rugosa comparada a imagem da região nuclear, sendo mais evidente no biocoque de serragem.

A baixa observância de porosidade na região nuclear e superfície nas imagens explicam o alto valor da densidade obtido para os biocoques de casca e serragem. A Figura 14 mostra as

imagens do MEV, obtidas com ampliação de 100, 400 e 800 vezes para a região nuclear e ampliação de 150 vezes para a região da superfície do biocoque da serragem, respectivamente.

Figura 14 - Microscopia do biocoque de serragem. (a) região nuclear com aumento de 100 x. (b) região nuclear com aumento de 400 x. (c) região nuclear com aumento de 800 x. (d) região da superfície com aumento de 150 x.



Fonte: Autoria própria.

4.7 Poder calorífico

A Tabela 5 mostra o resultado para o poder calorífico superior, inferior e útil dos materiais.

O poder calorífico superior dos biocoques da casca e da serragem tiveram um ganho insignificante do poder calorífico superior e do poder calorífico inferior. Este fator corrobora com as afirmações, que, o processamento de compactação do biocoque, mesmo com a elevação

da temperatura do material, não altera significativamente no ponto de vista energético e químico do material.

Tabela 5 - Poder calorífico dos materiais

Análises (kJ.kg ⁻¹)	Casca	BC casca	Serragem	BC Serragem
PCS	17,53 ±0,13	17,97 ±0,07	19,39 ±0,16	19,58 ±0,04
PCI	16,38	16,69	18,14	18,22
PCS _u	15,99	16,57	11,48	17,84
PCI _u	14,73	15,2	9,77	16,39

Fonte: Autoria própria. Média de valores de duplicata, seguido de intervalo de confiança (95 %)

Comparando-se o valor do poder calorífico útil em base seca dos materiais, nota-se um aumento de 3% para o biocoque de casca e 55% para o biocoque de serragem. Este aumento deve-se a diferença de umidade inicial da amostra, mostrado na Tabela 3, que para este cálculo, foi levado em consideração.

O poder calorífico útil é baseado no resultado real do material em uso, conforme coletado ou recebido, enquanto que o poder calorífico Superior e inferior, consideram a amostra isenta de umidade.

O poder calorífico inferior útil também teve um aumento considerável de aproximadamente 3% e 67%, respectivamente para os biocoques de casca e serragem.

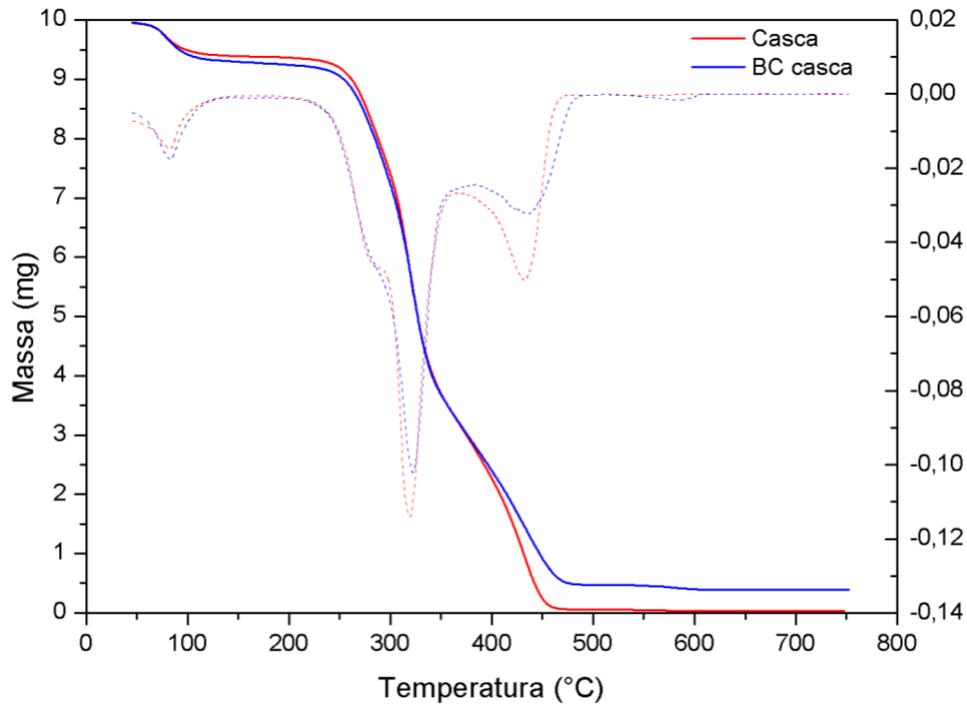
O poder calorífico útil do material foi negativamente influenciado pelo teor de umidade contido na amostra, corroborando com a afirmação de vários estudos de outros autores (DEMIRBAS, A.; DEMIRBAS, H., 2004; HANSTED, A. L. S. *et al.*, 2016; MARTINS, A. F. *et al.*, 2007; YAMAJI, F. M. *et al.*, 2013).

4.8 Termogravimetria

A análise termogravimétrica possibilita analisar o comportamento térmico do material e sua degradação em função do tempo ou temperatura, quando submetido a variações de temperatura.

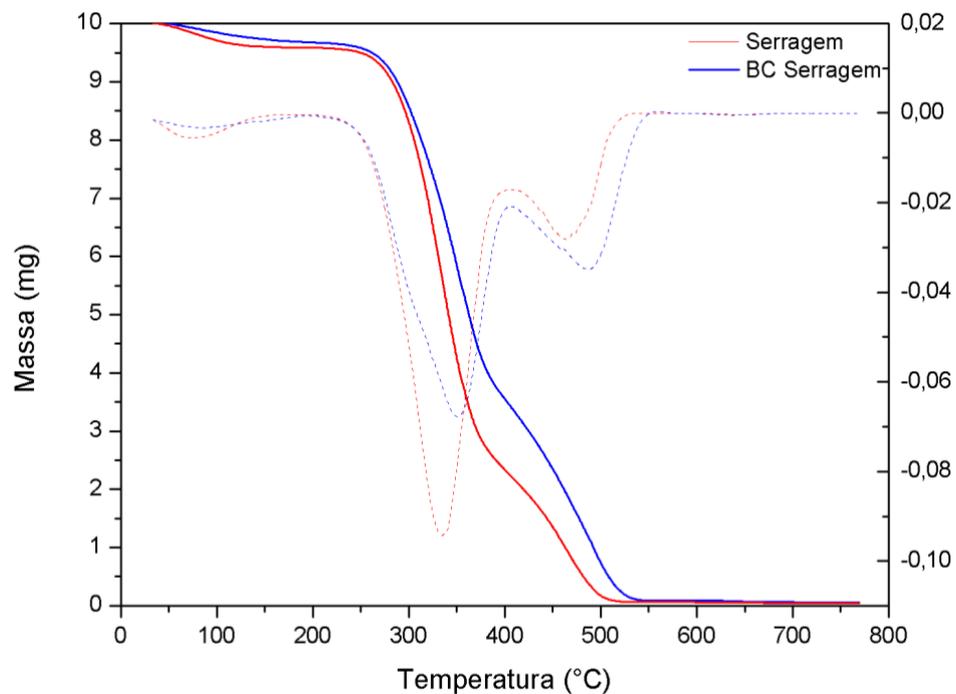
As curvas termogravimétricas da casca e biocoque da casca e da serragem e biocoque da serragem, em atmosfera oxidante, são mostradas respectivamente na Figura 15 e Figura 16.

Figura 15 - Curvas TG e DTG da casca e biocoque da casca, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, em atmosfera oxidante de ar sintético com vazão de 20 mL.min⁻¹.



Fonte: Autoria própria

Figura 16 - Curvas TG e DTG da serragem e biocoque da serragem, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, em atmosfera oxidante de ar sintético com vazão de 20 mL.min⁻¹.



Fonte: Autoria própria

As curvas termogravimétricas da casca e do biocoque da casca apresentaram comportamentos semelhantes com basicamente três etapas de degradação.

Na primeira etapa, da temperatura ambiente até próximo aos 150 °C, houve a perda de massa inicial referente a secagem de umidades residuais das amostras (já que a amostra teoricamente devia estar isenta de umidade), principalmente por águas que permaneceram, por adesão, entre as paredes celulares e necessitaram de maior quantidade de energia para serem totalmente liberadas (PEREIRA, B. L. C. *et al.*, 2013). Esse processo é caracterizado como endotérmico, pois, consome parte da energia do sistema.

Após essa temperatura um patamar horizontal foi formado até próximo a temperatura de 200 °C, com baixa (ou sem) ocorrência visível de perda de massa.

Na segunda etapa, entre 200 e 300 °C, ocorreu o processo de perda de massa mais acentuado dos materiais, ocasionado pela decomposição dos componentes, e conseqüentemente, a liberação de matérias voláteis.

Ainda na segunda etapa, entre 300 e 400 °C houve uma alteração, quase que imperceptível, na inclinação da curva TG, que foi evidenciada pela curva DTG. Essa mudança de comportamento foi considerada como a fase de transição na degradação da hemicelulose para a celulose, que por sua vez tem maior estabilidade térmica.

Na terceira etapa, após a temperatura de 400 °C até aproximadamente 500°C, houve novamente uma pequena alteração no comportamento da curva termogravimétrica, diminuindo a razão da decomposição do material. Essa alteração pode ser explicada pela diminuição da celulose, visto que nessa faixa de temperatura praticamente toda a celulose já se degradou, e o aumento da degradação da lignina que possui maior resistência térmica.

Comparando as curvas termogravimétricas da casca e da serragem na Figura 15 e Figura 16, foi visível a semelhança no comportamento da decomposição dos materiais, inclusive, as três etapas iniciaram em faixas de temperatura similares.

As curvas referente a serragem tiveram um pequeno deslocamento para a direita, quando comparado ao mesmo material com casca. Isto se deve as características e aos componentes presentes nas biomassas que geram diferentes comportamentos, mesmo sendo originários da mesma planta (FENG *et al.*, 2013).

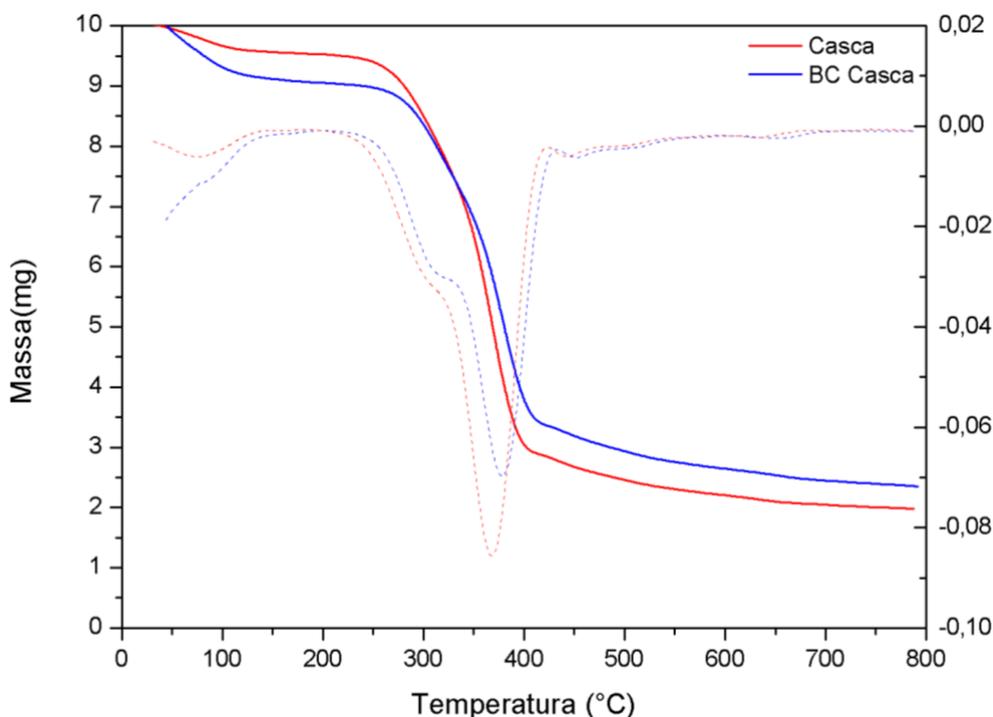
Em seguida, praticamente toda a amostra foi decomposta, restando apenas o resíduo composto por metais e elementos inorgânicos.

Estudos mostram que os principais componentes da biomassa degradam nas faixas de temperatura descritas nesse estudo, 200 a 300 °C a hemicelulose, 300 a 400°C a celulose e

entre 250 e 500 °C a lignina, e que a proporção entre esses três elementos são fundamentais para o material energético, corroborando com a análise e interpretação dos resultados (GARCIA; CARASCHI; VENTORIM, 2016; MCKENDRY, 2002). Estudos recentes mostram que a lignina pode iniciar a decomposição em 160 °C e permanecendo no material até temperaturas próximas a 900 °C, mostrando a complexidade dos materiais lignocelulósicos (YANG *et al.*, 2006).

As curvas termogravimétricas da serragem e do biocoque da serragem em atmosfera inerte de gás nitrogênio, são mostradas na Figura 17 e Figura 18.

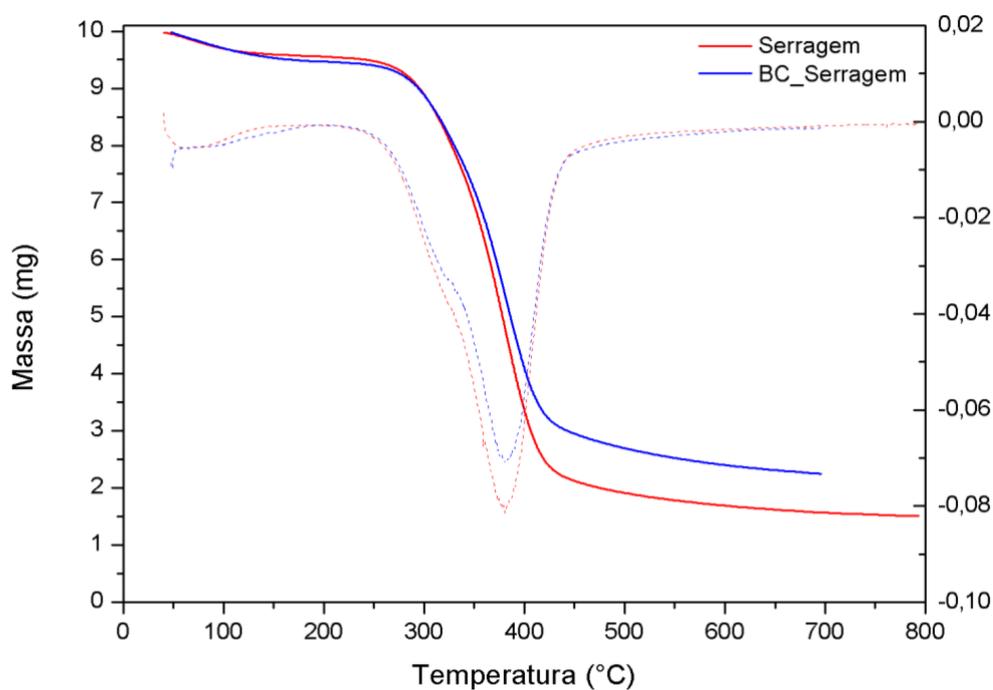
Figura 17 - Curva TG da casca e do biocoque da casca em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, em atmosfera inerte de nitrogênio (dir.) com fluxo de 20 mL.min⁻¹.



