

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em
Ciências Ambientais

RENATA SILVA VIOTTO

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO RESÍDUO DE CULTIVO DO
COGUMELO SHIITAKE – *Lentinula edodes* – PARA FINS BIOENERGÉTICOS**

Sorocaba
2016

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

Ciências Ambientais

RENATA SILVA VIOTTO

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO RESÍDUO DE CULTIVO DO
COGUMELO SHIITAKE – *Lentinula edodes* – PARA FINS BIOENERGÉTICOS**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – *Campus* de Sorocaba, na Área de Concentração: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Cardoso de Moraes

Coorientador: Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji

Sorocaba
2016

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Unesp
Instituto de Ciência e Tecnologia – Câmpus de Sorocaba

Viotto, Renata Silva.

Caracterização e avaliação do resíduo de cultivo do cogumelo shiitake – *Lentinula edodes* – para fins bionergéticos / Renata Silva Viotto, 2016.

125 f.: il.

Orientador: Leandro Cardoso de Moraes.

Coorientador: Fábio Minoru Yamaji.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Ciência e Tecnologia (Câmpus de Sorocaba), 2016.

1. Shiitake. 2. Biomassa. 3. Biocombustíveis. 4. Biocarvão. 5. Resíduos agrícolas. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Ciência e Tecnologia (Câmpus de Sorocaba). II. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Sorocaba

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

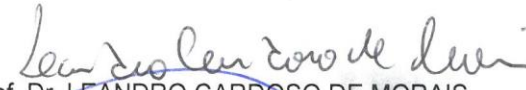
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Caracterização e avaliação do resíduo de cultivo do cogumelo shiitake
- Lentinula edodes – para fins bioenergéticos.

AUTORA: RENATA SILVA VIOTTO

ORIENTADOR: LEANDRO CARDOSO DE MORAIS

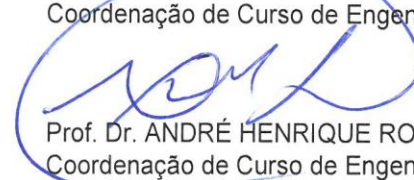
COORIENTADOR: FABIO MINORU YAMAJI

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



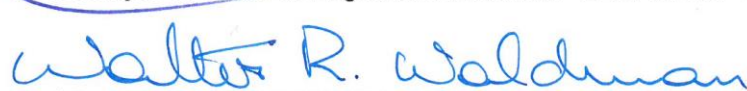
Prof. Dr. LEANDRO CARDOSO DE MORAIS

Coordenação de Curso de Engenharia Ambiental - ICTS/ UNESP / UNESP-Sorocaba



Prof. Dr. ANDRÉ HENRIQUE ROSA

Coordenação de Curso de Engenharia Ambiental - ICTS/ UNESP / UNESP-Sorocaba



Prof. Dr. WALTER RUGGERI WALDMAN

Campus de Sorocaba / UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Sorocaba, 31 de agosto de 2016

*Aos meus pais e irmão, bens mais preciosos que possuo,
pelo amor e apoio incondicional em todos os momentos de minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Paulo e Sueli, e meu irmão Lucas, exemplos em minha vida, por todo o amor, apoio e confiança que permitiram que eu chegasse até aqui. Apesar das dificuldades encontradas ao longo do caminho, vocês não me deixaram desistir e me ensinaram a ser cada vez mais grata à vida. Essa conquista é nossa. Amo vocês!

A toda a minha família, sempre tão presente em minha vida, pelo incentivo e torcida, em especial aos meus avós, Cida e Paulo, pelos ensinamentos tão valiosos que levarei comigo para a vida toda.

Ao Yves, meu amor, amigo e companheiro que me surpreende a cada dia que passa. Obrigada por tudo. Com você ao meu lado me sinto completa e infinitamente feliz. E que assim continue, para sempre. Amo você.

Às minhas amigas que amo tanto, praticamente irmãs, Mariana, Gisele, Juliene e Vanessa, pelos quase vinte anos de amizade, pelos infinitos momentos compartilhados, pelas risadas, conselhos e parceria. O apoio de vocês foi fundamental para deixar essa etapa da minha vida mais leve.

Ao meu orientador e Prof. Dr. Leandro Moraes, pela oportunidade, ensinamentos e momentos compartilhados nesses quase três anos de convivência. Obrigada pela confiança e por acreditar em meu potencial.

Ao meu coorientador e Prof. Dr. Fábio Yamaji, pelos esclarecimentos e auxílio oferecidos ao longo desse período, assim como a todos os alunos e professores do Laboratório de Biomassa e Bioenergia da UFSCar - *Campus* Sorocaba que me ajudaram durante as análises, em especial ao Luís Santos (Tatuí) e Gabriela Nakashima.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, em especial aos Prof. Dr. André Rosa e Prof. Dr. Manuel Guandique pelas contribuições durante o exame de qualificação.

A todos os funcionários do Instituto de Ciência e Tecnologia da Unesp - *Campus* Sorocaba, em especial para as queridas Suzan Martins e Letícia Boschini, por me ajudarem com a pesquisa nos momentos em que mais precisei.

A todos as amigas construídas na Unesp durante esse período, pelo apoio, carinho e companheirismo, em especial a Ariane, Alex, Rafael, Jéssica, Murilo, Claudia e Vivian.

À minha grande amiga e irmã Carol, pela linda amizade que temos desde os tempos de faculdade, pelo carinho de sempre, pelo companheirismo e por todos os momentos que

compartilhamos até hoje. Seu apoio e sua amizade durante o mestrado foram muito importantes para eu chegar até aqui.

À minha amiga e companheira de laboratório, Amanda, que teve um papel essencial e muito significativo durante esse último ano do mestrado. Obrigada pela paciência comigo, pelos ensinamentos e, principalmente, pelas tantas risadas que demos juntas nesses últimos tempos. Você me ajudou muito e sempre serei muito grata por isso.

À Prof^a. Dr^a. Marina Capelari, do Instituto de Botânica de São Paulo, pelos ensinamentos e sugestões que me auxiliaram na escolha do meu objeto de estudo.

Ao Prof. Alexander Christianini, meu professor e orientador durante a graduação na UFSCar, pelo apoio de sempre e pela ajuda dada com a minha dissertação.

E, finalmente, à Empresa Yuri Cogumelos, em especial ao Ywao Akamatsu, pelo fornecimento dos resíduos de cultivo do shiitake e por sempre ter me recebido tão bem desde o início.

Viotto, R. S. **Caracterização e avaliação do resíduo de cultivo do cogumelo shiitake – *Lentinula edodes* – para fins bioenergéticos**. 2016. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Instituto de Ciência e Tecnologia *campus* Sorocaba, UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2016.

RESUMO

Os atuais padrões mundiais de consumo energético estão baseados na utilização de combustíveis fósseis, os quais, além de serem não renováveis, geram diversos problemas ambientais. Nos últimos anos houve um aumento na busca por fontes energéticas alternativas e mais sustentáveis, como as biomassas provenientes de resíduos agroindustriais, as quais podem apresentar grande potencial energético por área e baixos impactos ambientais. Com o intuito de minimizar os problemas ambientais relacionados à geração e descarte de resíduos provenientes das atividades de cultivo de cogumelos, esse estudo teve como objetivo avaliar o potencial bioenergético do resíduo de cultivo de shiitake (RCS) seco e por meio de sua conversão termoquímica pelo processo de pirólise em três temperaturas diferentes (350°C, 450°C e 550°C). Mediante às análises, o biocarvão de 350°C (BC350) foi considerado com o maior potencial energético devido à menor quantidade de cinzas e maiores quantidades de materiais voláteis, carbono fixo, poder calorífico, rendimento gravimétrico e fator de rendimento gravimétrico. As análises químicas e físicas revelaram que o RCS seco apresenta uma natureza bastante complexa, característica comumente encontrada em materiais de origem lignocelulósica. As análises termogravimétricas foram realizadas em três rampas de aquecimento, 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min, em atmosfera oxidante e inerte. Foram identificadas etapas de conversão referentes à perda de água e degradação de hemicelulose, celulose e lignina. O estudo cinético foi realizado com o método não isotérmico e não isoconversional de Kissinger. As energias de ativação obtidas foram de 110,3 kJ/mol e 136 kJ/mol para o RCS seco e BC350, respectivamente, e encontraram-se dentro do intervalo obtido para outras biomassas. O RCS apresentou características que permitiram concluir que esse resíduo possui um grande valor para ser utilizado como um potencial recurso para a geração de bioenergia. Potencial que pode ser melhorado através do processo de pirólise a 350°C.

Palavras-chave: resíduo de cultivo de shiitake; biomassa, bioenergia, biocarvão.

Viotto, R. S. **Characterization and evaluation of spent shiitake substrate – *Lentinula edodes* – for bioenergetic purposes.** 2016. 125 p. Dissertation (Master's degree Environmental Sciences) – Institute of Science and Technology *campus* Sorocaba, UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2016.

ABSTRACT

Current global patterns of energy consumption are based on the use of fossil fuels, which are not only non-renewable resources, but also generate vast environmental problems. Recent years have witnessed an increasing search for alternative, more sustainable, energy sources, such as biomasses originated from agroindustrial residues, a material that may present great energetic potential per area and minor environmental impacts. Aiming at minimizing environmental impacts related with the generation and discard of mushroom cultivation residues, the present study intended to evaluate the bioenergetic potential of the spent shiitake substrate (SSS), both in its dry form and after its thermochemical conversion by a pyrolysis process in 3 different temperatures (350°C, 450°C e 550°C). Further analyses founded the consideration that the 350°C biochar (BC350) was that with the greatest energetic potential, due to its reduced ash amounts and higher volatile amounts, fixed carbon, heat value, gravimetric yield and gravimetric yield factor. Chemical and physical analyses revealed that the dry SSS possesses a highly complex nature, characteristics commonly found in lignocellulosic materials. Thermogravimetric analyses were performed in 3 heating rates, 10°C/min, 15°C/min and 20°C/min in oxidizing and inert atmospheres. Conversion steps related with water loss and degradation of hemicellulose, cellulose and lignin have been identified. The kinetic study was carried out by non-isothermal and non-isoconversional Kissinger method. The activation energies obtained were of 110.3 kJ mol⁻¹ and 136 kJ mol⁻¹ for the SSS and BC350, respectively and are within the range found for other biomasses. The SSS presented features that allow the conclusion that such residue possesses great potential for bioenergy generation applications, potential which may be improved by means of a pyrolysis at 350°C.