Fonte: Autoria própria

Diferentemente das curvas mostradas na Figura 15 e Figura 16, onde o comportamento dos materiais tiveram três etapas, nas curvas mostradas na Figura 17 e na Figura 18 para as corridas em atmosfera inerte de gás nitrogênio mostraram apenas duas principais etapas, que podem ser consideradas como, secagem e pirólise do material. Isto se deve ao fato de não haver a combustão dos componentes da amostra por estarem em ambiente de atmosfera inerte e controlada.

Figura 18 - Curva TG da serragem e do biocoque de serragem em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, em atmosfera inerte de nitrogênio (dir.) com fluxo de 20 mL.min.



Fonte: Autoria própria

A primeira etapa ocorre em temperatura ambiente até aproximadamente 200 °C, referente a liberação da umidade contida na amostra.

A segunda etapa pode ser dividida em duas faixas de temperatura, sendo que a primeira inicia-se em aproximadamente 200 °C a 325 °C, em que inicia a decomposição e simultaneamente a degradação dos compostos menos estáveis, como por exemplo, a hemicelulose.

A segunda etapa inicia-se em 325 °C e vai até 450 °C, onde prosseguiu a ocorrência da decomposição e degradação térmica dos componentes, porém, nesta faixa de temperatura sugere-se a decomposição e degradação predominantemente da celulose.

Após essa temperatura o material continuou sua degradação de forma mais lenta, quase que desprezível. A massa final não degradada, pode ser considerada como massa do carbono fixo e inorgânicos.

Novamente ressalta-se que essas reações ocorrem de forma simultânea, não permitindo a definição da faixa de temperatura de degradação com precisão para cada composto, tampouco a quantificação, devido a complexidade e interação entre as partículas durante as reações,

principalmente se tratando de materiais lignocelulósicos (COUHERT; COMMANDRE; SALVADOR, 2009; MAIA, 2017; YANG *et al.*, 2006).

Esses compostos possuem resistência térmica diferentes devido as suas ligações químicas complexas, como por exemplo a hemicelulose que é composta por polissacarídeos formados basicamente por açúcares, como a Glicose, Manose, Xilose, Arabinose, dentre outros componentes (BURHENNE *et al.*, 2013; FENG *et al.*, 2013; NEIVA *et al.*, 2018). Já a celulose é formada por polímeros de glicose, com cadeias de unidades de (1,4) D-Glicopiranoose (FENG *et al.*, 2013). E a lignina é uma macromolécula complexa que devido ao seu arranjo atômico, possui elevada resistência a temperatura (BURHENNE *et al.*, 2013).

Analisando as curvas termogravimétricas da casca e do biocoque sobrepostas, percebeu se o deslocamento da curva do biocoque para a direita. O deslocamento da curva TG do biocoque para a direita em relação ao mesmo material, sem tratamento, evidencia o ganho da estabilidade térmica do material após o processo de produção do biocoque, tanto para a atmosfera oxidante quanto para a atmosfera inerte.

O processo de compactação do material fez com que as partículas dos materiais se aproximem o suficiente para, aumentar a quantidade de ligações químicas entre os elementos, como por exemplo a formação de ligações ou pontes de hidrogênio. Essas ligações resistem a temperaturas mais elevadas, antes de se quebrarem, retardando o processo de degradação dos materiais (CHRISOSTOMO, 2015).

4.9 Cinética termoquímica

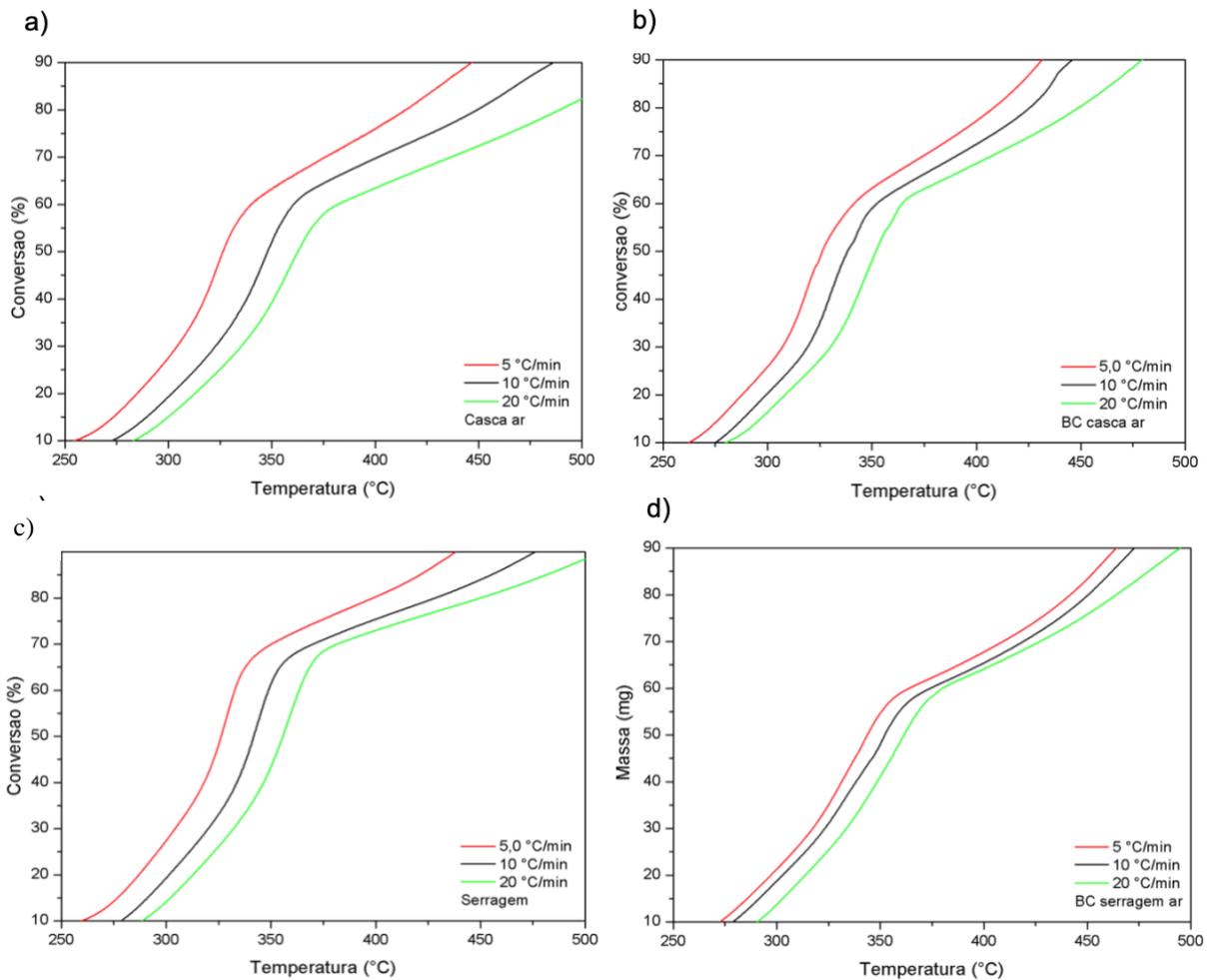
4.9.1 Parâmetros para obtenção dos dados cinéticos

A partir das curvas termogravimétricas mostradas no APÊNDICE A – Curvas termogravimétricas), foi gerado as curvas termoconversionais dos materiais, separadas em corridas com fluxo de gás oxidante (Figura 19) e com fluxo de gás inerte (Figura 20 - Curvas da termoconversão dos materiais, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹, em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 20 mL.min⁻¹).

Foi possível verificar o deslocamento para a direita, das curvas de termoconversão, conforme o aumento da razão de aquecimento para todas os materiais, independente da

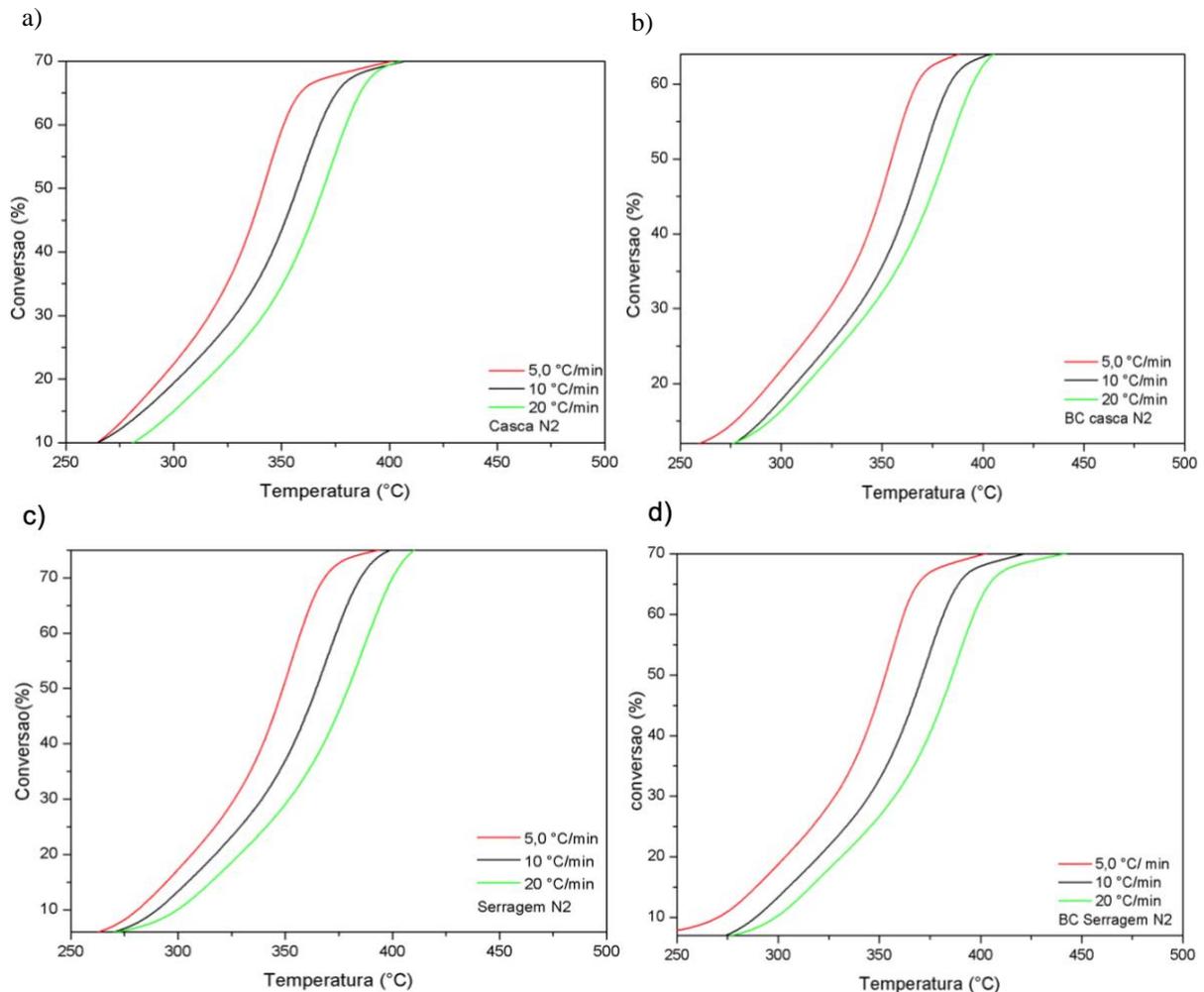
atmosfera utilizada. Todas as curvas obtiveram o comportamentos semelhantes entre si, comparando-se as diferentes razões de aquecimento.

Figura 19 - Curvas da termoconversão dos materiais, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹, em atmosfera oxidante de ar sintético com fluxo de 20 mL.min⁻¹.



Fonte: Autoria própria. Figura a) Casca; b) BC Casca; c) Serragem; d) BC Serragem.

Figura 20 - Curvas da termoconversão dos materiais, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹, em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 20 mL.min⁻¹.



Fonte: Autoria própria. Figura a) Casca; b) BC Casca; c) Serragem; d) BC Serragem.

As curvas mostradas serviram de parâmetro para os cálculos e cinéticos.

4.9.2 Energia de ativação

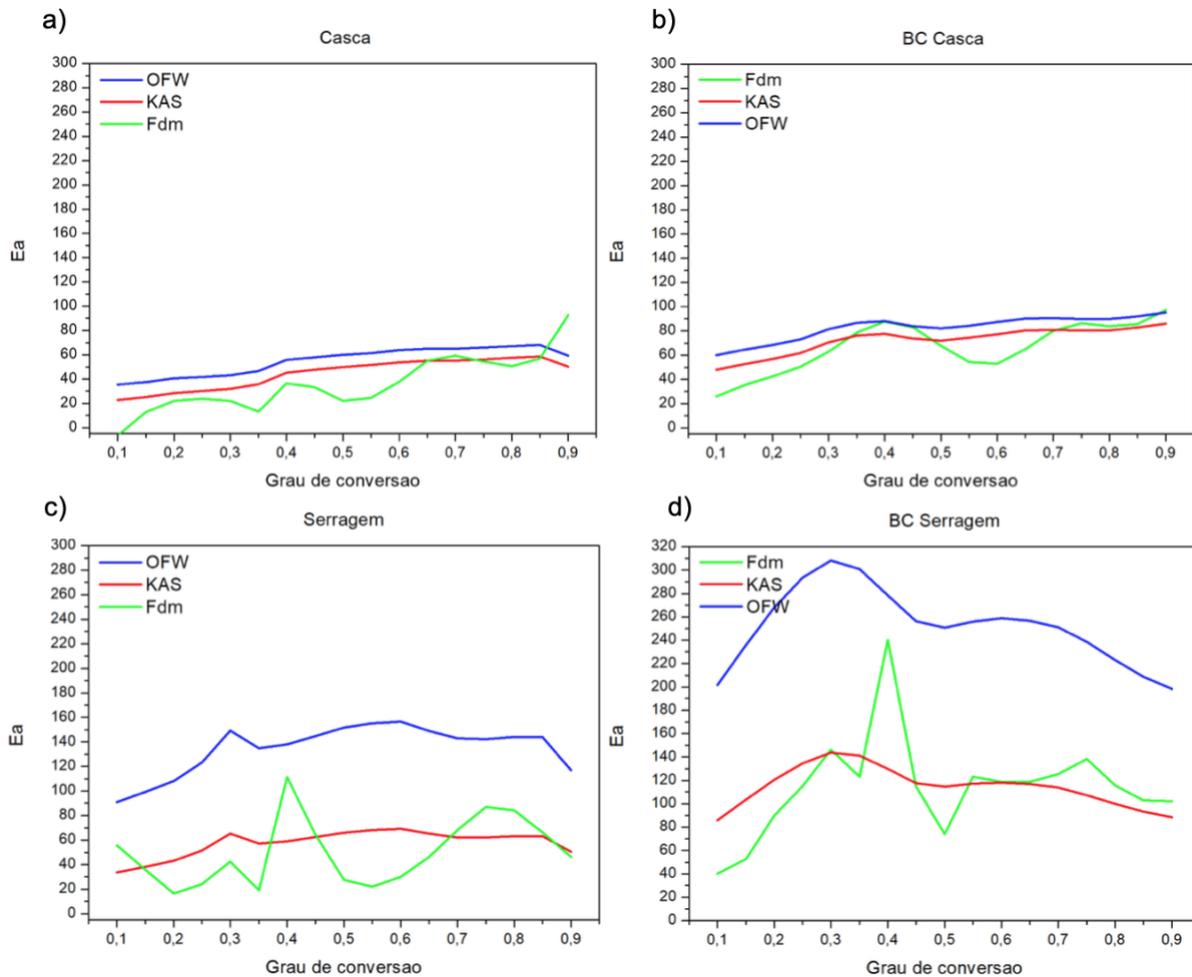
A energia de ativação referente a termoconversão dos materiais são mostrados na Figura 21 (em atmosfera oxidante) e na Figura 22 (em atmosfera inerte).

As curvas isoconversionais seguindo a metodologia integral (KAS e OFW), tiveram comportamento semelhantes (curvas relativamente paralelas) para todos os materiais.

O comportamento das curvas em ambas metodologias, tiveram comportamento mais suaves, comparados às curvas resultantes da metodologia diferencial de Friedman. Este fator

evidenciou que a metodologia de Friedman foi capaz de detectar pequenas alterações ocasionadas durante o processo de termoconversão das amostras (DOWDY, 1987).

Figura 21 - Curvas de energia de ativação versus razão de termoconversão para atmosfera oxidante.



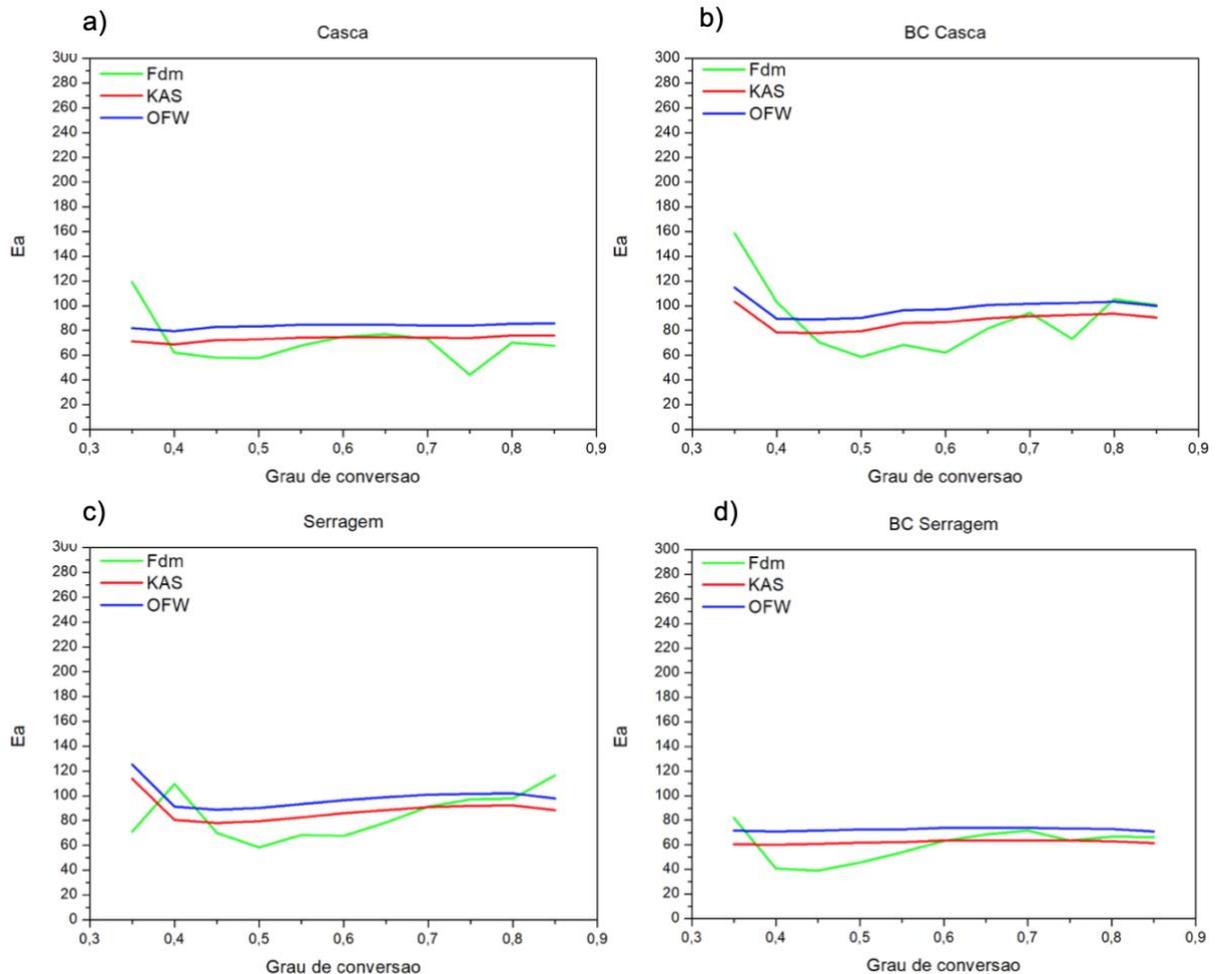
Fonte: Autoria própria.

Os resultados obtidos pela metodologia OFW apresentaram resultados maiores para a energia de ativação em todos os pontos analisados. O resultado dos valores médios da energia de ativação para a metodologia KAS e Friedman foram semelhantes, logo abaixo dos resultados para a metodologia de OFW que apresentaram resultados maiores para todos os pontos de conversão.

De modo geral, os biocoques obtiveram um sutil aumento do valor na energia de ativação, exceto para o biocoque de serragem, analisado em atmosfera inerte (Figura 9d). Este aumento é resultado do processo de compactação sob pressão e temperatura favorecendo a

formação de componentes mais estáveis termicamente. Alguns autores encontraram resultados semelhantes (MAIA, 2017)

Figura 22 - Curvas de energia de ativação versus razão de termoconversão em atmosfera inerte.



Fonte: Autoria própria.

As curvas da serragem e do biocoque da serragem tiveram comportamento relativamente diferente das demais curvas. Este fator pode ter acontecido devido a maior sensibilidade do material em relação ao processo de biocoque e principalmente as altas temperaturas, ou mesmo com a maior umidade encontrada nesse biocoque.

O mesmo material apresentou maior grau de cristalinidade, e também foi o material que teve a menor diminuição da cristalinidade após o processamento do biocoque, conforme apresentado na Figura 12, corroborando para com esses resultados.

Os demais parâmetros cinéticos, calculados, são mostrados nas tabelas do APÊNDICE B – Parâmetros cinéticos.

Foi possível verificar o resultado elevado para o fator pré-exponencial para os materiais, mostrando a alta complexidade do material durante a termoconversão, principalmente para os materiais calculados segundo a metodologia de Friedman. Os principais resultados para o alto valor do fator pré-exponencial foram para Casca (M3 e M6), BC Casca (M3 e M6), Serragem (M1, M3 e M6) e BC Serragem (M1, M3, M4 e M6), todos apresentando exponenciais acima de 10.

O valor relativamente elevado do fator pré-exponencial está diretamente ligada a estabilidade térmica dos materiais devido a polimerização dos materiais que não se volatilizaram (OLIVEIRA, L. E., 2015).

A não linearidade nos resultados e exponenciais mostrados nos resultados de fator-exponencial também mostraram os diferentes comportamentos dos materiais em cada etapa de conversão, corroborando para com a informação da alta complexidade do material lignocelulósicos (MAIA; MORAIS, DE, 2016; OLIVEIRA, L. E., 2015).

Os resultados relacionados a entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) dos materiais, mostraram que o comportamento dos materiais não foram lineares mostrando diferentes demandas energéticas para a termoconversão dos materiais para cada grau de conversão analisado.

A energia livre de Gibbs (ΔG°), para todos os materiais, apresentou resultados positivos em todos os pontos de termoconversão analisados, mostrando a necessidade de energia para que ocorra a termoconversão do material, reação não espontânea (OLIVEIRA, L. E., 2015). De modo geral, no início do processo de termoconversão a demanda energética foi maior, diminuindo gradativamente ao longo da conversão do material.

4.10 Densidades

A Tabela 6 mostrou o aumento da densidade do material, após passar pelo processo de compactação e formação do biocoque. Para ambos os materiais, houve elevação acima de 500% na densidade dos biocoques.

O aumento da densidade contribuiu para com vários fatores, como por exemplo:

- Diminuição do volume do material para estocagem;

- Redução na frequência de alimentação de fornos ou queimadores;
- Ampliação das possibilidades no manuseio e no transporte;
- Maior resistência a combustão espontânea;
- Acréscimo da estabilidade higroscópica;
- Homogeneidade física do material.

Tabela 6 - Densidade dos materiais antes e após o processo de produção do biocoque.

	Densidade (kg.m ⁻³)	Dens. Energética (MJ.m ⁻³)
Casca	234,08 ±2,51	4,10
BC casca	1302,37 ±0,94	23,40
Serragem	241,06 ±5,49	4,67
BC serragem	1336,09 ±0,21	26,16

Fonte: Autoria própria. Média de valores de triplicata, seguido de intervalo de confiança (95 %)

Foi possível verificar que a média dos resultados apresentados para os ensaios preliminares do biocoque mostrados na Tabela 2, foram relativamente maiores comparado aos resultados mostrados na Tabela 6.

Possivelmente o maior número de repetições (amostras) utilizado corroborou para com essa redução do valor médio, entretanto, estatisticamente, as médias dos valores não apresentaram diferença significativa.

A densidade energética permitiu verificar o resultado e o ganho energético por unidade de volume dos materiais combustíveis antes e após o processamento do biocoque. Os resultados para a densidade energética foram proporcionais aos resultados da densidade, pois o poder calorífico dos materiais foram semelhantes para todos os materiais, independente do tratamento.

A densidade energética pode ser um fator importante de cálculo para estimativas de volume de carga, e espaço para armazenamento e estocagem de material.

Os valores mostrados para a densidade energética dos biocoques no presente trabalho foram superiores as densidades energéticas encontradas para madeira in natura e briquetadas em outros estudo, conforme apresentadas por vários autores (BARROS, J. L., 2014; BARROS, L. O., 2012; JESUS *et al.*, 2017; SOUZA, F.; VALE, A. T., 2017). Essa característica viabiliza tecnicamente o uso como material combustível sólido.

4.11 Estabilidade dimensional

Os resultados para os biocoques, mensurados no intervalo de tempo pré definido são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Estabilidade dimensional dos biocoques.

Intervalo (horas)	0	1h	24h
BC casca (diâmetro em mm)	38,26	38,26	38,26
BC casca (altura em mm)	16,88	16,88	16,90
BC serragem (diâmetro em mm)	38,26	38,26	38,26
BC serragem (altura em mm)	16,34	16,36	16,34

Fonte: Autoria própria. Média de valores de duplicata.

Os resultados mostraram que não houveram alterações dimensionais nos biocoques, em nenhuma das dimensões (altura e diâmetro).

A maior estabilidade do biocoque deve-se principalmente pelo processo de produção, que consiste em manter o material sob pressão durante toda a etapa, desde o aquecimento até e resfriamento. Este fator foi determinante para diferenciar o biocoque em relação aos briquetes, pois diferentemente do biocoque, os briquetes aumentam imediatamente o diâmetro, após a retirada do molde. A dimensão longitudinal dos briquetes também aumentam consideravelmente, diminuindo gradativamente sua expansão, após o intervalo de 36 a 72 horas (YAMAJI, F. M. *et al.*, 2013).

Diferentemente do biocoque, os briquetes normalmente não são mantidos sob a mesma pressão de compactação durante o processo de resfriamento do material, portanto não atingem a mesma estabilidade dimensional, conforme resultados apresentados por alguns autores (ALEIXO DA SILVA *et al.*, 2015; BARROS, J. L., 2014; CHRISOSTOMO, 2011).

A maior estabilidade do biocoque, sugere-se também pelo amolecimento da lignina causado pela temperatura e pelo vapor de água contida na amostra, que ao entrar na fase de amolecimento, aderiu-se as partículas do material, inclusive, nas regiões nucleares desempenhando a função de ligante entre as partículas.

4.12 Resistência Mecânica

Os resultados dos ensaios mecânicos estático (tração por compressão diametral) e dinâmico (durabilidade) são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resistência mecânica e durabilidade dos biocoques.

	BC casca	BC serragem
Força (kN)	9,42 ±0,25	8,93 ±0,25
Módulo elástico (MPa)	377,93 ±22,03	507,38 ±1,62
Resistência (MPa)	11,27 ±0,63	10,69 ±0,18
Durabilidade (%)	99,87 ±0,13	99,73 ±0,13

Fonte: Autoria própria. Média de valores de triplicata, seguido de intervalo de confiança (95 %)

Os resultados mostraram a alta resistência mecânica do biocoque, atingindo respectivamente 11,27 e 10,69 MPa, para o biocoque de casca e de serragem. Esse valor foi considerado elevado e de alta resistência, principalmente quando comparados a produtos semelhantes como o briquete, estudado por autores que encontraram valores entre 0,2 e 1,2 MPa, utilizando força igual ou maior ao utilizado no presente trabalho, no processo de compactação. (ALEIXO DA SILVA *et al.*, 2015; BARROS, J. L., 2014; CHRISOSTOMO, 2011; GONÇALVES *et al.*, 2013).

O módulo de elasticidade dos materiais mostram o quão frágil o material se apresenta, além da capacidade de o material se deformar elasticamente, voltando a seu formato inicial após cessão de tensões externas atuantes (COSSOLINO; PEREIRA, A. H. A., 2010).

O valor do módulo de elasticidade dos biocoque foram de 377,93 e 507,38 MPa respectivamente para o biocoque de casca e de serragem. Considerando os resultados de resistência e módulo de elasticidade dos biocoques, pode ser considerado que o biocoque de casca além de ser mais resistente, também possui maior capacidade de deformação elástica, o que contribui para com a resistência do biocoque, principalmente relacionada a choques e impactos.