Keywords: spent shiitake substrate; biomass, bioenergy, biochar.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução da demanda de energia primária no Brasil entre os anos de 1990 e 2012	25
Figura 2 - Geração de energia no Brasil através de diferentes recursos no ano de 2011 e em 2035, em um possível novo cenário político	26
Figura 3 - Composição da parede celular de biomassas vegetais com destaque para os componentes lignocelulósicos	27
Figura 4 - Representação esquemática da molécula de celulose	28
Figura 5 - Representação esquemática da molécula de hemicelulose	28
Figura 6 - Representação esquemática da molécula de lignina do gênero <i>Eucalyptus</i>	30
Figura 7 - Basidioma de <i>Lentinula edodes</i> , mais conhecido como cogumelo shiitake	32
Figura 8 - Bloco de resíduo de cultivo do shiitake (RCS)	34
Figura 9 - Componentes principais do substrato de cultivo do shiitake (SCS)	35
Figura 10 - Etapas do processo de inoculação do shiitake no substrato de cultivo em sacos de polietileno	36
Figura 11 - Resíduo de cultivo do shiitake seco em pó e biocarvões obtidos à partir dele	38
Figura 12 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do substrato (SCS) e resíduo de cultivo do shiitake (RCS) secos	77
Figura 13 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de biocarvões proveniente do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake	79
Figura 14 – Espectroscopia de infravermelho (FTIR) do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos e biocarvões) com os principais picos identificados	82
Figura 15 – Comparação entre os espectros de FTIR do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos e biocarvões)	85
Figura 16 – Comparação entre os difratogramas da análise de DRX do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos e biocarvões)	87
Figura 17 – Difratogramas da análise de DRX do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos e biocarvões) com os principais componentes identificados	90
Figura 18 – Etapas de conversão do resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (seco e biocarvão) em três razões de aquecimento e atmosfera inerte	94
Figura 19 – Etapas de conversão do resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (seco e biocarvão) em três razões de aquecimento e atmosfera oxidante	97

Figura 20 – Perfis, linhas de regressão e coeficientes de relação das temperaturas de ignição e queima do resíduo de cultivo do shiitake (RCS) (seco e biocarvão) em atmosfera oxidante..	103
Figura 21 – Curvas DTG e DTA do resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (seco e biocarvão) em três rampas de aquecimento e atmosfera oxidante	106
Figura 22 – Método de Kissinger aplicado ao processo térmico do resíduo de cultivo do shiitake (RCS) (seco e biocarvão) através dos picos das curvas DTA e DTG em atmosfera oxidante	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Rendimento gravimétrico (RG) e fator de rendimento gravimétrico (FRG) dos biocarvões provenientes do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake	55
Tabela 2 - Teor de umidade (TU), voláteis (TV), cinzas (TC) e carbono fixo (TCF) do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos e biocarvões)	58
Tabela 3 - Teor de extrativos solúveis em cicloexano/etanol (Ext. _{C/E}), etanol (Ext. _E) e água quente (Ext. _{H₂O}) do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos).....	65
Tabela 4 – Teor de lignina insolúvel (LI) e solúvel (LS) do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos)	67
Tabela 5 – Teor de holocelulose (TH), alfacelulose (TA) e hemicelulose (THE) do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos).....	68
Tabela 6 – Teores de celulose, hemicelulose e lignina obtidos para diferentes tipos de resíduos de cultivo de cogumelos.....	69
Tabela 7 – Poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos e biocarvões)	71
Tabela 8 – Teor de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos e biocarvões)	74
Tabela 9 – Porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) obtidos para diferentes tipos de resíduos de cultivo de cogumelos	76
Tabela 10 – Elementos químicos identificados através da espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake secos	78
Tabela 11 – Elementos químicos identificados através da espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) de biocarvões provenientes do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake.....	80
Tabela 12 – Atribuição das principais bandas dos espectros de FTIR do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos e biocarvões) na região entre 4000 a 400 cm ⁻¹ ...	84
Tabela 13 – Temperatura e tempo de ignição (T _i e t _i) e queima (T _b e t _b) do resíduo de cultivo do shiitake (RCS) (seco e biocarvão) em três razões de aquecimento e em atmosfera oxidante	101
Tabela 14 – Temperatura (T) e intensidade (I) do pico da curva DTG* do resíduo de cultivo do shiitake (RCS) (seco e biocarvão) em três rampas de aquecimento e em atmosfera oxidante	102

Tabela 15 – Energia de ativação aparente (E_a) e fator pré-exponencial (A) do resíduo de cultivo do shiitake (RCS) (seco e biocarvão) obtidos através dos picos das curvas DTA e DTG pelo método de Kissinger em atmosfera oxidante	108
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – fator pré-exponencial	m_i – massa inicial
α – grau de conversão	m_α – massa atual
β – razão de aquecimento	n – ordem de reação
BC350 – biocarvão produzido a 350°C	PCS – Poder Calorífico Superior
BC450 – biocarvão produzido a 450°C	PCI – Poder Calorífico Inferior
BC550 – biocarvão produzido a 550°C	R^2 – coeficiente de relação
CF – carbono fixo	R – constante universal dos gases
DRX – difração de raios-X	RCC – resíduo de cultivo de cogumelo
DTA – análise térmica diferencial	RCS – resíduo de cultivo do shiitake
DTG – termogravimetria derivada	RG – rendimento gravimétrico
E_a – energia de ativação aparente	SCS – substrato de cultivo do shiitake
EDS – espectroscopia de raios-X por difusão de energia	TGA – análise termogravimétrica
FRG – fator de rendimento gravimétrico	T_i – temperatura de ignição
FTIR – espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier	T_b – temperatura de queima
k – constante da taxa de reação	T_p – temperatura do pico
MV – materiais voláteis	T_m – temperatura do pico máximo
MEV – microscopia eletrônica de varredura	t_i – tempo da ignição
m_f – massa final	t_b – tempo da queima
	t_p – tempo da temperatura de pico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	18
2.1. OBJETIVO GERAL	18
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. CONTEXTUALIZAÇÃO: BREVE HISTÓRICO DA QUESTÃO AMBIENTAL NO MUNDO	19
3.2. BIOMASSA	22
3.3. BIOMASSA NO CONTEXTO BRASILEIRO.....	24
3.4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA.....	26
3.5. RESÍDUO DE CULTIVO DE COGUMELO	30
3.6. SHIITAKE – <i>LENTINULA EDODES</i>	32
4. METODOLOGIA.....	34
4.1. SUBSTRATO E RESÍDUO DE CULTIVO DO SHIITAKE	34
4.2. PREPARO DAS AMOSTRAS DE SUBSTRATO E RESÍDUO DE CULTIVO DO SHIITAKE.....	36
4.3. RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO E FATOR DE RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO	37
4.4. ANÁLISE IMEDIATA	39
4.4.1. <i>Teor de Umidade</i>	39
4.4.2. <i>Teor de Voláteis</i>	39
4.4.3. <i>Teor de Cinzas</i>	40
4.4.4. <i>Teor de Carbono Fixo</i>	41
4.5. TEOR DE EXTRATIVOS TOTAIS.....	41
4.6. TEORES LIGNOCELULÓSICOS	43
4.6.1. <i>Teor de Lignina Total</i>	43
4.6.2. <i>Teor de Lignina Insolúvel</i>	43
4.6.3. <i>Teor de Lignina Solúvel</i>	44
4.6.4. <i>Teor de Holocelulose</i>	45
4.6.5. <i>Teor de Alfacelulose e Hemicelulose</i>	47
4.7. PODER CALORÍFICO SUPERIOR E INFERIOR	48
4.8. ANÁLISE ELEMENTAR (CHN).....	49
4.9. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	49

4.10.	ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DIFUSÃO DE ENERGIA	49
4.11.	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	50
4.12.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	50
4.13.	ANÁLISE TÉRMICA	50
4.14.	TEMPERATURAS DE IGNIÇÃO E QUEIMA	51
4.15.	ESTUDO CINÉTICO	51
4.15.1.	<i>Método de Kissinger, Energia de Ativação Aparente e Fator Pré-exponencial</i>	
	53	
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1.	RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO E FATOR DE RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO.....	55
5.2.	ANÁLISE IMEDIATA	57
5.2.1.	<i>Teor de Umidade</i>	57
5.2.2.	<i>Teor de Voláteis</i>	59
5.2.3.	<i>Teor de Cinzas</i>	60
5.2.1.	<i>Teor de Carbono Fixo</i>	62
5.3.	TEOR DE EXTRATIVOS TOTAIS.....	64
5.4.	TEORES LIGNOCELULÓSICOS	66
5.4.1.	<i>Teor de Lignina Insolúvel e Solúvel, Holocelulose, Alfacelulose e Hemicelulose</i>	
	66	
5.5.	PODER CALORÍFICO SUPERIOR E INFERIOR	70
5.6.	ANÁLISE ELEMENTAR.....	73
5.7.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA	76
5.8.	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	81
5.9.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	86
5.10.	ANÁLISE TÉRMICA	92
5.11.	TEMPERATURAS DE QUEIMA E IGNIÇÃO	100
5.12.	ESTUDO CINÉTICO	104
5.12.1.	<i>Energia de Ativação Aparente e Fator Pré-Exponencial</i>	104
6.	CONCLUSÃO.....	111
	REFERÊNCIAS	113

1. INTRODUÇÃO

Os atuais padrões de produção e consumo de energia estão baseados na utilização de combustíveis fósseis, os quais são responsáveis por gerar diversos problemas ambientais, como a poluição local e formação de gases do efeito estufa, além de colocar em risco o suprimento desse recurso não renovável. O aumento da demanda por esse recurso, devido ao crescimento populacional, e os problemas relacionados ao seu uso, chamam a atenção para a necessidade de se repensar os atuais padrões de produção e consumo de energia e buscar novas fontes alternativas, renováveis e ecologicamente corretas.

Diante desse cenário, as biomassas desempenham um papel essencial por representarem uma importante fonte potencial de bioenergia. As biomassas apresentam grandes possibilidades para pesquisa e utilização, principalmente aquelas resultantes do aproveitamento de resíduos agroindustriais. Juntamente com aporte tecnológico, as biomassas provenientes desses resíduos podem apresentar grande potencial bioenergético por área e baixos impactos ambientais.

A produção de cogumelos é um ramo da indústria alimentar que tem crescido significativamente nas últimas décadas em todo o mundo, inclusive no Brasil. Juntamente com esse crescimento, os produtores também estão enfrentando um importante problema: os resíduos orgânicos gerados a partir desse cultivo. Dentro desse contexto, a gestão de uma quantidade crescente de resíduos está se tornando um grande obstáculo enfrentado pelos produtores devido às complicações relacionadas com a sua eliminação inadequada no meio ambiente.

Reutilizar esses resíduos para geração de bioenergia apresenta-se como uma solução significativa e viável. Os benefícios do reaproveitamento desses resíduos para fins de geração de energia são muitos, e dentre eles, pode-se citar: a geração de energia de forma sustentável a partir de biomassa renovável; fazê-la por um meio que não compete com a produção de alimentos utilizados para este fim; e a diminuição da pressão sobre o meio ambiente gerada por este resíduo.

Dentro desse contexto, o presente trabalho visa caracterizar e avaliar o potencial do resíduo de cultivo do cogumelo shiitake para a produção de bioenergia, reconhecendo a relevância do tema energético e tentar apresentar uma opção tecnicamente e ambientalmente viável, ao discutir uma nova possibilidade, mais sustentável, para a reutilização dessa biomassa.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Com o intuito de minimizar os problemas ambientais relacionados à geração e descarte, cada vez maior, de resíduos provenientes das atividades de cultivo de cogumelos, esse estudo, por meio de métodos combinados de análises e processamentos em escala laboratorial, teve como objetivo avaliar o potencial bioenergético do resíduo de cultivo do shiitake seco e mediante sua conversão termoquímica pelo processo de pirólise.

2.2. Objetivos Específicos

Comparação entre as características físicas, químicas, térmicas e energéticas do substrato de cultivo do shiitake (SCS) e resíduo de cultivo do shiitake (RCS) (tanto das amostras secas, quanto dos biocarvões produzidos) através de diferentes análises laboratoriais:

- Pirólise das amostras secas, previamente tratadas, nas temperaturas de 350°C, 450°C e 550°C e determinação dos rendimentos gravimétricos e dos fatores de rendimento gravimétrico dos biocarvões obtidos;
- Caracterização através de análise imediata (para obtenção dos teores de umidade, cinzas, voláteis, carbono fixo), análise de extrativos e análise lignocelulósica (para obtenção dos teores de lignina insolúvel e solúvel, holocelulose, alfacelulose e hemicelulose);
- Determinação do poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI);
- Análise química através das técnicas de análise elementar (CHN), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS);
- Caracterização e avaliação das amostras através de análise física (microscopia eletrônica de varredura – MEV) e térmica (análises termogravimétricas - TGA);
- Determinação das temperaturas de ignição e queima;
- Estudo cinético das amostras através das análises termogravimétricas para obtenção da energia de ativação aparente e fator pré-exponencial.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Contextualização: breve histórico da questão ambiental no mundo

Nos últimos 50 anos, a humanidade vem presenciando uma contínua crise energética e social que afeta diretamente o desenvolvimento econômico tanto de países desenvolvidos quanto países em desenvolvimento (VILLANUEVA et al., 2011; CORDEIRO; EL-AOUAR; DE ARAÚJO, 2013). Ao mesmo tempo, as questões relacionadas à crise ambiental contemporânea têm se tornado motivo de um aumento na manifestação de preocupação e interesse por parte do ser humano.