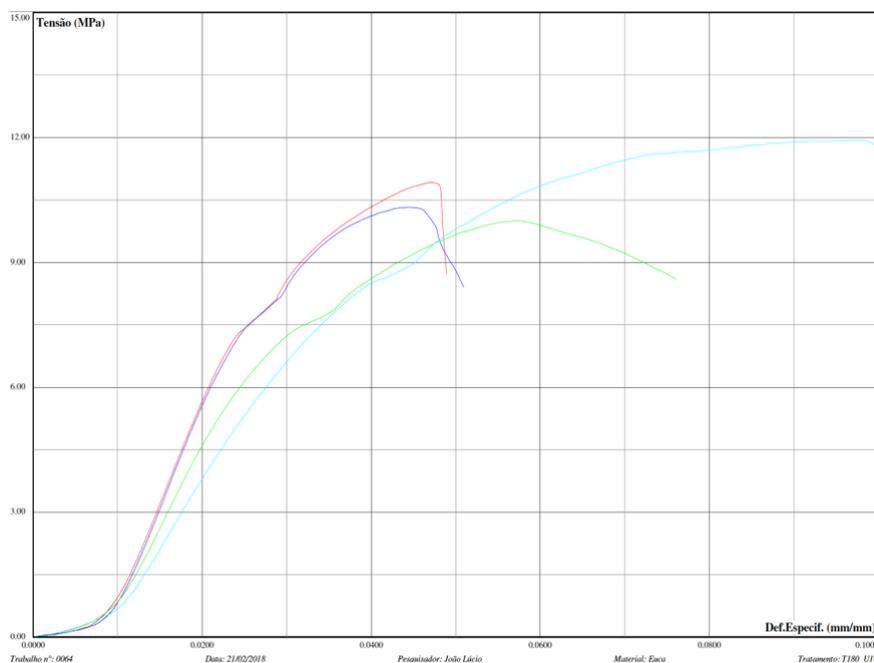
Os biocoques de casca e serragem tiveram resultados de durabilidade de 99,87 e 99,73 % de durabilidade. Confrontando os valores de durabilidade e/ou friabilidade (proporção de perda de material causado pelos choques e impactos durante o ensaio de durabilidade) o valor

foi considerado excelente. Estudos realizados por Nakashima (2017) mostram que dentre os materiais estudados por diversos autores, apresentaram resultados com durabilidade inferiores ao encontrado nesse estudo.

A resistência mecânica dos biocoques sugere que o produto é capaz de suportar choques ou cargas elevadas, no armazenamento, transporte e/ou utilização.

O biocoque de casca também apresentou maior resiliência, comparado ao biocoque de serragem, conforme constatado no gráfico tensão *versus* deformação da Figura 23.

Figura 23 - Curva tensão versus deformação dos biocoques de casca e serragem.



Fonte: Autoria própria

A resiliência expressa a energia mecânica total absorvida pela amostra antes de se fraturar, ou seja, quanto maior a área abaixo da curva tensão deformação dos biocoques, maior será a capacidade de absorver energia. O material se deformou elásticamente e plasticamente, antes de fraturar.

5 CONCLUSÃO

Foi possível identificar os principais parâmetros de temperatura (180 °C), pressão (85 MPa), tempo (10 min.) e umidade (~ 10 % em base seca) necessários para a produção dos biocoques em escala laboratorial.

As biomassas estudadas (casca e serragem de eucalipto), são materiais de grande potencial técnico para a produção de biocoques, por apresentar boa disponibilidade, e atingir as características físicas, químicas, térmicas e energéticas apropriadas para tal finalidade.

As características químicas e energéticas dos materiais não foram alterados durante o processo de produção dos biocoques, enquanto que as propriedades físicas foram consideravelmente melhoradas.

O comportamento térmico dos materiais apresentaram maior resistência a temperatura quando submetidos a razões de aquecimento mais elevadas. Os biocoques tiveram um aumento na resistência, quando comparado ao material antes do processamento.

Os modelos cinéticos integrais (OFW e KAS) tiveram comportamento semelhantes entre si e maior linearidade durante o processo de termoconversão, enquanto que o modelo diferencial (Fdm) apresentou maior oscilação e menor linearidade.

A termoconversão em fluxo de gás inerte apresentou resultados mais lineares para os pontos da razão de conversão para todos os tratamentos utilizados e para os três modelos cinéticos.

6 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Sugere-se para estudos futuros:

- Determinar e/ou simular os custos efetivos em larga escala e determinar a viabilidade econômica e de disponibilidade dos materiais estudados;
- Confrontar os resultados físico-mecânicos de biocoques produzidos com outras variações de temperatura, pressão, umidade e tempo de permanência sob temperatura;
- Estudar o processo e a caracterização do biocoque utilizando outras fontes de energia renováveis ou resíduos;
- Encontrar os parâmetros necessários e adequados para a pirólise do biocoque;
- Averiguar as mudanças e características físico-químicas do biocoque após o processo de pirólise sob temperatura e pressão.

7 REFERÊNCIAS

- ABIMAQ. **Inteligência de mercado-aço**. 2018. Disponível em: <[http://www.camaras.org.br/Arquivos/HTML/Arquivo/Inteligência de Mercado - Aço - Fevereiro_2018.pdf](http://www.camaras.org.br/Arquivos/HTML/Arquivo/Inteligência%20de%20Mercado%20-%20Aço%20-%20Fevereiro_2018.pdf)>.
- ABNT NBR 7222. **Concreto e argamassa - determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos**. 2011. Disponível em: <<https://ecivilufes.files.wordpress.com/2011/04/concreto-e-argamassa-e28093-determinac3a7c3a3o-da-resistc3aancia-c3a0-trac3a7c3a3o-por-compressc3a3o-diametral-de-corpos-de-prova-cilc3adndricos.pdf>>.
- ADRADOS, A. *et al.* Avoiding tar formation in biocoke production from waste biomass. **Biomass and bioenergy**, mar. 2015. v. 74, p. 172–179. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953415000318>>.
- ALEIXO DA SILVA, D. *et al.* Caracterização de biomassas para a briquetagem. **Floresta**. 2015. v. 45, n. 4, p. 713–722.
- ALVES, I. C. **Produção de coque metalúrgico a partir de carvão densificado por vibrocompactação em forno de soleira aquecida**. 2017. Disponível em: <https://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/7432/1/DISSERTAÇÃO_ProduçãoCoqueMetalúrgico.pdf>.
- AMANN, E.; FERRAZ, J. C. Ownership structure in the post-privatized brazilian steel industry: complexity, instability and the lingering role of the state. **Research in agricultural & applied economics**, 2004. p. 35. Disponível em: <<https://ageconsearch.umn.edu/record/30688/>>.
- AMARANTE JUNIOR, O. P. *et al.* Validação de métodos analíticos: uma breve revisão resumo. **Cad. pesq.**, 2001. v. 12, n. 1/2, p. 116–131. Disponível em: <[http://www.pppg.ufma.br/cadernosdepesquisa/uploads/files/Artigo 10\(2\).pdf](http://www.pppg.ufma.br/cadernosdepesquisa/uploads/files/Artigo%2010(2).pdf)>. Acesso em: 17 fev. 2018.
- ANEEL. BIG - banco de informações de geração. 2019. Disponível em: <http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/CombustivelPorClasse_fn1.cfm>.
- ASTM D3172. **Standard practice for proximate analysis of coal and coke**. 2013. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D3172.htm>>.
- _____. D3174. **Standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal**. 2018. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D3174.htm>>.

_____. D3175 - 01. **Standard test method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke no_pdf**. 2018. Disponível em:
<<https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D3175-01.htm>>.

_____. D4239. **Standard test method for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high-temperature tube furnace combustion**. 2018. Disponível em:
<<https://www.astm.org/Standards/D4239.htm>>.

BARROS, J. L. **Caracterização de blendas e briquetes de carvões vegetal e mineral**. UFSCar, 2014. Disponível em:
<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/8254/BARROS_Joao_2014.pdf?sequenc e=1&isAllowed=y>. Acesso em: 17 fev. 2018.

BARROS, L. O. **Densidade energética de briquetes produzidos a partir de resíduos agrícolas**. [S.l.]: Universidade de Brasília, 2012. ISBN 1100049053.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-x em cristais**. 2000. Disponível em: <<http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf>>.

BRASIL. **Plano setorial de redução de emissões da siderurgia sumário executivo**. 2010. Disponível em: <<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/57967.html>>.

_____. **Florestas plantadas: plano nacional de desenvolvimento**. 2018a. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/todas-publicacoes-de-politica-agricola/outras-publicacoes/plano-nacional-de-desenvolvimento-de-florestas-plantadas.pdf>>.

_____. **Anuário estatístico do setor metalúrgico brazilian metallurgy statistical yearbook**. 2018b. Disponível em:
<<http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1732813/ANUÁRIO+METALÚRGICO+2018.pdf/442af830-a9c6-4e75-bbc9-fef4b0f81300>>.

BRITO, J. O. O uso energético da madeira. **Estudos avançados**, 2007. v. 21, n. 59. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/0D/ea/v21n59/a14v2159.pdf>>.

BS EN 15210-2. **Solid biofuels - determination of mechanical durability of pellets and briquettes mechanical and physical properties**. 2010.

BUENO, R. D. R. **Energia e desenvolvimento sustentável: as fontes alternativas de energia e as políticas energéticas no âmbito nacional e internacional**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2010. Disponível em:
<<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/25424/000750971.pdf?sequence=1>>.

BURHENNE, L. *et al.* The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on tga and fixed bed pyrolysis. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, maio. 2013. v. 101, p. 177–184. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237013000168>>. Acesso em: 13 fev. 2018.

CALLISTER, W. D. Phase transformations. **Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach**. 2011.

CARVALHO, P. S. L.; MESQUITA, P. P. D.; MELO, L. **Panoramas setoriais mudanças climáticas siderurgia**. 2016.

CASTRO-DÍAZ, M. *et al.* Evaluation of hydrochars from lignin hydrous pyrolysis to produce biocokes after carbonization. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, mar. 2017. v. 124, p. 742–751. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237016305897>>.

CASTRO DÍAZ, M. *et al.* The effect of biomass on fluidity development in coking blends using high-temperature saos rheometry. **Energy & fuels**, 15 mar. 2012. v. 26, n. 3, p. 1767–1775. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef2018463>>.

CEMIN, D. S. **Desenvolvimento de um forno para carbonização de resíduos agroflorestais em pequena escala daniela da silveira cemin dissertação de mestrado em engenharia florestal departamento de engenharia florestal faculdade de tecnologia universidade de brásilia**. Universidade de Brasilia, 2010. Disponível em: <http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/8160/1/2010_DanieladaSilveiraCemin_completa.pdf>.

CHEN, W.-H.; PENG, J.; BI, X. T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. **Renewable and sustainable energy reviews**, 1 abr. 2015. v. 44, p. 847–866. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114010910?via%3Dihub>>.

CHRISOSTOMO, W. **Estudo da compactação de resíduos lignocelulósicos para utilização como combustível sólido**. Sorocaba: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/1164/CHRISOSTOMO_Walbert_2011.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 17 fev. 2019.

_____. **Mecanismo de ligação da serragem de madeira densificada com diferentes teores de umidade em diferentes temperaturas**. Universidade de São Paulo, 2015.

CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. **Chemical reviews**, jun. 2007. v. 107, n. 6, p. 2411–2502. Disponível

em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr050989d>>.

COSSOLINO, L. C.; PEREIRA, A. H. A. **Módulos elásticos: visão geral e métodos de caracterização**. 2010. Disponível em: <www.atcp.com.br/pt/produtos/caracterizacao-materiais.html>.

COSTA, L. C. **Parâmetros de controle do processo de coqueificação das baterias de fornos de coque da cosipa**. 2008. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3140/tde-02062008-161728/publico/texto_dissertacao_2802_a.pdf>.

COUHERT, C.; COMMANDRE, J.-M.; SALVADOR, S. Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin? **Fuel**, 2009. v. 88, n. 3, p. 408–417.

DAS, S.; SHARMA, S.; CHOUDHURY, R. Non-coking coal to coke: use of biomass based blending material. **Energy**, 1 abr. 2002. v. 27, n. 4, p. 405–414. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544201000913>>.

DEMIRBAS, A.; DEMIRBAS, H. Estimating the calorific values of lignocellulosic fuels. **ENERGY exploration & exploitation**, 2004. v. 22, n. 2. Disponível em: <<https://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1260/0144598041475198>>.

DIEZ, M. A.; ALVAREZ, R.; FERNÁNDEZ, M. Biomass derived products as modifiers of the rheological properties of coking coals. **Fuel**, 1 jun. 2012. v. 96, p. 306–313. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236111008465>>.

DIEZ, M. A.; BORREGO, A. G. Evaluation of co₂-reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends. **Fuel**, 1 nov. 2013. v. 113, p. 59–68. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236113004687>>.

DIN EN 14774-1. **Solid biofuels - determination of moisture content - oven dry method - part 1: total moisture**. 2009. Disponível em: <<https://www.beuth.de/de/norm/din-en-14774-1/122640083>>.

_____. 14918. **Solid biofuels - determination of calorific value**. 2014. Disponível em: <<https://www.beuth.de/de/norm/din-en-14918/209618205>>.

_____. 15104. **Solid biofuels - determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen - instrumental methods**. 2011. Disponível em: <<https://www.beuth.de/de/norm/din-en-15104/138427155>>. Acesso em: 1^o jul. 2019.

_____. ISO 17828. **Solid biofuels - determination of bulk density**. 2013. Disponível em: <<https://www.beuth.de/de/norm-entwurf/din-en-iso-17828/191811214>>.

DOWDY, D. R. Meaningful activation energies for complex systems ii. **Journal of thermal analysis**, jul. 1987. v. 32, n. 4, p. 1177–1187. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF01905172>>. Acesso em: 5 jul. 2019.

DRUMM, F. C. *et al.* POLUIÇÃO atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores. **Revista eletrônica em gestão, educação e tecnologia ambiental**, 2014. v. 18, n. 1, p. 66–78. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5902/2236117010537>>.

EIA. **Annual energy outlook 2017 with projections to 2050**. 2017. Disponível em: <www.eia.gov/aeo>.

EIA. **Annual energy outlook 2019 with projections to 2050**. 2019. Disponível em: <www.eia.gov/aeo>.

ELOY, E. *et al.* EFFECT of planting age and spacing on energy properties of eucalyptus grandis w. hill ex maiden. **Revista árvore**, ago. 2016. v. 40, n. 4, p. 749–758. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-67622016000400749&lng=en&tlng=en>. Acesso em: 21 fev. 2019.

EMBRAPA. **Plantações florestais: geração de benefícios com baixo impacto ambiental**. 2018. Disponível em: <<http://www.apreflorestas.com.br/wp-content/uploads/2017/03/Livro-1333-Plantacoes-florestais-vs-22nov2017.pdf>>.

_____. Portal embrapa. [S.l.], 2019. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/florestas/transferecia-de-tecnologia/eucalipto/perguntas-e-respostas>>.

ENNAERT, T. *et al.* Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass. **Chemical society reviews**, 2016. v. 45, n. 3, p. 584–611. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CS00859J>>.

ENVIVA. Biomass carbon cycle. [S.l.], 2019. Disponível em: <<http://www.envivabiomass.com/biomass-carbon-cycle-101/>>.

ERICSSON, K.; WERNER, S. The introduction and expansion of biomass use in swedish district heating systems. **Biomass and bioenergy**, 1 nov. 2016. v. 94, p. 57–65. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953416302793>>.

FENG, S. *et al.* Valorization of bark for chemicals and materials: a review. **Renewable and sustainable energy reviews**, 2013. v. 26, p. 560–578.

FERREIRA, O. C. O futuro do do carvão vegetal na siderurgia. **Economia & energia**, 2000. n. 21, p. 1–9. Disponível em: <<https://ecen.com/eee21/emiscar2.htm>>.

FISCHER, A.; ZYLBERSZTAJN, D. O fomento florestal como alternativa de suprimento de matéria-prima na indústria brasileira de celulose. **REAd. revista eletrônica de administração (porto alegre)**, ago. 2012. v. 18, n. 2, p. 494–520. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-23112012000200008&lng=pt&tlng=pt>.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. **Journal of polymer science part b: polymer letters**, 1 maio. 1966. v. 4, n. 5, p. 323–328. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1966.110040504>>. Acesso em: 5 jul. 2019.

FUCHIGAMI, Y. *et al.* Analysis of effect on co2 emission reduction and cost estimation for the use of bio-coke: a case study of osaka, japan. **Journal of wood science**, fev. 2016. v. 62, n. 1, p. 93–100. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10086-015-1515-6>>.

GARCIA, D. P.; CARASCHI, J. C.; VENTORIM, G. Decomposição térmica de pellets de madeira por tga. **Holos**, 2016. v. 1, p. 327–339.

GEORGE W. HUBER; SARA IBORRA, A.; CORMA*, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. 2006. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr068360d>>.

GONÇALVES, B. F. *et al.* Caracterização e comparação entre diferentes granulometrias de serragem de eucalyptus grandis para confecção de briquetes. **Rev. inst. flor.** v, 2013. v. 25, n. 2, p. 205–213. Disponível em: <http://iflorestal.sp.gov.br/files/2014/05/RIF25-2_205-213.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2019.

HANSTED, A. L. S. *et al.* Comparative analyses of fast growing species in different moisture content for high quality solid fuel production. **Fuel**, 2016. v. 184, p. 180–184.

HANSTED, A. L. S. *et al.* Revista virtual de química. **Revista virtual de química**, 9 jul. 2016. v. 8, n. 5. Disponível em: <<http://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/1455/797>>. Acesso em: 17 fev. 2019.

HU, X.-P.; HSIEH, Y.-L. Crystalline structure of developing cotton fibers. **Journal of polymer science part b: polymer physics**, 1 jun. 1996. v. 34, n. 8, p. 1451–1459. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/%28SICI%291099-0488%28199606%2934%3A8%3C1451%3A%3AAID-POLB8%3E3.0.CO%3B2-V>>.

HUANG, X. *et al.* Interaction of bio-coke with different coal tar pitches. **Fuel**, 1 set. 2016. v. 179, p. 179–192. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236116300953>>.

IAB. **A indústria do aço no brasil**. 2017. Disponível em: <https://bucket-gw-cni-static-cms-si.s3.amazonaws.com/media/filer_public/04/a2/04a2a7ac-4a9f-4505-84a5-f4c54242ead7/aco_brasil.pdf>.

_____. **Instituto aço brasil**. 2019a. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site2015/dados.asp>>. Acesso em: 9 jun. 2019.

_____. **Empresas siderúrgicas do brasil**. 2019b. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site2015/parque.asp>>.

IBA. **O setor florestal brasileiro é líder mundial na produção de madeiras, e tem como principal desafio intensificar a produção de madeiras para atender a demanda energética e demais setores**. 2017. Disponível em: <<https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/pdf/iba-relatorioanual2017.pdf>>.

_____. **O setor brasileiro de árvores plantadas**. 2018. Disponível em: <www.iba.org>.

IDA, T. *et al.* **Biomass solids and a manufacturing method thereof**. Disponível em: <<https://patentimages.storage.googleapis.com/fd/b4/11/9cd2e63227af90/JP4088933B2.pdf>>. Acesso em: 9 jun. 2019.

IDA, T. **Biocoal producing apparatus and process**. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/JP5158751B2/en>>. Acesso em: 26 fev. 2019.

INFOMET. **Formação do gusa líquido**. 2019. Disponível em: <<https://www.infomet.com.br/siderurgia-3a-processo.php>>.

IPEF. **Manejo de resíduos florestais**. 2008. Disponível em: <<https://www.ipef.br/eventos/2008/ebs2008/03-arthur.pdf>>.

ITO, H. *et al.* Ignition behavior of bio-coke (highly densified biomass fuel) in high-temperature air flows. **Journal of thermal science and technology**, 2011. v. 6, n. 1, p. 111–122. Disponível em: <<http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/jtst/6.111?from=CrossRef>>.

JAPÃO. **Project for ministry of the environment japan**. 2017. Disponível em: <https://www.env.go.jp/earth/coop/lowcarbon-asia/english/project/data/EN_THA_2016_03.pdf>.

JESUS, M. S. *et al.* Caracterização energética de diferentes espécies de eucalyptus. **Floresta**, 2017. v. 47, n. 1, p. 11. Disponível em: <<http://revistas.ufpr.br/floresta/article/view/48418>>.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review

of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and sustainable energy reviews**, 1 maio. 2016. v. 57, p. 1126–1140. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115015683>>.

KLASS, D. L. **Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals**. Academic Press, 1998.

KOKONYA, S. *et al.* An investigation into the effect of fast heating on fluidity development and coke quality for blends of coal and biomass. **Biomass and bioenergy**, 1 set. 2013. v. 56, p. 295–306. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953413002833>>.

LEITE, R. S. L. *et al.* COMPOSIÇÃO química elementar da madeira e do carvão vegetal de coffea arabica para uso bioenergético. **Coffee science**, 2015. v. 4, n. 10, p. 537–547. Disponível em: <http://www.coffeescience.ufla.br/index.php/Coffeescience/article/viewFile/992/pdf_15>. Acesso em: 15 mar. 2019.

LOISON, R.; FOCH, P.; BOYER, A. **Coke : quality and production**. 1989.

LORA, E.; DANIEL MARTÍNEZ, J.; HENRIQUE ROCHA, M. **Thermodynamic evaluation of thermal systems view project**. 2012. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/284163742>>. Acesso em: 7 jul. 2019.

MA, Z. *et al.* Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using tga-ftir and model-free integral methods. **Energy conversion and management**, jan. 2015. v. 89, p. 251–259. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890414008759>>.

MAIA, A. A. D. **A biomassa capsicum spp. como fonte de bioenergia e**. [S.l.]: Unesp Sorocaba, 2017. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/149893/maia_aad_dr_soro.pdf?sequence=3>. Acesso em: 13 fev. 2018.

MAIA, A. A. D.; MORAIS, L. C.. Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel. **Bioresource technology**, 1 mar. 2016. v. 204, p. 157–163. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852415016855>>. Acesso em: 13 fev. 2018.

MANSOR, A. M. *et al.* Potential commercialisation of biocoke production in malaysia—a best evidence review. **Renewable and sustainable energy reviews**, jul. 2018. v. 90, p. 636–649. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032118300947>>.

MARTINS, A. F. *et al.* CARACTERIZAÇÃO dos produtos líquidos e do carvão da

pirólise de serragem de eucalipto characterization of liquid products and char from the pyrolysis of eucalyptus sawdust. **Química nova**, 2007. v. 30, n. 4, p. 873–878. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v30n4/a21v30n4.pdf>>. Acesso em: 18 fev. 2019.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource technology**, maio. 2002. v. 83, n. 1, p. 37–46. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852401001183#!>>. Acesso em: 15 maio 2018.

MILANEZ, B. *et al.* **Environmental justice organizations, liability and trade-ejolt view project global production networks and corporate power: mining companies' strategies in brazil view project**. 2008. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/278966503>>. Acesso em: 25 fev. 2019.

MIRANDA, C. S. *et al.* EFFECT of surface treatment on properties of bagasse piassava fiber *attalea funifera martius*. **Química nova**, 2014. v. 38, n. 2, p. 161–165. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0100-4042.20140303>>. Acesso em: 9 jul. 2019.

MIZUNO, S. *et al.* Effect of specimen size on ultimate compressive strength of bio-coke produced from green tea grounds. **Mechanical engineering journal**, 2016. v. 3, n. 1, p. 1–8. Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/mej/3/1/3_15-00441/_pdf/-char/en>.

MIZUNO, S.; IDA, T.; FUCHIHATA, M. A study of physical properties of high-density solid biomass, bio-coke, with unutilized biomass. **Journal of jsem**, 2011. v. 11, p. SS19–SS24. Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/jjsem/11/Special_Issue/11_Special_Issue_s19/_pdf>.

MONTIANO, M. G.; BARRIOCANAL, C.; ALVAREZ, R. Effect of the addition of waste sawdust on thermoplastic properties of a coal. **Fuel**, abr. 2013. v. 106, p. 537–543. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112008599>>.

MONTIANO, M. G.; DÍAZ-FAES, E.; BARRIOCANAL, C. Effect of briquette composition and size on the quality of the resulting coke. **Fuel processing technology**, jul. 2016. v. 148, p. 155–162. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382016301011>>.

NAKASHIMA, G. T. *et al.* Lignocellulosic materials: characterization and production of briquettes. **Revista virtual de química**, 2017. Disponível em: <<http://rvq.s bq.org.br>>. Acesso em: 28 jun. 2019.

NEIVA, D. M. *et al.* Potential of eucalyptus globulus industrial bark as a biorefinery feedstock: chemical and fuel characterization. **Industrial crops and products**, 2018. v. 123, n. July, p. 262–270.

NEVES, T. A. *et al.* Avaliação de clones de eucalyptus em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa florestal brasileira**, 2011. v. 31, n. 68, p. 319–330.

NG, K. W. *et al.* Reactivity of bio-coke with co₂. **Fuel processing technology**, abr. 2011. v. 92, n. 4, p. 801–804. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382010002596>>.

Bio-coke - advanced biomass fuel. NHK. 2016. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=8E3NjT-HWLo>>.

OLIVEIRA, J. T. Da S. *et al.* Characterization of seven eucalypt wood species to civil construction: dendrometrics evaluations of the trees. **Scientia forestalis**, 1999. n. 56, p. 113–124. Disponível em: <<https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr56/cap08.pdf>>.

OLIVEIRA, L. E. **Avaliação dos parâmetros térmicos e calorimétricos das matérias-primas lipídicas e dos respectivos biodiesel produzidos**. Universidade de São Paulo, 2015. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97131/tde-24032015-170014/publico/BIT14009_C.pdf>.

OLIVEIRA, M. Carvão vegetal sustentável. **Pesquisa fapesp**, 2011. Disponível em: <<https://revistapesquisa.fapesp.br/2011/11/11/carvao-vegetal-sustentavel/>>.

OZAWA, T. Estimation of activation energy by isoconversion methods. **Thermochimica acta**, 13 jul. 1992. v. 203, p. 159–165. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004060319285192X>>. Acesso em: 5 jul. 2019.

PANG, S. Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals. **Biotechnology advances**, jul. 2019. v. 37, n. 4, p. 589–597. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0734975018301800>>.

PEREIRA, B. L. C. *et al.* Estudo da degradação térmica da madeira de eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria. **Revista árvore**, jun. 2013. v. 37, n. 3, p. 567–576. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-67622013000300020&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 21 fev. 2019.

PICANCIO, A. C. S. *et al.* CONTROLE do processo de produção de carvão vegetal para siderurgia. **Caderno de administração puc-sp**, 2018. v. 12, n. 1. Disponível em: <<https://revistas.pucsp.br/caadm/article/view/31654/26756>>.

PIRES, L. C. **Caracterização física de coques visando previsão da degradação durante manuseio**. Universidade Federal do Rio de Janeiro - Escola Politécnica, 2016. Disponível em: <<http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10016188.pdf>>.

PÖYRY. Biomassa para energia. 2016. Disponível em:
<<https://www.poyry.com.br/setores/energia/energia-renovavel/biomassa-para-energia>>.

PRADHAN, P.; MAHAJANI, S. M.; ARORA, A. Production and utilization of fuel pellets from biomass: a review. **Fuel processing technology**, dez. 2018. v. 181, p. 215–232. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382018314085>>.

PROTÁSIO, T. P. *et al.* Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa florestal brasileira**, 2011. v. 66, p. 113–122. Disponível em: <www.cnpf.embrapa.br/pfb>.

RAMBO, M. K. D. **Caracterização de resíduos por espectroscopia nir e quimiometria, 978-620-2-17394-0, 6202173947, 9786202173940 por magale karine diel rambo.** Universidade Estadual de Campinas, 2013. Disponível em:
<<https://www.morebooks.de/store/es/book/caracterização-de-resíduos-por-espectroscopia-nir-e-quimiometria/isbn/978-620-2-17394-0>>.

RIZZO, E. M. S. **PROCESSO de fabricação de ferro-gusa em alto-forno.** 2016.

RODRIGUES, T. I. **DIAGNÓSTICO ambiental da produção de carvão vegetal no município de tabaí-rs.** 2016. Disponível em:
<<https://www.univates.br/bdu/bitstream/10737/1406/1/2016ThaisIsabelRodrigues.pdf>>.

ROSSATO, F. G. F. S. **Bioeletricidade como alternativa energética sustentável na indústria de celulose.** UNICAMP, 2019. Disponível em:
<<http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/334190>>.

SANTOS, A. **Análise estrutural e de superfície de madeiras submetidas a tratamento térmico e degradadas pelo fungo pycnoporus sanguineus.** São Carlos: Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 2015. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18158/tde-22092015-105627/>>.

SANTOS, S. F. O. M.; HATAKEYAMA, K. Processo sustentável de produção de carvão vegetal quanto aos aspectos: ambiental, econômico, social e cultural. **Production**, 6 mar. 2012. v. 22, n. 2, p. 309–321. Disponível em:
<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-65132012000200011&lng=pt&tlng=pt>.

SETTE JR., C. R. *et al.* Energy enhancement of the eucalyptus bark by briquette production. **Industrial crops and products**, 2018. v. 122, n. September 2017, p. 209–213. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.05.057>>.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis—a review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and sustainable energy**

reviews, 1 out. 2015. v. 50, p. 1081–1096. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115005316>>.