O desenvolvimento de nossa sociedade, baseada em um modelo desenvolvimentista e em uma visão utilitarista de meio ambiente, ocorreu de forma desorganizada e sem planejamento, resultando em níveis crescentes de degradação ambiental presenciados atualmente. Estamos diante de um paradoxo inflexível, no qual ao mesmo tempo em que nossa capacidade tecnológica aumenta e desenvolve-se rapidamente, estamos vivenciando uma deterioração constante e aparentemente inevitável do meio ambiente (MACHADO, 1999).

Os atuais problemas ambientais causados pelas atividades dos seres humanos são resultados do uso do meio ambiente para obtenção de recursos naturais necessários para a produção de bens e serviços e, assim, manter o seu bem-estar. A escala de produção e consumo nesse sistema de desenvolvimento utiliza o meio ambiente como fonte de recursos e local de descarte de resíduos, externalidade negativa do sistema. Além desses fatores, a concepção de um ser humano separado da natureza, a qual deve existir para satisfazer as suas necessidades, também teve grande contribuição para o surgimento dos problemas ambientais (BARBIERI, 2007).

Durante todo o século XIX e maior parte do século XX, a exploração do meio ambiente baseada nos preceitos desenvolvimentista, manteve-se sem contestação. Porém, a partir da década de 1960, intensificou-se no cenário político internacional a importância das questões ambientais. A ideia do uso irrestrito dos recursos naturais, considerados abundantes até então, começou a ser questionada. Nessa época, os problemas ambientais começaram a se agravar e a tornarem-se mais evidentes para todos os setores da sociedade, principalmente nos países mais desenvolvidos, que estavam sofrendo diretamente os efeitos da Revolução Industrial (DIAS, 2009; INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA, 2010).

No ano de 1962, os problemas provenientes da relação entre o ser humano e natureza foram abordados de forma mais significativa com a publicação do livro *Silent Spring* da bióloga naturalista Rachel Carson. Esse livro abordava os perigos do uso do inseticida DDT na agricultura e teve grande repercussão, influenciando vários movimentos da época (ecologistas, pacifistas e contra-culturais) a questionarem fortemente o modelo de desenvolvimento vigente (AULER; BAZZO, 2001; DIAS, 2009).

Ainda na década de 1960, um dos encontros mais importantes que serviu para delinear estratégias para o enfrentamento dos problemas ambientais foi o Clube de Roma, na Itália. Essa reunião teve como objetivo discutir os problemas ambientais atuais e futuros promovendo a compreensão da relação existente entre fatores econômicos, políticos, naturais e sociais que formam o sistema global. Como resultado desse encontro, surgiu um relatório conhecido como *Limites do Crescimento*, o qual trazia previsões de que os recursos naturais poderiam se esgotar de forma catastrófica num prazo de 100 anos. Esse relatório, apesar de criticado, atingiu seu objetivo influenciando pessoas de todos os setores da sociedade (DIAS, 2009).

Os questionamentos sobre os problemas ambientais e sua relação com o modelo linear de desenvolvimento tornaram-se mais consistentes na década de 1970. Nesse tipo de modelo a crença era de que o desenvolvimento científico gerava automaticamente o desenvolvimento tecnológico, assim como este gerava o desenvolvimento econômico e este, por sua vez, determinava o desenvolvimento social, ou seja, uma concepção linear e tradicional de progresso (AULER; BAZZO, 2001). Esse modelo foi colocado em xeque, pois não estava conduzindo, de forma linear e automática, ao desenvolvimento do bem-estar social, já que grandes problemas sociais, como a pobreza, ainda prevaleciam na época.

Em 1972, foi realizada na capital da Suécia, Estocolmo, a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente Humano e teve como resultado uma declaração e um plano de ação para o meio ambiente que contém 109 recomendações, com o objetivo de orientar na preservação e melhoria do meio ambiente. Além disso, foi criado o Programa das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente, o PNUMA, responsável pela monitoração dos problemas ambientais mundiais. Pode ser considerada como a primeira manifestação dos governos de todo o mundo em relação aos problemas ambientais e sua relação com o modelo econômico vigente (DIAS, 2009).

Na década de 1980, a Assembleia Geral da ONU criou a Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (CMMAD) a qual tinha como objetivo analisar as

relações existentes entre meio ambiente e desenvolvimento econômico e apresentar propostas para a superação dos problemas resultantes dessas relações. Essa Assembleia criou, em 1987, um relatório conhecido como *Relatório Brundtland*, denominado Nosso Futuro Comum, um dos documentos mais importantes voltados para a questão ambiental. Vinculando economia e ecologia, esse relatório apresentou pela primeira vez uma definição mais elaborada do conceito de desenvolvimento sustentável.

O conceito de desenvolvimento sustentável tem sido objeto de diversas interpretações. Uma das vertentes trata o desenvolvimento sustentável como uma forma de compatibilizar o meio ambiente com um crescimento econômico contínuo, mantendo as mesmas condições que reproduzem as relações de exploração, hierarquização e dominação do ser humano e do meio ambiente, ou seja, mantendo os mesmo ideais e premissas capitalistas, reafirmando o paradigma epistemológico do desenvolvimentismo, ao invés de superá-lo.

Para outra vertente, o desenvolvimento sustentável implica na criação de novas bases e de uma nova racionalidade ambiental que partisse da compreensão da relação de interdependência do ser humano com a natureza; um modelo que buscasse conhecer suas leis e seus limites a fim de não ultrapassá-los; um modelo que colocasse o bem-estar humano como sentido e fim da organização social política. Independente da vertente, a discussão sobre o conceito de desenvolvimento sustentável permitiu a inserção do meio ambiente no debate sobre o desenvolvimento econômico de forma definitiva (DIAS, 2009).

Já na década de 1990, ocorreu a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (CNUMAD), também conhecida como ECO-92. Realizada na cidade do Rio de Janeiro, reuniu representantes de diversos países que discutiram os problemas ambientais e estabeleceram o desenvolvimento sustentável como meta a ser alcançada pelos governos do mundo todo. Dessa Conferência surgiram muitos documentos, dentre eles a Agenda 21, documento de âmbito internacional que estabelece parâmetros necessários ao desenvolvimento sustentável nos âmbitos social, ambiental e econômico. Nos anos de 1997 e em 2012, foram realizadas a Rio+5 e a Rio+20, respectivamente, para debater e avaliar a execução dos parâmetros estabelecidos pela Agenda 21 (INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA, 2010).

No Brasil, a evolução da política ambiental ocorreu de forma a responder as exigências determinadas pelo movimento internacional ambientalista. Desde a década de 1950, é possível identificar iniciativas ambientalistas, as quais tiveram seu fortalecimento somente décadas mais tarde. Nos anos 1980, foram criados a Política Nacional do Meio

Ambiente (Lei nº 6938) e o Ministério de Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. A grande inovação da Lei nº 6838 é em nível institucional, pois, a partir dela, foram criados o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), órgão consultivo e deliberativo, e o Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA), responsável pela gestão da qualidade ambiental integrando os governos federal, estadual e municipal. Em 1988, foi promulgada a Constituição da República Federativa do Brasil que, além de garantir o direito a um meio ambiente de qualidade, veio para reforçar a política ambiental brasileira (PECCATIELLO, 2011).

3.2. Biomassa

Os padrões atuais mundiais de consumo energético estão baseados na utilização de combustíveis fósseis, os quais, além de serem recursos não renováveis, geram diversos problemas ambientais devido à liberação excessiva de gás carbônico (CO₂) durante o processo de queima. Nos últimos anos, principalmente devido aos impactos da crise energética e a consciência de que as mudanças ambientais possam ser irreversíveis, a solução mais apropriada que governos e comunidades científicas sugerem é a busca por fontes energéticas alternativas e mais sustentáveis, em substituição aos combustíveis fósseis (VILLANUEVA et al., 2011; CORDEIRO; EL-AOUAR; DE ARAÚJO, 2013).

Diante de diferentes formas de obtenção de energia, a biomassa é amplamente considerada como uma importante fonte potencial de bioenergia (YIN et al., 2013). Sua utilização para a produção de bioenergia pode ser uma forma de se reduzir a pressão sobre recursos naturais diretamente explorados para a produção de combustíveis (SCHÜTZ; ANAMI; TRAVESSINI, 2010; MIURA et al., 2011). Biocombustíveis obtidos a partir de biomassas podem ser usados em estações de energia por um preço e qualidade bastante competitivos em relação aos combustíveis fósseis (GOMES et al., 2013).

Biomassas podem ser descritas como uma das matérias-primas mais promissoras, abundantes e renováveis que está disponível para a manutenção das sociedades industriais e fundamental para o sustento de uma economia global sustentável (KUMAR et al., 2009). Suas características físico-químicas proporcionam um grande potencial para aplicações biotecnológicas (IQBAL; KYAZZE; KESHAVARZ, 2013).

No geral, biomassa pode ser definida como um composto orgânico o qual consiste, principalmente, de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Algumas também podem

apresentar proporções significativas de espécies inorgânicas. Incluem diversos materiais naturais e derivados, como madeiras e resíduos de madeiras, bagaços, resíduos agrícolas e industriais, entre outros (YIN et al., 2013). É a única fonte de energia renovável que efetivamente estoca energia solar (CORDEIRO; EL-AOUAR; DE ARAÚJO, 2013).

Por ser um recurso renovável, pode-se afirmar que as biomassas crescem de uma forma sustentável, pois usam CO₂ tanto durante o seu crescimento no processo de fotossíntese, quanto o liberam durante sua utilização como biocombustível (CORDEIRO; EL-AOUAR; DE ARAÚJO, 2013). Dessa forma, todo o processo de crescimento e utilização como biocombustível está próximo da neutralização do carbono envolvido, contribuindo minimamente para o aquecimento global (LYNAM et al., 2015; MA et al., 2015a).

O interesse no uso de biomassas lignocelulósicas, como os resíduos agrícolas, como fonte de bioenergia de segunda geração vem crescendo atualmente. Devido à grande variedade de resíduos agrícolas, é possível encontrar hoje mais de 3000 usinas de biomassa ao redor do mundo com capacidade de geração de mais de 40000 megawatt (KOK; ÖZGÜR, 2013). Apesar da grande quantidade de resíduos agrícolas gerados pelo mundo, é possível afirmar que seu uso como biocombustível ainda é baixo, dada as informações reduzidas sobre suas características termoquímicas, refletindo a importância de pesquisas nessa área (ION; POPESCU; ROLEA, 2013).

No mundo todo, ainda é muito comum eliminar biomassas através do processo de queima, o que pode ser considerado um problema global. Apesar disso, as grandes quantidades de biomassas disponíveis atualmente, podem ser convertidas numa variedade de diferentes produtos de valor agregado (sólidos líquidos ou gasosos), através de diferentes técnicas (CORDEIRO; EL-AOUAR; DE ARAÚJO, 2013; IQBAL; KYAZZE; KESHAVARZ, 2013).

As duas principais tecnologias de conversão de biomassas são a conversão biológica e a conversão termoquímica. A conversão biológica é uma área que vem recebendo atenção pelas vantagens que ela pode oferecer no melhoramento da qualidade da biomassa, como requerer baixas quantidades de energia durante o processo de conversão. Os organismos mais promissores utilizados durante esse processo são os fungos de podridão branca, capazes de aumentar a hidrólise enzimática da biomassa devido à degradação seletiva de lignina recalcitrante (BALAN et al., 2008).

Termoquimicamente, as biomassas podem ser convertidas via combustão direta, gaseificação ou pirólise, sendo essa última, uma das formas mais utilizadas e eficientes de

produção de bioenergia. Na pirólise podem ser gerados produtos como biocarvão, bio-óleo e biogás, com rendimentos que variam de acordo com os parâmetros do processo de pirólise e com as características da biomassa (MA et al., 2014, 2015a).

Os tratamentos termoquímicos possuem algumas vantagens em relação aos tratamentos de conversão biológica, como necessitar de tempos menores de processamento e alto rendimento de produtos. Além disso, são mais adequados para biomassas secas (com teor de umidade menor que 10%) e ricas em lignina (já que sua degradação por atividade enzimática é menos eficiente em comparação com o processamento térmico), tal como madeiras e resíduos agrícolas (MA et al., 2014).