SHIGA-BIOMASS. Zero emission fuel / plastic mixed bio coke / pmhc shiga biomass co., ltd. of a new era. 2019. Disponível em: <<http://shiga-biomass.com/>>. Acesso em: 9 jun. 2019.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBESTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 2000.

SOARES, V. C. *et al.* CORRELAÇÕES entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto1 e. **Revista árvore**, 2014. v. 38, n. 3, p. 543–549. Disponível em: <<https://www.redalyc.org/html/488/48831728017/>>.

SOUZA, F.; VALE, A. T. Densidade energética de briquetes de biomassa lignocelulósica e sua relação com os parâmetros de briquetagem. **Pesquisa florestal brasileira**, jan. 2017. v. 36, n. 88, p. 405–413. Disponível em:
<<http://pfb.cnpf.embrapa.br/pfb/index.php/pfb/article/view/879>>. Acesso em: 18 fev. 2019.

UHLIG, A.; GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T. O uso de carvão vegetal na indústria brasileira e o impacto sobre as mudanças climáticas. **Revista brasileira de energia**, 2008. v. 14, n. 2, p. 67–85. Disponível em:
<http://70.32.92.160/media/academicas/v14n02_o-uso-de-carvao-vegetal-na-industria-siderurgica-brasileira-e-o-impacto-sobre-as-mudancas-climaticas_1.pdf>. Acesso em: 26 fev. 2019.

VIEIRA, A. C. *et al.* Caracterização da casca de arroz para geração de energia. **Varia scientia agrárias**, 2013. v. 3, n. 1, p. 51–57. Disponível em: <<http://e-revista.unioeste.br/index.php/variascientiaagraria/article/view/6100/6147>>.

VITAL, B. R.; ANDRADE, A. M.; VALENTE, O. F. INFLUÊNCIA da casca no rendimento e na qualidade do carvão vegetal de eucalyptus grandis. **IPEF**, 1989. v. 42, p. 44–49. Disponível em: <<https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr41-42/cap06.pdf>>. Acesso em: 17 fev. 2019.

VITAL, M. H. F. Impacto ambiental de florestas de eucalipto. **Revista do bndes**, 2007. v. 14, n. 28, p. 235–276. Disponível em:
<http://www.ciflorestas.com.br/arquivos/doc_impacto_eucalipto_12148.pdf>.

XU, Y.; CHEN, B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. **Bioresource technology**, out. 2013. v. 146, p. 485–493. Disponível em:
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852413011541>>. Acesso em: 13 fev. 2018.

YAMAJI, F. M. *et al.* Análise do comportamento higroscópico de briquetes analysis of the hygroscopic behavior of briquettes. **Energia na agricultura**, 2013. v. 28, n. 1, p. 11–15. Disponível em: <<http://biomassaworld.com.br/wp-content/uploads/2016/04/anlise-do-comportamento-higroscopico-de-briquetes.pdf>>. Acesso em: 17 fev. 2019.

YANG, H. *et al.* In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. **Energy & fuels**, jan. 2006. v. 20, n. 1, p. 388–393. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef0580117>>. Acesso em: 13 fev. 2018.

YAO, F. *et al.* Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer degradation and stability**, jan. 2008. v. 93, n. 1, p. 90–98. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391007003217>>. Acesso em: 5 jul. 2019.

ZHAO, X. *et al.* Biomass-based chemical looping technologies: the good, the bad and the future. **Energy & environmental science**, 2017. v. 10, n. 9, p. 1885–1910. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6EE03718F>>.

APÊNDICE A – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS

Figura 24 – Curvas termogravimétricas da casca, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹, em atmosfera oxidante de ar sintético, com fluxo de 20 mL.min⁻¹.

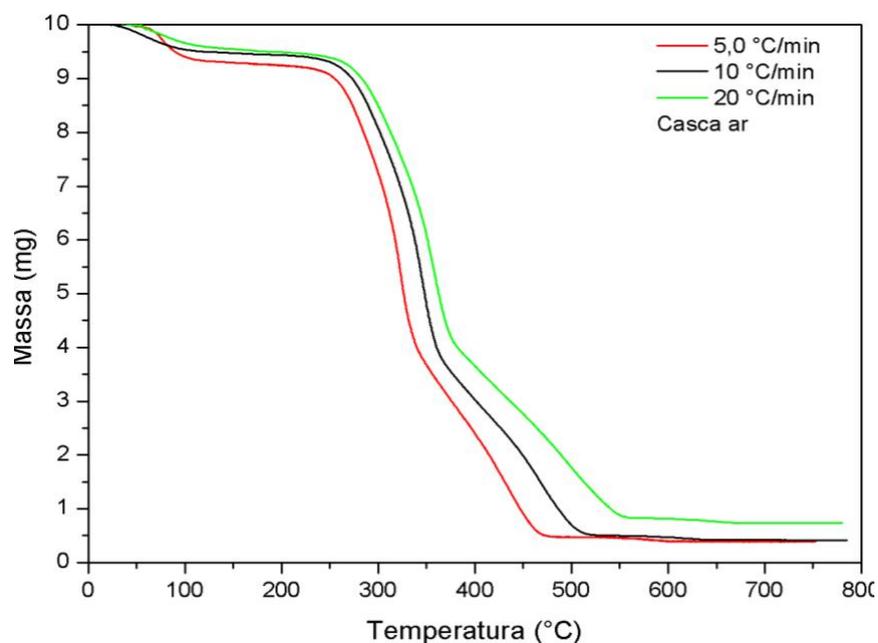
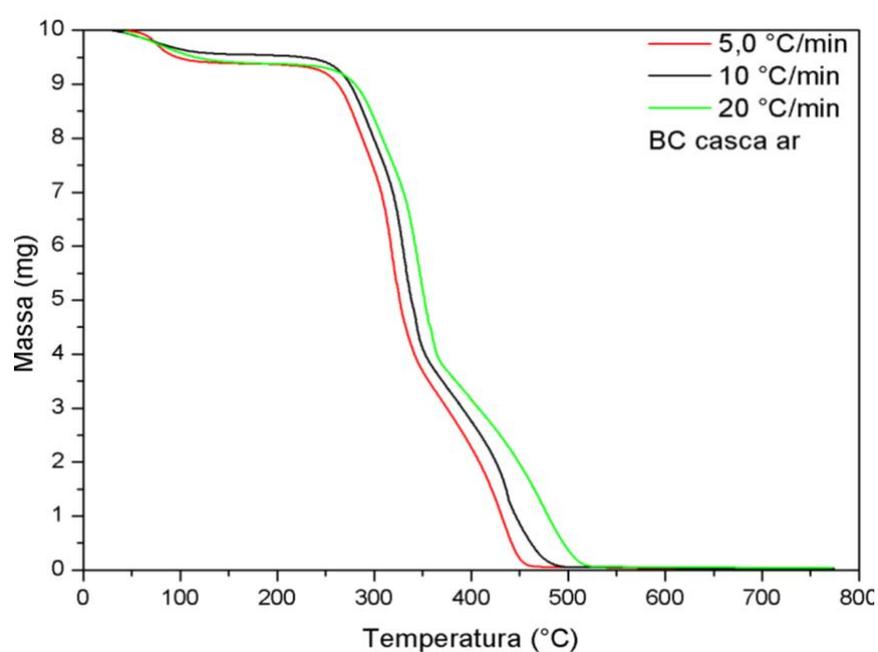


Figura 25 – Curvas termogravimétricas do biocoque da casca de eucalipto, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹, em atmosfera oxidante de ar sintético, com fluxo de 20 mL.min⁻¹.



APÊNDICE A - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS

Figura 26 – Curvas termogravimétricas da serragem, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹, em atmosfera oxidante de ar sintético, com fluxo de 20 mL.min⁻¹.

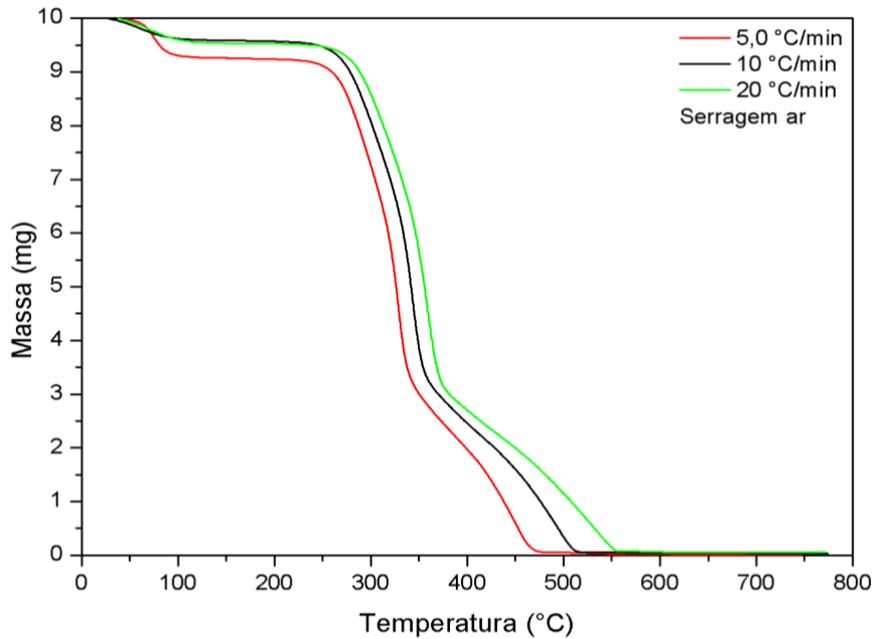
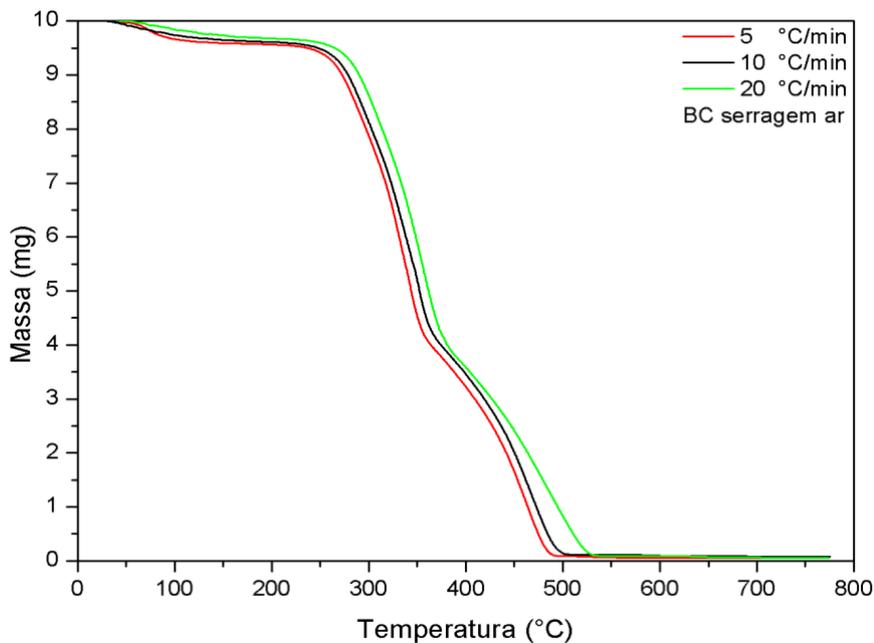


Figura 27 - Curvas termogravimétricas do biocoque da serragem, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹, em atmosfera oxidante de ar sintético, com fluxo de 20 mL.min⁻¹.



APÊNDICE A - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS

Figura 28 – Curvas termogravimétricas da casca, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹, em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 20 mL.min⁻¹.

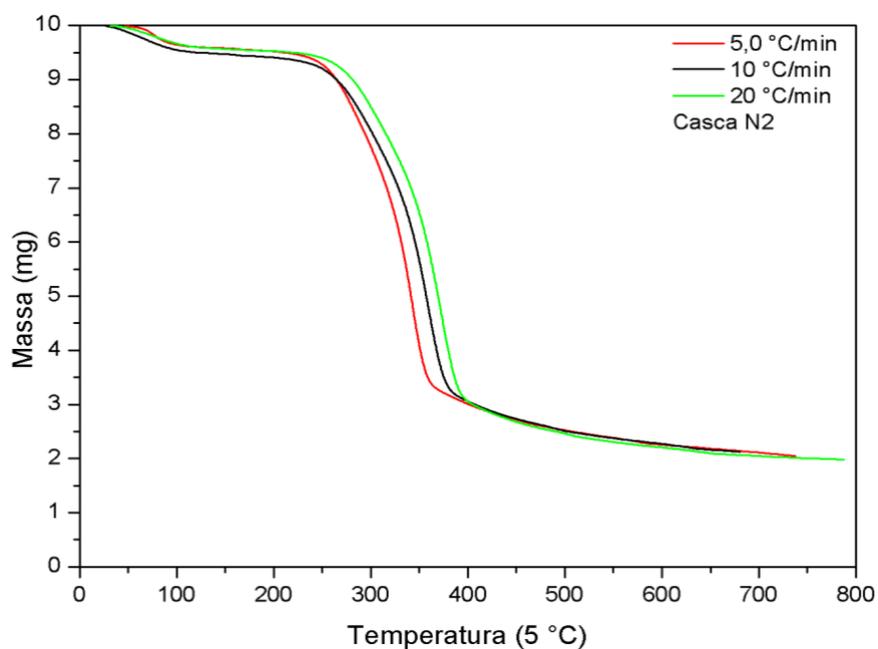
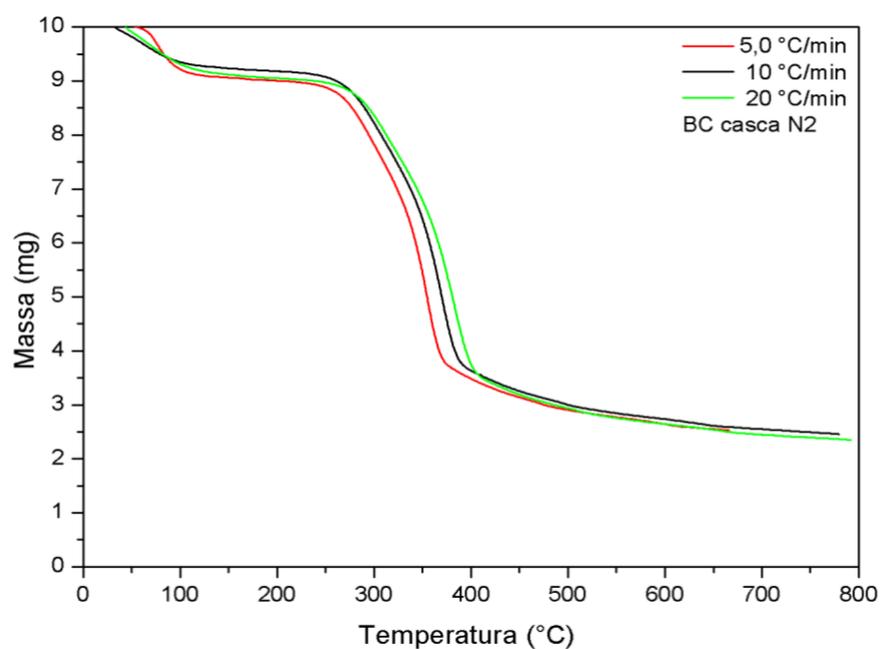


Figura 29 – Curvas termogravimétricas do biocoque da casca de eucalipto, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹, em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 20 mL.min⁻¹.



APÊNDICE A - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS

Figura 30 – Curvas termogravimétricas da serragem, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹, em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 20 mL.min⁻¹.

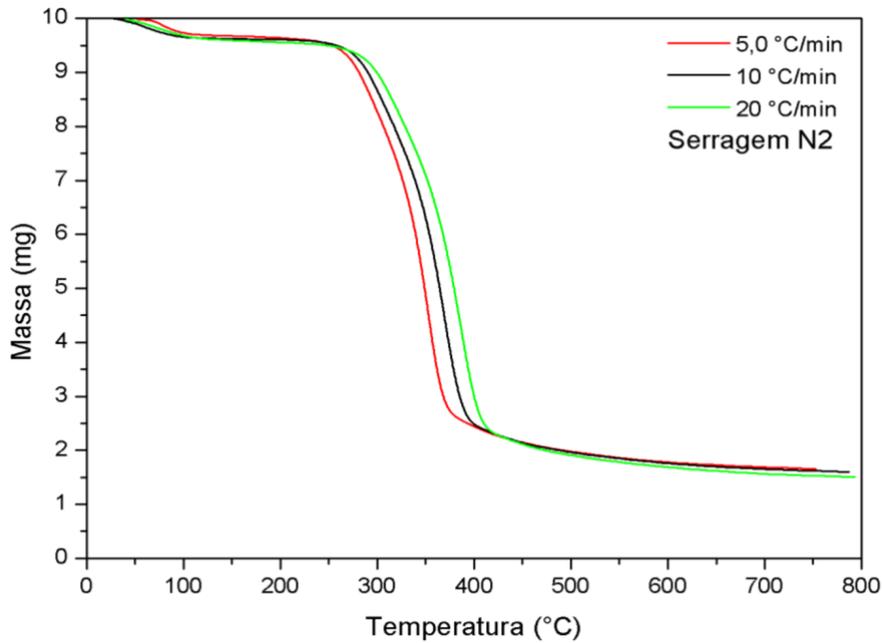
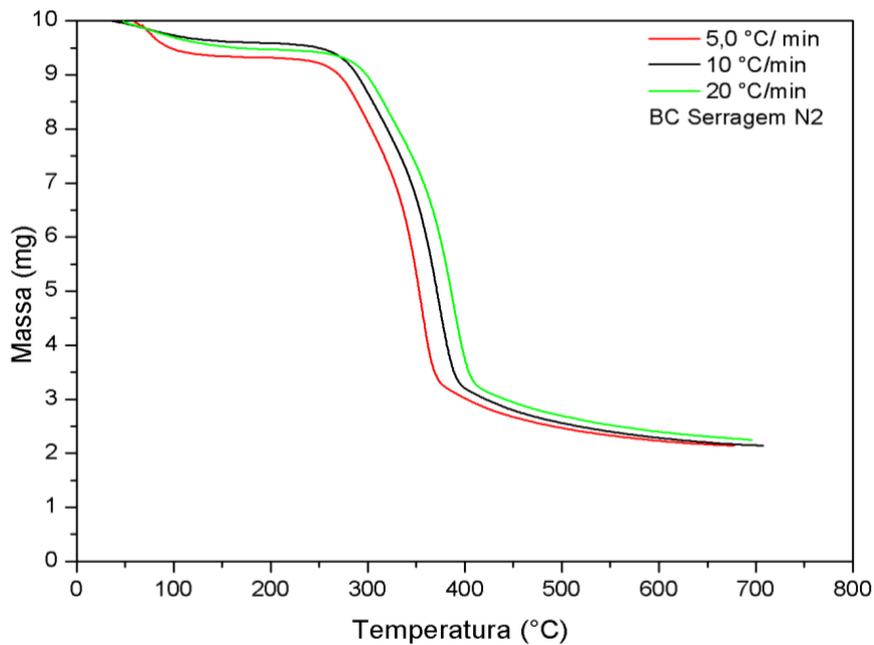


Figura 31 – Curvas termogravimétricas do biocoque da serragem, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹, em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 20 mL.min⁻¹.



APÊNDICE B – PARÂMETROS CINÉTICOS

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Casca, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.

OFW (Casca em ar)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
10%	35,28	1,01E+01	28,93	170,48	-0,19
15%	37,47	1,69E+01	31,30	165,17	-0,18
20%	40,57	3,82E+01	34,55	160,42	-0,17
25%	41,58	6,14E+01	35,74	155,25	-0,17
30%	43,13	1,16E+02	37,50	149,43	-0,17
35%	46,52	3,24E+02	41,09	143,55	-0,16
40%	55,68	2,84E+03	50,41	138,07	-0,14
45%	58,07	5,70E+03	52,87	135,82	-0,13
50%	60,16	1,00E+04	55,01	134,26	-0,13
55%	61,60	1,53E+04	56,50	132,96	-0,12
60%	63,90	2,84E+04	58,84	131,61	-0,12
65%	64,90	4,15E+04	59,90	130,09	-0,12
70%	64,93	5,14E+04	60,00	128,29	-0,12
75%	65,92	8,22E+04	61,06	126,01	-0,11
80%	67,00	1,42E+05	62,24	123,44	-0,11
85%	68,05	2,64E+05	63,39	120,62	-0,10
90%	59,23	4,16E+04	54,71	117,37	-0,12

APÊNDICE B – PARÂMETROS CINÉTICOS

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Casca, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.

KAS (Casca em ar)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
10%	22,56	1,05E+02	16,21	173,31	-0,21
15%	25,14	1,18E+02	18,96	167,62	-0,20
20%	28,54	1,33E+02	22,52	162,53	-0,19
25%	29,90	1,40E+02	24,06	157,17	-0,19
30%	31,84	1,49E+02	26,21	151,13	-0,18
35%	35,63	1,67E+02	30,19	144,99	-0,18
40%	45,14	2,11E+02	39,88	139,16	-0,16
45%	47,71	2,23E+02	42,52	136,83	-0,15
50%	49,90	2,33E+02	44,76	135,21	-0,15
55%	51,44	2,40E+02	46,34	133,87	-0,14
60%	53,82	2,52E+02	48,76	132,47	-0,14
65%	54,93	2,57E+02	49,92	130,91	-0,13
70%	55,09	2,58E+02	50,15	129,09	-0,13
75%	56,23	2,63E+02	51,38	126,77	-0,13
80%	57,51	2,69E+02	52,74	124,16	-0,12
85%	58,76	2,75E+02	54,10	121,30	-0,12
90%	50,23	2,35E+02	45,72	118,11	-0,13

APÊNDICE B – PARÂMETROS CINÉTICOS

Tabela 11 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Casca, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.

Fdm (Casca em ar)

Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
10%	-6,43	-2,85E-03	-8,70		
15%	13,00	3,00E+01	10,73	60,86	-0,18
20%	22,03	2,73E+03	19,76	59,67	-0,15
25%	24,01	7,10E+03	21,74	59,48	-0,14
30%	22,17	2,92E+03	19,90	59,65	-0,15
35%	13,36	3,63E+01	11,09	60,80	-0,18
40%	36,37	2,49E+06	34,10	58,55	-0,09
45%	33,25	5,74E+05	30,98	58,76	-0,10
50%	21,84	2,47E+03	19,57	59,71	-0,15
55%	24,63	9,54E+03	22,36	59,44	-0,14
60%	37,80	4,86E+06	35,53	58,47	-0,08
65%	55,00	1,38E+10	52,73	57,64	-0,02
70%	59,20	9,43E+10	56,93	57,47	0,00
75%	54,16	9,39E+09	51,89	57,67	-0,02
80%	50,66	1,88E+09	48,39	57,81	-0,03
85%	56,70	3,01E+10	54,43	57,56	-0,01
90%	92,57	3,59E+17	90,30	56,48	0,12

APÊNDICE B – PARÂMETROS CINÉTICOS

Tabela 12 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Biocoque de Casca, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.

OFW (BC Casca em ar)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
10%	59,95	1,61E+03	53,93	158,33	-0,14
15%	64,18	3,87E+03	58,25	155,32	-0,14
20%	69,13	1,22E+04	63,31	151,93	-0,13
25%	72,47	3,14E+04	66,79	147,89	-0,12
30%	77,51	1,26E+05	71,99	143,12	-0,11
35%	94,75	6,20E+06	89,41	137,20	-0,07
40%	88,35	2,75E+06	83,14	134,06	-0,08
45%	80,87	8,14E+05	75,72	132,72	-0,09
50%	82,30	1,32E+06	77,21	131,18	-0,09
55%	83,44	1,95E+06	78,39	129,98	-0,09
60%	87,36	5,14E+06	82,36	128,73	-0,08
65%	91,09	1,33E+07	86,13	127,43	-0,07
70%	92,39	2,17E+07	87,48	126,02	-0,07
75%	88,51	1,26E+07	83,66	124,37	-0,07
80%	88,56	1,82E+07	83,80	121,91	-0,07
85%	92,27	6,54E+07	87,61	119,17	-0,06
90%	95,08	1,57E+08	90,55	115,72	-0,05

APÊNDICE B – PARÂMETROS CINÉTICOS

Tabela 13- Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Biocoque de Casca, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.

KAS (BC Casca em ar)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
10%	47,83	2,24E+02	41,81	159,68	-0,16
15%	52,27	2,44E+02	46,33	156,53	-0,15
20%	57,47	2,69E+02	51,64	153,00	-0,14
25%	61,10	2,86E+02	55,41	148,85	-0,14
30%	66,47	3,11E+02	60,95	143,95	-0,12
35%	84,08	3,93E+02	78,74	137,82	-0,09
40%	77,92	3,64E+02	72,71	134,70	-0,10
45%	70,57	3,30E+02	65,43	133,41	-0,11
50%	72,12	3,37E+02	67,03	131,84	-0,11
55%	73,35	3,43E+02	68,30	130,62	-0,10
60%	77,35	3,62E+02	72,34	129,33	-0,09
65%	81,17	3,79E+02	76,20	127,99	-0,09
70%	82,57	3,86E+02	77,66	126,56	-0,08
75%	78,83	3,69E+02	73,99	124,92	-0,09
80%	79,06	3,70E+02	74,30	122,44	-0,08
85%	82,97	3,88E+02	78,31	119,66	-0,07
90%	86,05	4,02E+02	81,52	116,17	-0,06

APÊNDICE B – PARÂMETROS CINÉTICOS

Tabela 14- Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Biocoque de Casca, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.

Fdm (BC Casca em ar)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
10%	26,05	1,90E+04	23,78	59,30	-0,13
15%	33,43	6,26E+05	31,16	58,74	-0,10
20%	47,69	4,77E+08	45,42	57,94	-0,05
25%	50,34	1,62E+09	48,07	57,82	-0,04
30%	47,03	3,52E+08	44,76	57,97	-0,05
35%	82,70	4,14E+15	80,43	56,73	0,09
40%	111,44	1,75E+21	109,17	56,08	0,19
45%	91,07	1,81E+17	88,80	56,53	0,12
50%	62,02	3,41E+11	59,75	57,38	0,01
55%	46,31	2,52E+08	44,04	58,02	-0,05
60%	38,81	7,73E+06	36,53	58,42	-0,08
65%	55,67	1,87E+10	53,40	57,61	-0,02
70%	93,06	4,44E+17	90,79	56,48	0,13
75%	106,69	2,07E+20	104,42	56,18	0,18
80%	76,22	2,20E+14	73,95	56,91	0,06
85%	62,03	3,45E+11	59,76	57,36	0,01
90%	97,36	3,11E+18	95,09	56,37	0,14

APÊNDICE B – PARÂMETROS CINÉTICOS

Tabela 15- Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Serragem, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.

OFW (Serragem em ar)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
10%	91,03	2,61E+05	84,67	164,74	-0,10
15%	99,32	1,50E+06	93,29	155,39	-0,09
20%	108,04	1,45E+07	102,23	148,95	-0,07
25%	123,43	6,25E+08	117,88	141,41	-0,04
30%	149,35	2,33E+11	144,03	134,30	0,02
35%	134,79	2,79E+10	129,57	132,14	0,00
40%	138,10	7,79E+10	132,93	130,80	0,00
45%	144,61	3,55E+11	139,48	129,63	0,02
50%	151,56	1,76E+12	146,46	128,54	0,03
55%	155,27	4,58E+12	150,20	127,55	0,04
60%	156,62	7,73E+12	151,59	126,48	0,04
65%	148,98	2,20E+12	144,00	125,48	0,03
70%	142,74	8,84E+11	137,82	124,08	0,02
75%	142,40	1,31E+12	137,55	122,16	0,03
80%	144,03	3,14E+12	139,26	120,03	0,03
85%	144,02	5,86E+12	139,34	117,73	0,04
90%	116,99	1,94E+10	112,43	115,46	-0,01

APÊNDICE B – PARÂMETROS CINÉTICOS

Tabela 16- Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Serragem, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.

KAS (Serragem em ar)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
10%	33,49	1,57E+02	27,13	171,04	-0,19
15%	38,12	1,78E+02	32,09	161,11	-0,18
20%	43,04	2,01E+02	37,23	154,23	-0,17
25%	51,48	2,41E+02	45,93	146,19	-0,15
30%	65,32	3,05E+02	60,00	138,62	-0,12
35%	57,12	2,67E+02	51,90	136,54	-0,13
40%	58,93	2,76E+02	53,76	135,12	-0,13
45%	62,34	2,91E+02	57,20	133,87	-0,12
50%	66,03	3,09E+02	60,92	132,69	-0,12
55%	68,06	3,18E+02	62,99	131,64	-0,11
60%	69,03	3,23E+02	64,00	130,51	-0,11
65%	65,29	3,05E+02	60,30	129,51	-0,12
70%	62,14	2,91E+02	57,22	128,09	-0,12
75%	62,09	2,90E+02	57,24	126,10	-0,12
80%	63,04	2,95E+02	58,27	123,89	-0,11
85%	63,32	2,96E+02	58,64	121,50	-0,11
90%	50,59	2,37E+02	46,03	119,21	-0,13

APÊNDICE B – PARÂMETROS CINÉTICOS

Tabela 17 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Serragem, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.