A reutilização dessas biomassas na geração de energia, através do processo de pirólise, torna-se muito importante na questão ambiental e também na questão econômica, pois os subprodutos desse processo podem ser comercializados (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999). O processo de pirólise consiste na degradação térmica de qualquer material orgânico na ausência parcial ou total de um material oxidante (VIEIRA et al., 2011).

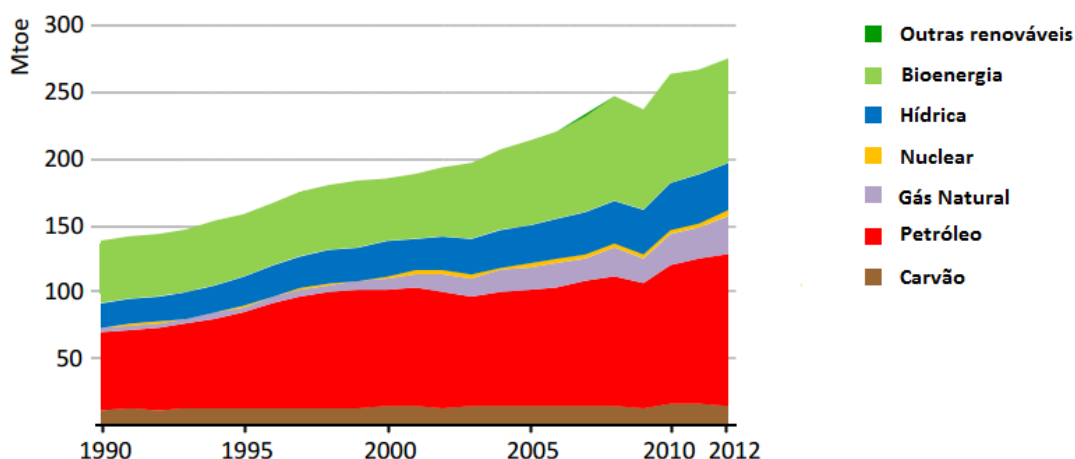
Quando uma biomassa passa pelo processo de pirólise é possível produzir um material poroso e rico em carbono fixo, conhecido como biocarvão. Nesse processo há um aumento no teor de carbono fixo seguido por uma diminuição simultânea nos teores de oxigênio e nitrogênio. As propriedades do biocarvão possuem algumas diferenças em relação às propriedades do carvão ativado. O biocarvão é um material não totalmente carbonizado, pois sua produção através do processo de pirólise ocorre, geralmente, em temperaturas mais moderadas (<500°C). O carvão ativado, por sua vez, além de passar pelo processo de pirólise, passa por um processo de ativação para um aumento na área de superfície dos poros. Dessa forma, o biocarvão pode ser usado como um precursor na produção de carvão ativado (LEHMANN, 2007; ZHENG et al., 2010).

3.3. Biomassa no contexto brasileiro

Em muitos aspectos, o Brasil ocupa uma posição muito favorável no sistema global de energia, principalmente no que se refere à utilização de recursos renováveis. A determinação do país em buscar alternativas para os combustíveis fósseis foi, além de uma escolha natural devido ao seu grande potencial hidrelétrico e base agrícola, impulsionada por preocupações com a questão energética iniciadas na década de 1970 com a crise do petróleo. A Figura 1 apresenta a evolução da demanda de energia primária no Brasil entre 1990 e 2012 e as fontes

mais utilizadas. É possível observar que a demanda de energia praticamente dobrou desde 1990, sendo as energias renováveis correspondentes a 40% do total, o que representa quatro vezes mais do que a média mundial (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2013).

Figura 1 - Evolução da demanda de energia primária no Brasil entre os anos de 1990 e 2012

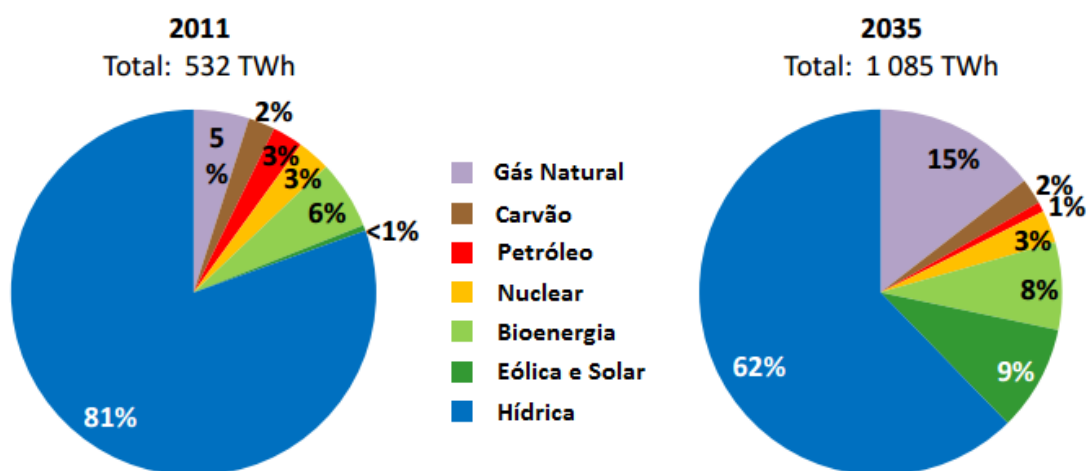


Fonte: adaptado de International Energy Agency (2013).

Legenda: Mtoe – Million tonnes of oil equivalent.

Das modalidades de energias renováveis existentes, o Brasil vem se destacando no uso, cada vez maior, das biomassas. Essa utilização é resultado de uma combinação de fatores, como a disponibilidade de recursos e mão-de-obra baratas, rápida industrialização e urbanização, e a experiência industrial em grande escala com essa fonte de energia (GOLDEMBERG; LUCON, 2007). O Brasil possui várias condições competitivas para tornar-se líder mundial na produção e utilização de biomassas para a produção de bioenergia, sem causar prejuízos à segurança alimentar e com diminuição dos impactos ambientais. Dentro desse contexto, a Figura 2 apresenta informações sobre o consumo de energia no país em 2011, além de apresentar uma previsão de como poderá ser esse consumo em um novo cenário político no ano de 2035, dando destaque para o aumento na produção de bioenergia (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2013).

Figura 2 - Geração de energia no Brasil através de diferentes recursos no ano de 2011 e em 2035, em um possível novo cenário político



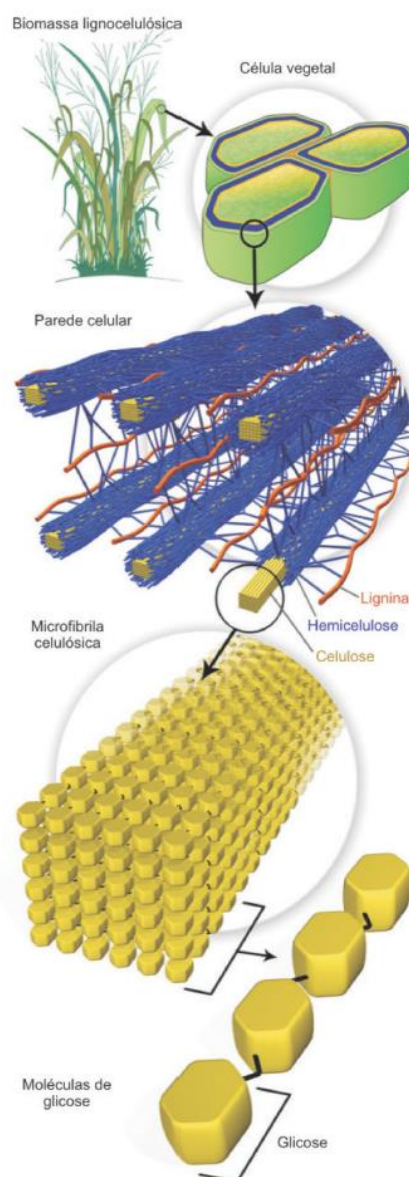
Fonte: adaptado de International Energy Agency (2013).
 Legenda: TWh – Terawatt-hour.

3.4. Composição química da biomassa

No geral, as biomassas possuem uma composição bastante complexa, sendo formadas tanto por componentes de baixa massa molecular, como extrativos e minerais, encontrados em quantidades traço, quanto por componentes de alta massa molecular, como celulose, hemicelulose e lignina, encontrados em quantidades mais significativas (LIÑÁN-MONTES et al., 2014). As biomassas, sendo de origem vegetal, podem ser conhecidas como materiais de origem lignocelulósica.

As paredes das células vegetais podem ser classificadas como primárias ou secundárias. As paredes primárias, formadas por células em crescimento, são consideradas não especializadas e semelhantes em todos os vegetais. Já as paredes secundárias, formadas após o cessar o crescimento da célula, já apresentam certa especialização e diferenciação em estrutura e composição entre os vegetais. Apesar dessas diferenças, pode-se afirmar que ambas são constituídas por celulose, hemicelulose e lignina (TAIZ; ZEIGER, 2004) (Figura 3).

Figura 3 - Composição da parede celular de biomassas vegetais com destaque para os componentes lignocelulósicos

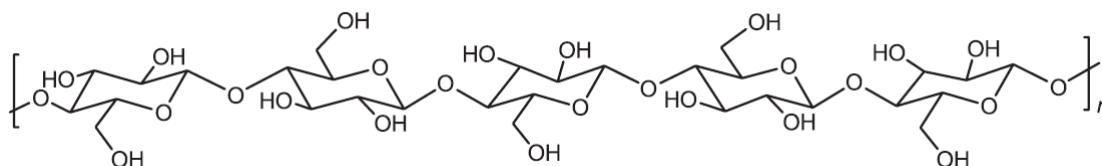


Fonte: adaptado de Santos et al. (2012)

A celulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$, é o composto orgânico mais abundante na natureza e o principal componente das fibras lignocelulósicas, representando aproximadamente 50% de sua composição. Sua produção na biosfera é estimada em mais de 10^{12} toneladas por ano. É um polímero linear de alta massa molecular (300000 a 500000 g/mol). Encontra-se na forma de microfibrilas (com regiões cristalinas e amorfas), as quais são estruturas bastante rígidas que contribuem para a resistência da parede celular das células vegetais. Sua cadeia é formada por unidades de D-glicose, as quais ligam-se fortemente umas às outras através de

ligações de hidrogênio (Figura 4) (TAIZ; ZEIGER, 2004; YAMAN, 2004; MARABEZI, 2009; MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010).

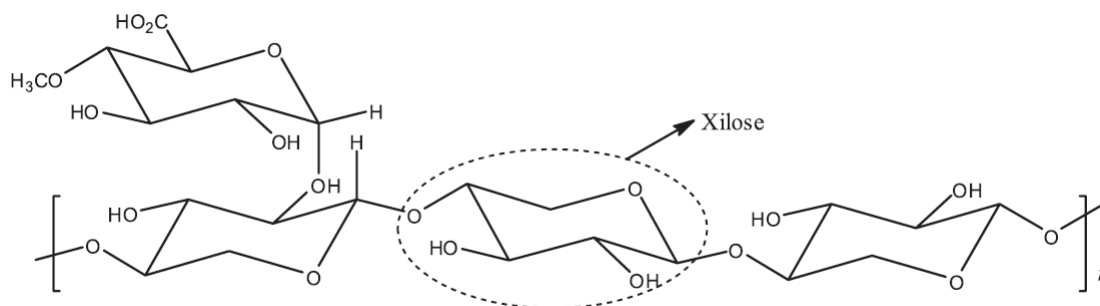
Figura 4 - Representação esquemática da molécula de celulose



Fonte: Santos et al. (2012).

Já as hemiceluloses (ou polioses), $(C_5H_8O_4)_n$, correspondem a um grupo heterogêneo e complexo de polissacarídeos que se ligam firmemente à parede celular vegetal, em associação com a celulose. São polímeros com estruturas ramificadas, com menor massa molecular do que a celulose (25000 a 35000 g/mol). Hemiceluloses são compostas por várias unidades diferentes de monossacarídeos, carregando entre 50 e 200 unidades monoméricas e alguns açúcares simples, como a glicose, galactose, manose, xilose e arabinose (Figura 5). Entre as diferentes espécies e diferentes tecidos vegetais, assim como entre diferentes condições de crescimento, pode haver uma variação na composição e quantidades das hemiceluloses (JENKINS et al., 1998; PEREIRA et al., 2000; TAIZ; ZEIGER, 2004; YAMAN, 2004; MARABEZI, 2009).