Fdm (Serragem em ar)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
10%	55,64	1,88E+10	53,37	57,60	-0,02
15%	33,43	6,26E+05	31,16	58,74	-0,10
20%	16,40	1,73E+02	14,13	60,33	-0,17
25%	24,28	8,20E+03	22,01	59,45	-0,14
30%	42,42	4,24E+07	40,15	58,20	-0,07
35%	19,28	7,19E+02	17,01	59,98	-0,16
40%	111,20	1,58E+21	108,93	56,10	0,19
45%	64,48	1,06E+12	62,21	57,30	0,02
50%	27,56	3,93E+04	25,29	59,19	-0,12
55%	22,16	2,94E+03	19,89	59,68	-0,15
60%	30,10	1,32E+05	27,83	58,99	-0,11
65%	46,36	2,62E+08	44,09	58,02	-0,05
70%	68,21	5,84E+12	65,94	57,16	0,03
75%	87,07	3,02E+16	84,80	56,62	0,10
80%	84,30	8,64E+15	82,03	56,69	0,09
85%	66,29	2,44E+12	64,02	57,22	0,02
90%	46,45	2,74E+08	44,18	58,00	-0,05

APÊNDICE B – PARÂMETROS CINÉTICOS

Tabela 18 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Biocoque de Serragem, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.

OFW (BC Serragem em ar)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
10%	201,65	3,56E+13	195,36	157,99	0,05
15%	234,43	1,16E+16	228,30	153,03	0,10
20%	271,98	1,36E+19	265,95	149,39	0,16
25%	297,93	3,18E+21	292,02	145,65	0,21
30%	310,02	1,02E+23	304,28	141,49	0,24
35%	316,97	2,06E+24	311,40	136,77	0,26
40%	275,23	4,79E+21	269,86	132,49	0,21
45%	242,38	3,00E+19	237,11	130,31	0,17
50%	250,92	3,34E+20	245,72	128,57	0,19
55%	258,90	2,87E+21	253,76	127,00	0,20
60%	258,20	4,58E+21	253,11	125,60	0,21
65%	258,73	9,75E+21	253,70	124,10	0,21
70%	252,61	5,80E+21	247,64	122,58	0,21
75%	241,63	1,36E+21	236,74	120,79	0,20
80%	221,03	4,32E+19	216,22	118,95	0,17
85%	206,61	5,07E+18	201,90	116,86	0,15
90%	198,44	1,36E+18	193,83	114,23	0,14

APÊNDICE B – PARÂMETROS CINÉTICOS

Tabela 19 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Biocoque de Serragem, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.

KAS (BC Serragem em ar)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
10%	85,98	4,02E+02	79,69	163,24	-0,11
15%	102,67	4,80E+02	96,54	157,97	-0,08
20%	122,40	5,72E+02	116,37	154,05	-0,05
25%	136,83	6,40E+02	130,93	150,08	-0,03
30%	144,56	6,76E+02	138,81	145,71	-0,01
35%	150,26	7,02E+02	144,70	140,76	0,01
40%	128,31	6,00E+02	122,93	136,44	-0,02
45%	110,21	5,15E+02	104,95	134,33	-0,05
50%	114,81	5,37E+02	109,61	132,50	-0,04
55%	118,61	5,55E+02	113,47	130,87	-0,03
60%	117,97	5,52E+02	112,88	129,45	-0,03
65%	117,60	5,50E+02	112,57	127,93	-0,03
70%	114,43	5,35E+02	109,47	126,38	-0,03
75%	109,19	5,10E+02	104,30	124,55	-0,03
80%	98,90	4,62E+02	94,10	122,69	-0,05
85%	92,00	4,30E+02	87,29	120,56	-0,06
90%	88,36	4,13E+02	83,76	117,84	-0,06

APÊNDICE B – PARÂMETROS CINÉTICOS

Tabela 20 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Biocoque de Serragem, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.

Fdm (BC Serragem em ar)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
10%	40,22	1,52E+07	37,95	58,33	-0,07
15%	52,52	4,49E+09	50,25	57,73	-0,03
20%	89,83	1,05E+17	87,56	56,55	0,11
25%	115,01	8,90E+21	112,74	56,01	0,21
30%	146,41	1,15E+28	144,14	55,49	0,32
35%	123,22	3,55E+23	120,95	55,86	0,24
40%	240,19	1,65E+46	237,92	54,47	0,67
45%	114,85	8,22E+21	112,58	56,02	0,21
50%	74,18	8,79E+13	71,91	56,98	0,05
55%	123,07	3,28E+23	120,80	55,88	0,24
60%	118,66	4,54E+22	116,39	55,95	0,22
65%	118,76	4,75E+22	116,49	55,95	0,22
70%	125,33	9,08E+23	123,06	55,83	0,25
75%	138,14	2,83E+26	135,87	55,62	0,29
80%	115,77	1,24E+22	113,50	56,00	0,21
85%	103,03	4,06E+19	100,76	56,25	0,16
90%	102,17	2,76E+19	99,90	56,27	0,16

APÊNDICE B – PARÂMETROS CINÉTICOS

Tabela 21 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Casca, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.

OFW (Casca em nitrogênio)

Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ.mol ⁻¹)
35%	81,96	4,86E+05	76,58	139,01	-0,10
40%	79,48	3,22E+05	74,16	137,47	-0,10
45%	82,78	7,37E+05	77,51	136,05	-0,09
50%	83,44	9,78E+05	78,21	134,85	-0,09
55%	84,84	1,53E+06	79,65	133,60	-0,09
60%	84,84	1,84E+06	79,70	132,31	-0,09
65%	84,72	2,27E+06	79,64	130,73	-0,08
70%	84,15	2,74E+06	79,15	128,78	-0,08
75%	83,81	3,75E+06	78,91	126,27	-0,08
80%	85,44	8,62E+06	80,64	123,18	-0,07
85%	85,55	1,15E+07	80,88	119,87	-0,07

Tabela 22 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Casca, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.

KAS (Casca em nitrogênio)

Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ.mol ⁻¹)
35%	71,22	3,33E+02	65,84	139,75	-0,11
40%	68,87	3,22E+02	63,55	138,22	-0,12
45%	72,26	3,38E+02	66,99	136,76	-0,11
50%	73,01	3,41E+02	67,78	135,54	-0,11
55%	74,49	3,48E+02	69,30	134,27	-0,10
60%	74,58	3,49E+02	69,44	132,96	-0,10
65%	74,58	3,49E+02	69,50	131,37	-0,10
70%	74,15	3,47E+02	69,15	129,40	-0,10
75%	73,99	3,46E+02	69,08	126,88	-0,10
80%	75,83	3,54E+02	71,03	123,74	-0,09
85%	76,17	3,56E+02	71,50	120,40	-0,09

APÊNDICE B – PARÂMETROS CINÉTICOS

Tabela 23 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Casca, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.

Fdm (Casca em nitrogênio)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
35%	119,43	6,32E+22	117,16	55,94	0,22
40%	62,14	3,61E+11	59,87	57,37	0,01
45%	57,95	5,31E+10	55,68	57,53	-0,01
50%	57,63	4,58E+10	55,36	57,54	-0,01
55%	67,69	4,53E+12	65,42	57,18	0,03
60%	75,15	1,35E+14	72,88	56,95	0,06
65%	77,15	3,34E+14	74,88	56,89	0,07
70%	73,48	6,33E+13	71,21	56,99	0,05
75%	44,35	1,02E+08	42,08	58,11	-0,06
80%	70,14	1,39E+13	67,87	57,09	0,04
85%	67,78	4,74E+12	65,51	57,17	0,03

Tabela 24 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Biocoque de Casca, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.

OFW (BC Casca em nitrogênio)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
35%	114,60	1,13E+08	108,93	144,83	-0,05
40%	89,52	1,24E+06	84,08	140,25	-0,09
45%	88,99	1,71E+06	83,60	138,63	-0,09
50%	90,19	2,62E+06	84,86	137,25	-0,08
55%	96,60	1,13E+07	91,32	135,49	-0,07
60%	97,25	1,62E+07	92,03	133,99	-0,07
65%	100,36	4,09E+07	95,21	131,89	-0,06
70%	101,76	8,16E+07	96,71	129,25	-0,05
75%	102,53	1,60E+08	97,59	126,02	-0,05
80%	103,22	3,44E+08	98,41	122,49	-0,04
85%	99,72	2,22E+08	95,06	118,82	-0,04

APÊNDICE B – PARÂMETROS CINÉTICOS

Tabela 25 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Biocoque de Casca, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.

KAS (BC Casca em nitrogênio)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
35%	103,30	4,83E+02	97,63	145,41	-0,07
40%	78,66	3,68E+02	73,22	140,94	-0,10
45%	78,24	3,66E+02	72,86	139,31	-0,10
50%	79,55	3,72E+02	74,21	137,91	-0,10
55%	86,07	4,02E+02	80,79	136,09	-0,09
60%	86,83	4,06E+02	81,60	134,57	-0,08
65%	90,09	4,21E+02	84,93	132,44	-0,08
70%	91,68	4,29E+02	86,63	129,77	-0,07
75%	92,69	4,33E+02	87,75	126,51	-0,07
80%	93,64	4,38E+02	88,84	122,95	-0,06
85%	90,43	4,23E+02	85,78	119,27	-0,06

Tabela 26 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Biocoque de Casca, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.

Fdm (BC Casca em nitrogênio)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
35%	158,62	2,66E+30	156,35	55,32	0,37
40%	103,00	3,94E+19	100,73	56,26	0,16
45%	70,31	1,49E+13	68,04	57,10	0,04
50%	58,89	8,15E+10	56,61	57,49	0,00
55%	68,35	6,11E+12	66,08	57,16	0,03
60%	62,33	3,95E+11	60,06	57,36	0,01
65%	81,57	2,47E+15	79,30	56,76	0,08
70%	94,57	8,81E+17	92,30	56,44	0,13
75%	73,29	5,82E+13	71,02	56,99	0,05
80%	105,55	1,24E+20	103,28	56,20	0,17
85%	100,64	1,36E+19	98,37	56,30	0,15

APÊNDICE B – PARÂMETROS CINÉTICOS

Tabela 27 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Serragem, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.

OFW (Serragem em nitrogênio)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
35%	125,02	2,54E+08	119,36	144,20	-0,04
40%	91,30	1,77E+06	85,86	140,06	-0,08
45%	88,73	1,63E+06	83,35	138,64	-0,09
50%	90,12	2,58E+06	84,79	137,26	-0,08
55%	93,23	5,76E+06	87,94	135,75	-0,08
60%	96,44	1,37E+07	91,21	134,06	-0,07
65%	98,77	2,95E+07	93,62	132,02	-0,06
70%	100,83	6,68E+07	95,77	129,31	-0,06
75%	101,79	1,36E+08	96,86	126,08	-0,05
80%	101,94	2,57E+08	97,14	122,59	-0,04
85%	97,68	2,28E+08	93,02	118,96	-0,05

Tabela 28 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Serragem, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.

KAS (Serragem em nitrogênio)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
35%	113,73	5,32E+02	108,07	144,72	-0,05
40%	80,44	3,76E+02	75,00	140,74	-0,10
45%	77,99	3,65E+02	72,61	139,32	-0,10
50%	79,48	3,72E+02	74,15	137,92	-0,10
55%	82,68	3,87E+02	77,40	136,38	-0,09
60%	86,01	4,02E+02	80,79	134,65	-0,09
65%	88,49	4,14E+02	83,34	132,57	-0,08
70%	90,75	4,24E+02	85,69	129,83	-0,07
75%	91,96	4,30E+02	87,02	126,57	-0,07
80%	92,36	4,32E+02	87,56	123,05	-0,06
85%	88,40	4,13E+02	83,74	119,42	-0,06

APÊNDICE B – PARÂMETROS CINÉTICOS

Tabela 29 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Serragem, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.

Fdm (Serragem em nitrogênio)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
35%	71,30	2,35E+13	69,03	57,05	0,04
40%	109,60	7,68E+20	107,33	56,12	0,19
45%	70,03	1,31E+13	67,76	57,11	0,04
50%	58,25	6,10E+10	55,98	57,51	-0,01
55%	68,33	6,07E+12	66,06	57,16	0,03
60%	67,79	4,75E+12	65,52	57,17	0,03
65%	78,27	5,55E+14	76,00	56,85	0,07
70%	91,31	2,02E+17	89,04	56,51	0,12
75%	97,19	2,88E+18	94,92	56,38	0,14
80%	98,03	4,21E+18	95,76	56,36	0,14
85%	116,62	1,81E+22	114,35	55,98	0,21

Tabela 30 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Biocoque de Serragem, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.

OFW (BC Serragem em nitrogênio)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
35%	228,21	3,88E+17	222,72	136,50	0,13
40%	179,85	5,23E+13	174,43	136,17	0,06
45%	180,61	8,30E+13	175,23	135,04	0,06
50%	178,55	7,41E+13	173,21	134,04	0,06
55%	186,43	4,56E+14	181,12	132,74	0,08
60%	191,76	1,83E+15	186,50	131,34	0,09
65%	197,49	8,75E+15	192,29	129,72	0,10
70%	199,57	2,36E+16	194,45	127,76	0,11
75%	200,50	6,07E+16	195,47	125,26	0,12
80%	201,76	2,01E+17	196,84	122,26	0,13
85%	193,57	6,02E+16	188,78	119,25	0,12

APÊNDICE B – PARÂMETROS CINÉTICOS

Tabela 31 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Biocoque de Serragem, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.

KAS (BC Serragem em nitrogênio)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
35%	109,79	5,13E+02	104,30	140,40	-0,05
40%	80,19	3,75E+02	74,76	140,45	-0,10
45%	80,42	3,76E+02	75,03	139,30	-0,10
50%	79,54	3,72E+02	74,20	138,26	-0,10
55%	83,78	3,92E+02	78,48	136,88	-0,09
60%	86,81	4,06E+02	81,55	135,40	-0,09
65%	90,07	4,21E+02	84,87	133,70	-0,08
70%	91,73	4,29E+02	86,61	131,63	-0,07
75%	92,67	4,33E+02	87,64	129,03	-0,07
80%	93,66	4,38E+02	88,75	125,93	-0,06
85%	90,44	4,23E+02	85,64	122,79	-0,06

Tabela 32 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Biocoque de Serragem, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.

Fdm (BC Serragem em nitrogênio)					
Grau de conversão (α)	Ea (kJ.mol⁻¹)	A (s⁻¹)	ΔH (kJ.mol⁻¹)	ΔG (kJ.mol⁻¹)	ΔS (kJ.mol⁻¹)
35%	184,51	2,79E+35	182,24	55,01	0,47
40%	95,34	1,26E+18	93,07	56,43	0,13
45%	60,14	1,47E+11	57,87	57,44	0,00
50%	52,45	4,33E+09	50,18	57,75	-0,03
55%	63,14	5,79E+11	60,87	57,34	0,01
60%	77,11	3,31E+14	74,84	56,89	0,07
65%	87,86	4,32E+16	85,59	56,60	0,11
70%	90,23	1,26E+17	87,96	56,54	0,12
75%	91,32	2,06E+17	89,05	56,51	0,12
80%	90,69	1,56E+17	88,42	56,53	0,12
85%	94,32	8,02E+17	92,05	56,44	0,13