Figura 5 - Representação esquemática da molécula de hemicelulose



Fonte: Santos et al. (2012).

O termo holocelulose corresponde à quantidade de polissacarídeos totais presente em uma célula vegetal livre de extrativos. Em outras palavras, a holocelulose é o nome dado à

combinação de celulose e hemicelulose (PEREIRA et al., 2000). A celulose também é conhecida como alfacelulose, que corresponde à parte não degradada de celulose em solução aquosa de hidróxido de sódio (17,5% m/v).

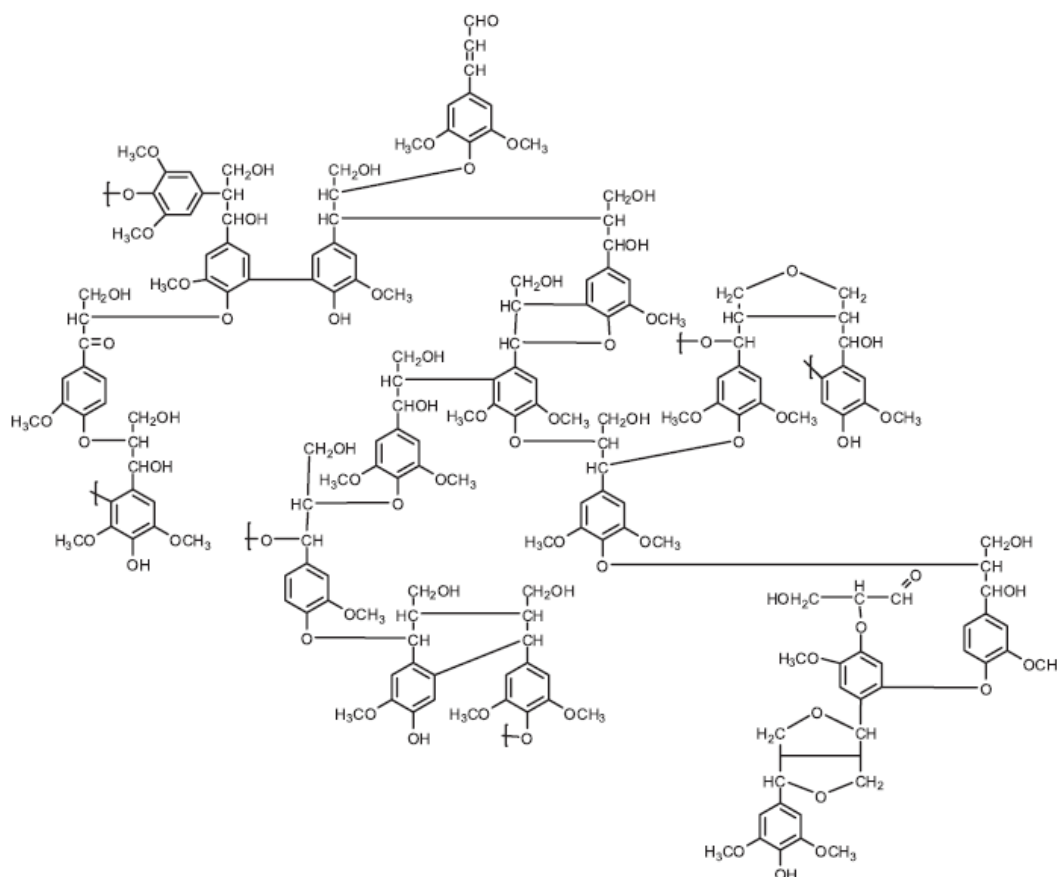
Após a celulose, a lignina é o componente mais abundante nos tecidos vegetais e o composto aromático mais abundante na biosfera. Possui como funções o suporte estrutural, a impermeabilidade e a resistência contra ataques microbianos e estresse oxidativo (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010). Também apresenta um papel importante no transporte de água, nutrientes e metabólitos (SALIBA et al., 2001).

A lignina está intimamente ligada aos polissacarídeos (representados pela celulose e hemicelulose) de forma a enrijecer e fortalecer a parede celular. Ela concentra-se nos espaços localizados entre as microfibrilas de celulose e nas regiões amorfas. Ao longo das microfibrilas, encontra-se a hemicelulose, a qual possui a função de unir essas microfibrilas em uma rede (TAIZ; ZEIGER, 2004).

A molécula de lignina é bastante complexa (Figura 6). É um polímero não cristalino, altamente ramificado, com grupos aromáticos e alifáticos. Sua estrutura é formada por grupos fenilpropanoides que podem variar entre as espécies, entre os órgãos vegetais e até mesmo entre as camadas de uma única parede celular. Essas unidades são originadas na polimerização desidrogenativa dos alcoois cumarílico (unidade p-hidroxifenila), coniferílico (unidade guaiacila) e sinapílico (unidade siringila) (MARABEZI, 2009).

Por ser de natureza complexa e apresentar unidades diversificadas em sua estrutura, a lignina não pode ser considerada como um componente único, mas sim, como uma classe de materiais correlacionados (CHRISOSTOMO, 2011). Da mesma forma, a estrutura real da lignina ainda não é totalmente conhecida, principalmente pelo fato da dificuldade em extraí-la dos vegetais, já que ela está ligada covalentemente aos polissacarídeos (celulose e hemicelulose) da parede celular (TAIZ; ZEIGER, 2004).

Figura 6 -Representação esquemática da molécula de lignina do gênero *Eucalyptus*



Fonte: Santos et al. (2012).

3.5. Resíduo de cultivo de cogumelo

Atualmente, o resíduo de cultivo de cogumelo (RCC) é uma biomassa que vem sendo estudada e utilizada como um possível recurso para geração de bioenergia (FINNEY et al., 2009). RCC é um meio orgânico compostado resultante do processo de cultivo de cogumelos. O termo é usado para descrever os resíduos lignocelulósicos, o micélio do fungo e enzimas extracelulares produzidas pelos fungos durante o crescimento e que restaram após a colheita dos cogumelos. Dentre os resíduos lignocelulósicos utilizados para a produção desse substrato estão serragens de madeiras, bagaços, farelos, entre outros produtos (SINGH et al., 2011; PHAN; SABARATNAM, 2012).

O cultivo axênico, que é a produção de cogumelos em resíduos lignocelulósicos, foi desenvolvido para substituir o cultivo convencional, o qual ocorre, tradicionalmente, em toras de madeira. O cultivo axênico permite uma otimização do processo de cultivo, pois a colheita

ocorre com alta eficiência biológica e de forma mais rápida (em torno de 120 dias) quando comparado com a média de dezesseis meses necessários no cultivo em tora de madeira. A qualidade do cultivo axênico depende da formulação do substrato e a melhor é aquela que gera alto rendimento, alta qualidade dos cogumelos e baixa taxa de contaminação (ROSSI; MONTEIRO; MACHADO, 2001; BITTENCOURT, 2007).

Em 2012, a produção mundial de cogumelos foi superior a 25 milhões de toneladas. Nesse mesmo ano, a China teve uma produção que chegou a superar 20 milhões de toneladas, correspondendo por mais de 80% da produção de cogumelos no mundo (PHAN; SABARATNAM, 2012). No Brasil, atualmente, a fungicultura é uma atividade em expansão, sendo São Paulo o Estado com o maior número de produtores, com produções que podem chegar a 60 toneladas (GOMES et al., 2016).

Para cada 1 kg de cogumelos cultivados são gerados aproximadamente 5 kg de RCC (MCCAHEY; MCMULLAN; WILLIAMS, 2003; FINNEY et al., 2009). No geral, cada ciclo de cultivo de cogumelos dura entre 5 e 6 meses e, após esse período, os RCC são descartados. Em alguns países, a gestão desses resíduos é um grande problema enfrentado pelos produtores de cogumelos e que reflete significativamente no futuro dessa indústria. Uma boa solução para esse problema seria aumentar a demanda por RCC por meio da exploração de novas aplicações para sua utilização. Devido à sua natureza orgânica, muitos avanços e pesquisas científicas têm sido observados nos últimos anos, com estudos voltados para a reciclagem e reutilização do RCC (FINNEY et al., 2009; PHAN; SABARATNAM, 2012).

O descarte de RCC tem sido um grande desafio, pois além de ser insustentável, pode ser prejudicial ao meio ambiente por meio da poluição e contaminação de solos e águas. No mundo todo, esse descarte pode ocorrer de diferentes formas.

Em áreas rurais é muito comum os RCC serem descartados no ambiente ou utilizados para enriquecimento de solos, causando problemas ambientais como reprodução descontrolada do fungo e/ou contaminação da água. O excesso de fósforo e nitratos pode causar a eutrofização de cursos d'água (FINNEY et al., 2009; MA et al., 2014). Por serem cultivados em sacos de polipropileno, podem afetar negativamente o ambiente devido à sua natureza não degradável. A queima direta do RCC também é um problema, já que é um procedimento ecologicamente incorreto por liberar fumaça e material particulado (PHAN; SABARATNAM, 2012; JIANG et al., 2014).

Por ser de natureza orgânica, RCC é comumente utilizado para alimentação animal, pois os níveis de proteína e gorduras tendem a aumentar depois do processo de cultivo.

Mesmo assim, é preciso melhorá-lo nutricionalmente antes de utilizá-lo como alimento. Da mesma forma, seu armazenamento também é um desafio devido à sua alta taxa de umidade, acelerando sua putrefação (MA et al., 2014).

3.6. Shiitake – *Lentinula edodes*

Nesse estudo, o resíduo investigado foi resíduo de cultivo do shiitake (RCS). O shiitake (*shii*, tipo de árvore; *take*, cogumelo em japonês) é um fungo aeróbio decompositor de madeira, chamado cientificamente de *Lentinula edodes* (Berk.) Pegler, e pertencente à classe dos Basidiomicetos (Figura 7). O seu cultivo é o mais antigo dentre todos os cogumelos comestíveis, com início há aproximadamente 800 anos na China. O shiitake é original da zona temperada do Nordeste Asiático onde ocorre naturalmente em troncos de madeira de árvores decíduas da família Fagaceae, principalmente nas espécies *Quercus acutissima* e *Quercus serrata*, popularmente conhecida como carvalho (BONONI et al., 1995).

Figura 7 - Basidioma de *Lentinula edodes*, mais conhecido como cogumelo shiitake



Fonte: Amanda Domingos Maia.

O shiitake está entre as três espécies de cogumelos mais cultivadas do mundo, chegando a mais de 6 milhões de toneladas em países asiáticos em 2012 (PHAN; SABARATNAM, 2012; MA et al., 2015). No Brasil, especificamente no Estado de São Paulo, a produção de shiitake corresponde a mais de 16% do total produzido (GOMES et al., 2016).

Os fungos são seres eucariontes, uni ou multicelulares e com parede celular rígida de celulose ou quitina. Apesar de já terem sido classificados junto às plantas, desde a década de 1960, através de estudos morfológicos, citológicos e químicos, os fungos passaram a pertencer ao Reino Fungi. Uma das características principais que os distinguem das plantas está relacionada ao fato de que eles não produzem seu próprio alimento, sendo necessária a absorção de nutrientes presentes no ambiente de crescimento através de digestão externa (BONONI, 1998; BITTENCOURT, 2007).

Durante o desenvolvimento dos fungos pertencentes à classe dos Basidiomicetos, podem ser identificadas duas fases conhecidas como estágio vegetativo e estágio reprodutivo. No estágio vegetativo, ou reprodução assexuada, ocorre o desenvolvimento de estruturas filamentosas septadas conhecidas como hifas que, em conjunto, formam o micélio. Durante o desenvolvimento do micélio na colonização do substrato (em ambiente natural ou de cultivo), são secretadas enzimas extracelulares, as quais irão degradar a matéria orgânica e transformá-la em compostos orgânicos solúveis que serão, então, absorvidas pelas hifas (BONONI, 1998).

Já no estágio reprodutivo, os fungos reproduzem-se sexuadamente através de esporos, os quais são produzidos em uma estrutura especializada conhecida como basídio, localizada no basidioma (também chamado de corpo de frutificação ou cogumelo). A formação do basidioma depende da estabilização do micélio no substrato, além de outras condições favoráveis relacionadas a fatores físico-químicos (BONONI, 1998).

O shiitake pertence a um grupo conhecido como fungos causadores da podridão branca. Nesse grupo, os fungos possuem um complexo enzimático que os tornam capazes de utilizar fontes complexas de carbono. Em madeiras, a ação enzimática é capaz de causar a perda de resistência e deixá-la com uma coloração esbranquiçada.

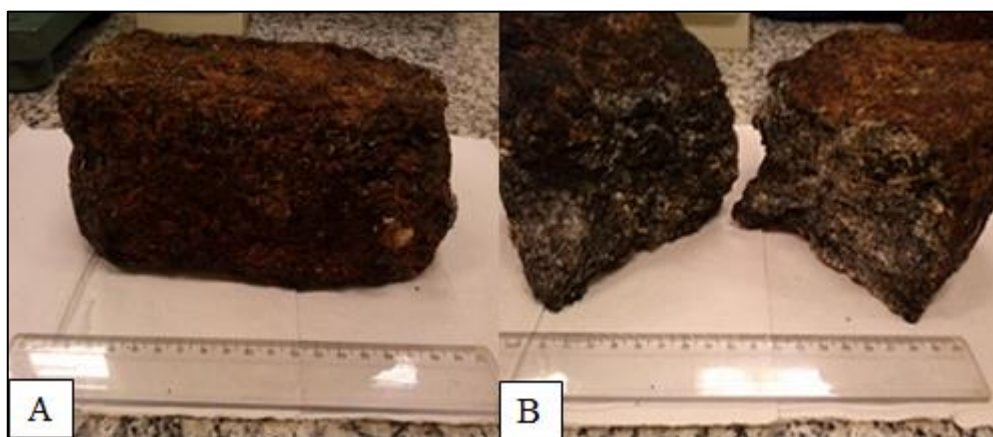
Os fungos pertencentes a esse grupo parecem ser os únicos organismos capazes de converter fontes complexas de carbono, como lignina e celulose, em gás carbônico. Isso é possível devido ao aparato enzimático composto, principalmente, por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e uma família de enzimas peroxidases (lignina peroxidase-LiP, manganês peroxidase-MnP) (BONONI, 1998). A atividade dessas enzimas depende das condições ambientais e da composição do substrato onde são cultivados (MORAIS et al., 2000). A ação enzimática do fungo no substrato lignocelulósico causa modificações de natureza física e química em sua composição (KELLER; HAMILTON; NGUYEN, 2003).

4. METODOLOGIA

4.1. Substrato e Resíduo de Cultivo do Shiitake

O substrato de cultivo do shiitake (SCS) e o resíduo de cultivo do shiitake (RCS) (Figura 8) foram doados pela empresa Yuri Cogumelos, do produtor Iwao Akamatsu, localizada na cidade de Sorocaba-SP.

Figura 8 - Bloco de resíduo de cultivo do shiitake (RCS)



Fonte: Acervo pessoal.

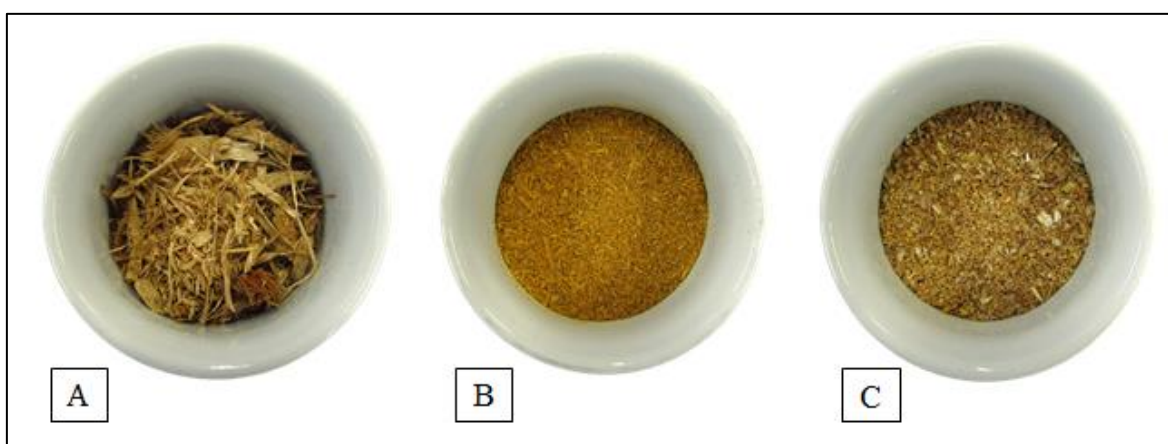
Legenda: (A) RCS em seu formato original; (B) RCS partido ao meio. Em seu interior, pode-se observar a coloração esbranquiçada indicando a presença das hifas do fungo.

O SCS, produzido pela própria empresa, é composto basicamente de uma mistura de serragem de madeira e farelos (Figura 9) que fornece a proporção C/N (carbono/nitrogênio) adequada para o desenvolvimento do fungo. Especificamente, anteriormente ao início do cultivo, ele é composto de:

- Água (65%): o fungo necessita de um ambiente úmido para o crescimento;
- Farelos de trigo e arroz (14%): são as principais fontes de nitrogênio;
- Serragem de Eucalipto (21%): é a principal fonte de carbono. As principais variedades de eucalipto utilizadas são *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*;
- Carvão de eucalipto: necessário para retenção da umidade e oxigenação do substrato;
- Corretor de pH, quando necessário (cal, carbonato de cálcio ou calcário): para manter o pH ideal de crescimento que é de 6,5.

Após o preparo do SCS, ele é colocado em sacos de polietileno de alta densidade com pequenos filtros para a entrada de ar. Em seguida, vão para uma autoclave para esterilização, onde permanecem por aproximadamente 4,5 horas a 123°C. Após essa etapa, os sacos contendo o SCS esterilizado seguem para um ambiente asséptico onde ocorrerá a inoculação do fungo (Figura 10). O SCS inoculado é enviado para câmaras frias com temperatura (entre 20 a 24°C), luminosidade e oxigenação controladas para permitir o crescimento inicial do micélio.

Figura 9 - Componentes principais do substrato de cultivo do shiitake (SCS)

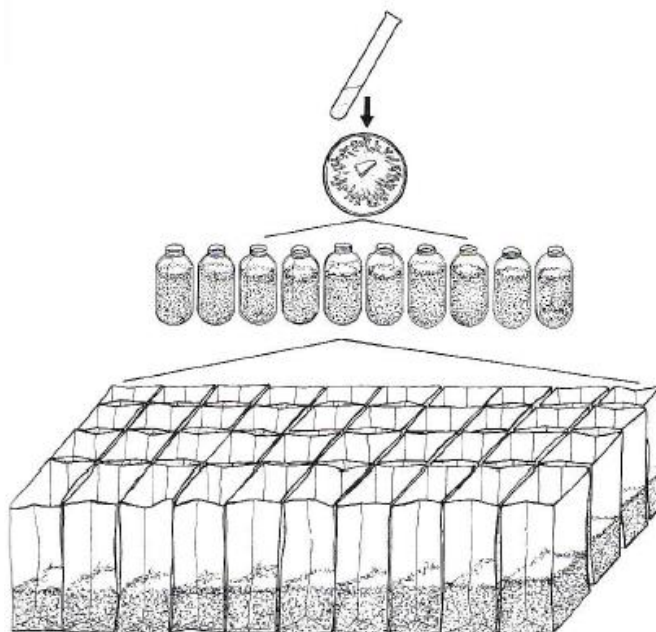


Fonte: Acervo pessoal.

Legenda: (A) Serragem de eucalipto; (B) Farelo de trigo; (C) Farelo de arroz.

Após várias semanas de crescimento nessas condições, o SCS é tomado pelo micélio e é, então, transferido para outra câmara com temperatura entre 16 a 18°C. Nessas câmaras, o SCS com o micélio é retirado dos sacos de polietileno e levado para prateleiras para iniciar o processo de frutificação. O micélio leva em torno de 120 dias para começar a frutificar. Em cada bloco de SCS é possível realizar 6 colheitas pelo período de um mês. Após esse período, ele é descartado, passando, então, a ser chamado de resíduo de cultivo do shiitake (RCS). A empresa produz em torno de 75 mil blocos por mês de SCS incubados com o fungo. Todas as informações sobre SCS e RCS foram fornecidas pela empresa Yuri Cogumelos.

Figura 10 - Etapas do processo de inoculação do shiitake no substrato de cultivo em sacos de polietileno



Fonte: adaptado de Bittencourt (2007).

4.2. Preparo das Amostras de Substrato e Resíduo de Cultivo do Shiitake

Durante a fase de preparo, os SCS foram obtidos no mesmo dia em que foram preparados e o RCS obtidos no mesmo dia em que foram descartados. Essa escolha foi feita para garantir que os SCS e RCS utilizados fossem do mesmo lote e não sofressem interferências externas, como calor e umidade.

Ambas amostras foram secas em uma estufa (Solab, Modelo 100/42) a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ até atingirem peso constante (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010). Após a secagem, foram trituradas em um moinho Wiley (Marconi, Modelo MA048) e muito bem homogeneizadas. Posteriormente, foram peneiradas (peneira Solotest, NBR #200 (0,074 mm)) com o intuito de diminuir o tamanho das partículas e aumentar a superfície de contato, tornando a amostra mais homogênea e representativa para as análises de caracterização.

Após o peneiramento, as amostras de SCS e RCS foram levadas para um forno mufla (Marconi, Modelo 385/3) e foram dispostas em cadinhos de porcelana com tampa parcialmente aberta para saída dos materiais mais voláteis. O processo de pirólise ocorreu em condições parcialmente inertes e sob pressão atmosférica. Os biocarvões produzidos foram resfriados em dessecador e acondicionados em recipientes previamente higienizados e

fechados. As pirólises foram elevadas em rampa de 10°C/min até atingirem a temperatura desejada. No caso, as temperaturas foram elevadas aos picos de 350°C, 450°C e 550°C. O RCS seco em pó e os biocarvões obtidos a partir dele podem ser observados na Figura 11.

O Quadro 1 apresenta informações resumidas sobre as análises realizadas nesse estudo, assim como os laboratórios e as amostras utilizadas.

Quadro 1 – Análises realizadas nesse estudo, assim como os laboratórios e amostras utilizadas

Análise	Amostras Analisadas	Laboratório
Rendimento e Fator de Rendimento Gravimétrico	Biocarvões	Água e Solos - Unesp Sorocaba
Análise Imediata	Amostras secas/biocarvões	Água e Solos - Unesp Sorocaba
Extrativos Totais	Amostras secas	Biomassa e Bioenergia - UFSCar Sorocaba
Lignina, Holocelulose e Hemicelulose	Amostras secas	Biomassa e Bioenergia - UFSCar Sorocaba
Poder Calorífico Superior e Inferior	Amostras secas/biocarvões	Biomassa e Bioenergia - UFSCar Sorocaba
Análise Elementar (CHN)	Amostras secas/biocarvões	Central Analítica do Instituto de Química - USP São Paulo
Difração de raios-X	Amostras secas/biocarvões	Plasmas Tecnológicos - Unesp Sorocaba
Espectroscopia de Infravermelho	Amostras secas/biocarvões	Química - Unesp Sorocaba
Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia	Amostras secas/biocarvões	Plasmas Tecnológicos - Unesp Sorocaba
Microscopia Eletrônica de Varredura	Amostras secas/biocarvões	Plasmas Tecnológicos - Unesp Sorocaba
Análises Térmicas, Ignição/Queima e Estudo Cinético	Amostras secas/biocarvões	Bioenergia e Tratamento de Efluentes - Unesp Sorocaba.

4.3. Rendimento Gravimétrico e Fator de Rendimento Gravimétrico

Após o tratamento térmico por pirólise, foram determinados os rendimentos gravimétricos dos biocarvões. O rendimento gravimétrico refere-se à relação entre a

quantidade de amostra obtida após a pirólise e a quantidade de amostra utilizada inicialmente. O rendimento gravimétrico foi calculado através da Equação 1 (RÓZ et al., 2015):

$$RG = \left(\frac{m_f}{m_i} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

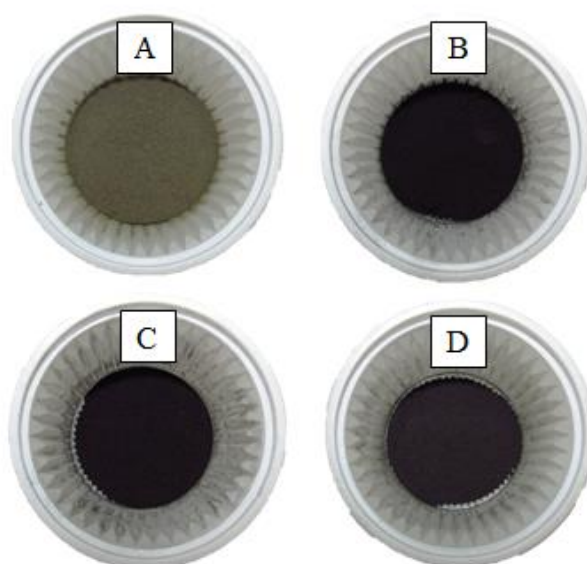
Sendo: RG é o rendimento gravimétrico do biocarvão (%); m_f é a massa final da amostra após a pirólise (g); m_i é a massa inicial da amostra (g).

Também foi determinado o fator de rendimento gravimétrico (FRG) para os biocarvões obtidos através da Equação 2 (adaptado de RÓZ et al., 2015):

$$FRG = \left(\frac{RG}{100} \right) \cdot \left(\frac{CF}{100} \right) \quad (2)$$

Sendo: FRG é o fator de rendimento gravimétrico do biocarvão; RG é o rendimento gravimétrico do biocarvão (%); CF é o teor de carbono fixo do biocarvão (%).

Figura 11 - Resíduo de cultivo do shiitake seco em pó e biocarvões obtidos a partir dele



Fonte: Acervo pessoal.

Legenda: (A) Resíduo de cultivo de shiitake seco e em pó; (B) Biocarvão produzido a 350°C; (C) Biocarvão produzido a 450°C; (D) Biocarvão produzido a 550°C.

4.4. Análise Imediata

4.4.1. Teor de Umidade

A umidade pode ser definida como o teor de água presente em uma amostra e pode ser determinada através da colocação da amostra em estufa durante o tempo suficiente para a evaporação total da água. Realizando medições antes e depois da secagem foi possível determinar o teor de umidade presente na amostra. Considerou-se que a amostra estava seca quando a diferença da massa entre duas pesagens consecutivas foi menor do que 1%. Os teores de umidade foram definidos para as amostras de SCS e RCS úmidas (*in natura*) e as análises foram feitas em triplicata.

O recipiente no qual a massa foi medida era inerte sem tendência a absorver umidade e resistente a temperaturas acima de 100°C. Após lavado, esse recipiente foi seco em estufa. Primeiramente, a massa do recipiente foi medida em uma balança analítica e posteriormente, medida as massas das amostras úmidas (*in natura*) no recipiente. Após a pesagem inicial, o conjunto recipiente + amostra úmida foi levado para a estufa para secagem a $105 \pm 2^\circ\text{C}$. Nesse período foram realizadas medições em balança analítica até o conjunto recipiente + amostra úmida atingir peso constante.

O teor de umidade (em base úmida) da amostra foi calculado de acordo com a Equação 3 (adaptado de MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010):

$$TU = \left(\frac{M_0 - M_1}{M_2} \right) \times 100 \quad (3)$$

Sendo: TU é o teor de umidade (%); M_0 é a massa inicial do recipiente + amostra úmida (g); M_1 é a massa final do recipiente + amostra seca (g) e M_2 é a massa da amostra úmida (g).

4.4.2. Teor de Voláteis

A análise do teor de voláteis foi baseada na norma ASTM D 3175 – 07 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2011). Para a determinação do teor de voláteis utilizou-se 1g de amostra isenta de umidade. A amostra foi colocada em cadinhos previamente tarados e calcinados a 600°C por trinta minutos e resfriados em dessecador. O

conjunto cadinho (com tampa) + amostra foi colocado na porta da mufla, previamente aquecida a 900°C, por três minutos. Após esse período, o conjunto foi colocado no interior da mufla e permaneceu por mais sete minutos com a porta fechada. Ao término, retirou-se o conjunto da mufla, resfriou-se em dessecador e pesou-se para determinação da massa final. As análises foram feitas em triplicata.

O teor de voláteis foi calculado de acordo com a Equação 4:

$$MV = \left(\frac{M_2 - M_3}{M} \right) \times 100 \quad (4)$$

Sendo: MV é o teor de materiais voláteis (%); M é a massa inicial da amostra (g); M_2 é a massa inicial do conjunto cadinho + amostra (g) e M_1 é a massa final do conjunto cadinho + amostra (g).

4.4.3. Teor de Cinzas

A análise do teor de cinzas foi baseada na norma ASTM D 1102 – 84 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013). A determinação do teor de cinzas foi realizada através da combustão da amostra, isenta de umidade, em forno mufla. Foi utilizado para análise 1g de amostra. Para ir à mufla, a amostra foi colocada em cadinhos previamente tarados e calcinados a 600°C por trinta minutos e resfriados em dessecador. O conjunto cadinho (sem tampa) + amostra foi levado para a mufla previamente aquecida a 600°C. O conjunto permaneceu nessa temperatura por cinco horas. Após esse período, retirou-se o conjunto da mufla, resfriou-se em dessecador e pesou-se para determinação da massa final. A análise foi feita em triplicata.

O teor de cinzas foi calculado de acordo com a Equação 5:

$$CZ = \left(\frac{M_1 - M_0}{M} \right) \times 100 \quad (5)$$

Sendo: CZ é o teor de cinzas (%); M é a massa inicial da amostra (g); M_0 é a massa do cadinho (g) e M_1 é a massa final do conjunto cadinho + amostra (g).

4.4.4. Teor de Carbono Fixo

O teor de carbono fixo de uma amostra refere-se à fração de carvão que se queima no estado sólido. É o resíduo combustível deixado após a liberação do material volátil. O teor de carbono fixo é uma medida indireta e foi determinado, em triplicata, através dos valores obtidos para os teores de cinzas e voláteis, de acordo com a Equação 6:

$$CF = 100 - (CZ + MV) \quad (6)$$

Sendo: MV é o teor de materiais voláteis da amostra (%); M é a massa inicial da amostra (g); M₂ é a massa inicial do conjunto cadinho + amostra (g) e M₁ é a massa final do conjunto cadinho + amostra (g).

4.5. Teor de Extrativos Totais

A determinação dos extrativos totais foi realizada através da soma dos teores de extrativos solúveis em mistura 1:1 (v/v) de cicloexano/etanol, etanol e água quente, empregando-se extração sequenciada em extrator Soxhlet, de acordo com a Equação 7. As extrações foram realizadas em triplicata tomando como base as normas Tappi T204 cm-97 (TAPPI, 1997) (para solventes orgânicos) e T207 cm-99 (TAPPI, 1999) (para água quente) com as adaptações necessárias.

$$ET = Ext_{C/E} + Ext_E + Ext_{H_2O} \quad (7)$$

Sendo: ET é o teor de extrativos totais da amostra (%); Ext_{C/E} é o teor de extrativos solúveis na mistura 1:1 (v/v) cicloexano/etanol (%); Ext_E é o teor de extrativos solúveis em etanol (%); Ext_{H₂O} é o teor de extrativos solúveis em água quente (%).

Para a extração por Soxhlet, utilizou-se uma aparelhagem limpa onde foi colocado um envelope confeccionado com papel filtro contendo 1g de amostra isenta de umidade. No balão de vidro adicionaram-se 150 mL da mistura de solventes 1:1 (v/v) de cicloexano/etanol e, posteriormente, conectou-se o extrator. O conjunto balão-extrator foi colocado em uma manta aquecedora (a 60°C) e conectado ao condensador, mantendo-se a extração por um total de 8

horas. Ao final da extração, os envelopes com as amostras foram retirados do extrator e levados para a secagem em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$. O conteúdo de extrativos na mistura 1:1 (v/v) cicloexano/etanol foi determinado pela diferença em massa da amostra seca antes e depois do processo de extração, conforme a Equação 8:

$$Ext_{C/E} = \left(\frac{M_1 - M_2}{M_1} \right) \times 100 \quad (8)$$

Sendo: $Ext_{C/E}$ é o teor de extrativos solúveis na mistura 1:1 (v/v) cicloexano/etanol (%); M_1 é a massa de amostra seca antes da extração (g); M_2 é a massa de amostra seca após a extração (g).

Após a extração na mistura de solventes 1:1 (v/v) cicloexano/etanol, os envelopes contendo as amostras foram levados novamente para a extração em Soxhlet, porém foi adicionado ao balão de vidro o solvente etanol. O processo de extração em etanol permaneceu por 6 horas. Ao final da extração, os envelopes com as amostras foram retirados do extrator e levados para a secagem em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$. O conteúdo de extrativos em etanol foi determinado pela diferença em massa do material seco antes e depois do processo de extração, conforme a Equação 9:

$$Ext_E = \left(\frac{M_1 - M_2}{M_1} \right) \times 100 \quad (9)$$

Sendo: Ext_E é o teor de extrativos solúveis em etanol (%); M_1 é massa de amostra seca antes da extração (g); M_2 é a massa de amostra seca após a extração (g).

E, para finalizar, foi realizada a extração em água quente seguindo os mesmos passos descritos acima. A duração da extração foi de 8 horas e o conteúdo de extrativos em água quente foi determinado pela diferença em massa do material seco antes e depois do processo de extração, conforme a Equação 10:

$$Ext_{H_2O} = \left(\frac{M_1 - M_2}{M_1} \right) \times 100 \quad (10)$$

Sendo: $\text{Ext.}_{\text{H}_2\text{O}}$ é o teor de extrativos solúveis em água quente (%); M_1 é massa de amostra seca antes da extração (g); M_2 é a massa de amostra seca após a extração (g).

4.6. Teores Lignocelulósicos

4.6.1. Teor de Lignina Total

O teor de lignina total foi determinado somando-se os teores de lignina insolúvel (através do método de Klason) e os teores de lignina solúvel (através do método de Goldschimid). Ambas análises foram feitas em triplicata.

4.6.2. Teor de Lignina Insolúvel

O método de determinação utilizado foi o da lignina de Klason, o qual se baseia na utilização de uma solução diluída de ácido sulfúrico para dissolver todos os carboidratos, sobrando somente lignina insolúvel, que poderá ser filtrada e ter sua massa definida. O método utilizado foi baseado na norma TAPPI T 222 om-02 (TAPPI, 2002), com modificações.

Em um erlenmeyer de 250 ml colocou-se 1,0 g de amostra, seca e sem extrativos, e adicionaram-se 15 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 72% (m/m). Esse processo de hidrólise ocorreu durante duas horas em agitação magnética constante. Posteriormente, essa mistura foi transferida para um balão de refluxo de 500 mL, utilizando-se 280 ml de água destilada para a lavagem do erlenmeyer, diluindo-se a solução ácida para 4%. A mistura foi mantida sob aquecimento (aproximadamente 100°C) e refluxo por 4 horas

Após resfriamento, o conteúdo do balão foi transferido para a aparelhagem de filtração, contendo um funil de Büchner (Marca Chiarotti, diâmetro de 150 mm), um papel filtro quantitativo (Marca Unifil, diâmetro de 150 mm, gramatura de 85 g/m², espessura de 0,2 mm) com massa pré-determinada e um kitassato de 1000 mL. À essa aparelhagem conectou-se uma bomba de vácuo. Na metade do processo de filtração foi recolhido o filtrado para posterior determinação da lignina solúvel através do método de Goldschimid.

Após o final da filtração, o papel filtro, contendo a lignina insolúvel retida, foi para uma estufa a 105° ± 2°C, onde foi secado até atingir peso constante. Após a secagem, o papel

filtro com a lignina foi levado para um dessecador por pelo menos 30 minutos. Após resfriar, o papel filtro com a lignina teve sua massa medida em uma balança analítica.

O teor de lignina insolúvel foi determinado de acordo com a Equação 11:

$$TLI = \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \times 100 \quad (11)$$

Sendo: TLI é o teor de lignina insolúvel (%); M_1 é a massa de lignina insolúvel seca (g); M_2 é a massa inicial da amostra seca (g).

Os resultados obtidos a partir dessa fórmula foram referentes às amostras secas e sem extrativos. Para isso, foi necessário realizar mais um cálculo para corrigir os valores para a amostra original levando-se em consideração o teor de extrativos totais. O teor de umidade pode ser desconsiderado, pois a amostra inicial estava seca. O cálculo foi feito de acordo com a Equação 12 (adaptado de MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010):

$$TLI_{corrigido} = TLI \times \left(\frac{100 - ET}{100} \right) \quad (12)$$

Sendo: $TLI_{corrigido}$ é o teor de lignina insolúvel corrigido (%); TLI é o teor de lignina insolúvel (%); ET é o teor de extrativos totais (%).

4.6.3. Teor de Lignina Solúvel

Uma pequena porção de lignina pode se solubilizar na solução ácida durante a determinação da lignina de Klason. Para isso, foi possível determinar a lignina solúvel através do método de Goldschimid (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010).

O filtrado recolhido durante a determinação da lignina de Klason foi utilizado para a determinação da lignina solúvel através da técnica de espectrofotometria na região do ultravioleta (UV/VIS). A análise ocorreu na faixa de 200 a 400 nm, considerando-se as medidas de absorbância de 215 nm e 280 nm.

Através dos valores da absorbância a 215 nm e a 280 nm foi possível determinar a concentração de lignina solúvel de acordo com a Equação 13:

$$LS = \frac{(4,53 \times A_{215}) - A_{280}}{300} \quad (13)$$

Sendo: LS é a concentração de lignina solúvel (g/L); A_{215} e A_{280} são os valores obtidos para as absorbâncias nos comprimentos de onda de 215 e 280, respectivamente.

A massa de lignina solúvel (MLS) na amostra seca e sem extrativos foi calculada através da multiplicação do valor obtido para a concentração de lignina solúvel (LS) por 0,295 L, pois o volume inicial da amostra foi de 295 mL.

Através da Equação 14 foi possível calcular o teor de lignina solúvel da amostra. Da mesma forma, foi realizado mais um cálculo para corrigir os valores para a amostra original considerando os teores de extrativos totais de acordo com a Equação 15. O teor de umidade pode ser desconsiderado, pois a amostra inicial estava seca.

$$TLS = \left(\frac{MLS}{M_1} \right) \times 100 \quad (14)$$

Sendo: TLS é teor de lignina solúvel (%); MLS é a massa de lignina solúvel na amostra (g); M_1 é a massa inicial da amostra seca e sem extrativos (g).

$$TLS_{corrigido} = TLS \times \left(\frac{100 - ET}{100} \right) \quad (15)$$

Sendo: $TLS_{corrigido}$ é o teor de lignina solúvel corrigido (%); TLS é o teor de lignina solúvel (%); ET é o teor de extrativos totais (%).

4.6.4. Teor de Holocelulose

A principal técnica utilizada para a determinação de holocelulose consiste na oxidação da lignina em um meio ácido (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010). Essa oxidação ocorre principalmente por cloro através da reação entre clorito de sódio e ácido acético a quente.

Em um erlenmeyer de 500 mL foram colocados 3,0 g de amostra, seca e sem extrativos, 120 mL de água destilada, 2,5 g de clorito de sódio ($NaClO_2$) (com pureza

aproximada de 80%) e 1 mL de ácido acético glacial (com pureza $\geq 99,85\%$). Essa mistura foi levada para banho-maria a temperatura constante de $70 \pm 2^\circ\text{C}$ em uma capela de exaustão por uma hora. Além disso, foi mantida sob agitação magnética durante o mesmo período. Após 1 hora, adicionou-se à mistura mais 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético, a qual permaneceu por mais 1 hora. Findo esse tempo, adicionou-se mais 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético e prosseguiu-se por mais 3 horas em banho-maria e agitação magnética. Ao final das 6 horas de agitação e degradação oxidativa da lignina, o erlenmeyer com a mistura foi resfriado em banho de gelo.

Utilizou-se uma aparelhagem de filtração contendo um funil de Büchner (Marca Chiarotti, diâmetro de 150 mm), um kitassato de 1000 mL e um papel filtro quantitativo (Marca Unifil, diâmetro de 150 mm, gramatura de 85 g/m^2 , espessura de 0,2 mm) com massa pré-determinada. À essa aparelhagem foi conectada uma bomba de vácuo. O conteúdo presente no erlenmeyer foi transferido para o funil de Büchner contendo o papel filtro. Utilizou-se água destilada para lavar o erlenmeyer para o máximo aproveitamento da amostra. E, para finalizar, utilizou-se 20 mL de acetona para lavar o erlenmeyer e retirar todo vestígio de holocelulose.

Após o final da filtração, o papel filtro, contendo a holocelulose retida, foi para uma estufa a $105^\circ \pm 2^\circ\text{C}$, onde foi secado até atingir peso constante. Após a secagem, o papel filtro com a holocelulose foi levado para um dessecador com agente dessecante, por pelo menos 30 minutos. Após resfriar, o papel filtro com a holocelulose teve sua massa medida em uma balança analítica. A análise foi feita em triplicata.

O teor de holocelulose foi calculado de acordo com a Equação 16:

$$TH = \left(\frac{MFH - MF}{MS} \right) \times 100 \quad (16)$$

Sendo: TH é o teor de holocelulose (%); MFH é a massa do papel filtro + massa de holocelulose após secagem em estufa (g); MF é a massa do papel filtro seco (g); MS é a massa inicial da amostra (g).

Os resultados obtidos a partir dessa fórmula são referentes à amostra seca e sem extrativos. Para isso, foi necessário realizar mais um cálculo para corrigir os valores para a amostra original considerando os valores de extrativos totais (o teor de umidade não foi considerado, pois a amostra inicial estava livre de umidade) de acordo com a Equação 17:

$$TH_{\text{corrigido}} = TH \times \left(\frac{100 - ET}{100} \right) \quad (17)$$

Sendo: $TH_{\text{corrigido}}$ é o teor de holocelulose corrigido (%); TH é o teor de holocelulose (%); ET é o teor de extrativos totais (%).

4.6.5. Teor de Alfacelulose e Hemicelulose

Alfacelulose é a celulose não degradada, betacelulose é a celulose degradada e gamacelulose é, principalmente, hemicelulose. A celulose não degradada não se dissolve em uma solução aquosa a 17,5% (m/v) de hidróxido de sódio. Dessa forma, a metodologia mais utilizada para determinar o teor de alfacelulose em uma amostra vegetal é através da determinação da fração de alfacelulose que não se dissolve em uma solução de hidróxido de sódio (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010).

Foi utilizado 1,0g de holocelulose seca obtida no procedimento descrito do item anterior. Esse conteúdo foi colocado em um almofariz de 100 mL à temperatura ambiente. Foram adicionados ao almofariz 15 mL de uma solução de NaOH a 17,5%. Após contato entre a holocelulose e a solução de NaOH, essa mistura foi triturada por 8 minutos. Após trituração, foi adicionado 40 mL de água destilada à mistura, a qual foi transferida para o processo de filtração.

Utilizou-se uma aparelhagem de filtração contendo um funil de Büchner (Marca Chiarotti, diâmetro de 150 mm), um kitassato de 1000 mL e um papel filtro quantitativo (Marca Unifil, diâmetro de 150 mm, gramatura de 85 g/m², espessura de 0,2 mm) com massa pré-determinada. À essa aparelhagem foi conectada uma bomba de vácuo. O conteúdo presente no almofariz (mistura de holocelulose e NaOH) foi transferido para o funil de Büchner contendo o papel filtro.

Após o final da filtração, o papel filtro, contendo a alfacelulose retida e não degradada, foi para uma estufa a 105° ± 2°C, onde foi secado até atingir peso constante. Após a secagem, o papel filtro com a alfacelulose foi levado para um dessecador com agente dessecante, por pelo menos 30 minutos. Após resfriar, o papel filtro com a alfacelulose teve sua massa medida em uma balança analítica. A análise foi feita em triplicata.

O teor de alfacelocelulose foi calculado de acordo com a Equação 18:

$$TA = \left(\frac{MFA - MF}{MH} \right) \times 100 \quad (18)$$

Sendo: TA é o teor de alfacelulose (%); MFA é a massa do papel filtro + massa de alfacelulose após secagem em estufa (g); MF é a massa do papel filtro (g); MH é a massa de holocelulose (g).

Para obter o teor de alfacelulose corrigido (TA% corrigido) foi necessário ter como base o teor de holocelulose corrigido (TH% corrigido) e aplicar a Equação 19:

$$TA_{corrigido} = \frac{TH_{corrigido} \times TA}{100} \quad (19)$$

Sendo: TA_{corrigido} é o teor de alfacelulose corrigido (%); TH_{corrigido} é o teor de holocelulose corrigido (%); TA é o teor de alfacelulose (%).

Através dos valores dos teores de alfacelulose e holocelulose corrigidos foi possível calcular o valor do teor de hemicelulose corrigido de acordo com a Equação 20:

$$The_{corrigido} = TH_{corrigido} - TA_{corrigido} \quad (20)$$

Sendo: The_{corrigido} é o teor de hemicelulose corrigido (%); TH_{corrigido} é o teor de holocelulose corrigido (%); TA_{corrigido} é o teor de alfacelulose corrigido (%).

4.7. Poder Calorífico Superior e Inferior

O poder calorífico superior (PCS) foi determinado através de bomba calorimétrica (IKA C-200) e o poder calorífico inferior (PCI) foi determinado de acordo com a Equação 21 (CALEGARI et al., 2005). Ambos foram determinados em triplicata.

$$PCI = PCS - E_c \quad (21)$$

Sendo: PCI o poder calorífico inferior (kJ/kg); PCS o poder calorífico superior (kJ/kg); m é a massa total de H₂O dos produtos de combustão (kg); E_c é a energia consumida para evaporar a água de formação (kJ/kg_{água}).

A energia consumida para evaporar a água de evaporação foi calculada de acordo com a Equação 22:

$$E_c = E_v \cdot (9 \cdot (\text{teor de H\%})/100) \quad (22)$$

Sendo: E_v é a energia de evaporação da água, estabelecida em 560 kcal/kg_{água}.

4.8. Análise Elementar (CHN)

A análise elementar permite a identificação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio de uma amostra. Através de sua combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, os gases resultantes desse processo são quantificados em um detector TCD (detector de condutividade térmica). Essa análise foi realizada em um analisador elementar da Marca PerkinElmer, Modelo 2400 Series II.

4.9. Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram realizadas análises em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, Modelo JSM-6010LA, com detector de elétrons secundários. Nessa análise, os elétrons secundários forneceram a imagem de topografia da superfície da amostra, possibilitando a análise da morfologia dos seus constituintes. As amostras analisadas, devido à natureza orgânica, foram metalizadas com finas camadas de ouro e paládio para aumentar a condutividade e, assim, obter imagens de maior qualidade.

4.10. Espectroscopia de Raios-X por Difusão de Energia

O sistema EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) utilizado foi o In Touch Scope, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, Modelo JSM-

6010LA. O sistema EDS realizou a análise qualitativa de elementos químicos presentes em regiões selecionadas das amostras.

4.11. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

As análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em Espectrofotômetro FT-IR da marca Varian modelo 660-IR. As pastilhas foram preparadas na proporção de 3% de amostra para 97% de KBr. Faixa de coleta do espectro de 4000 a 400 cm^{-1} com 8 cm^{-1} de resolução espectral e 32 acumulações para cada amostra.

4.12. Difração de Raios-X

As análises de difração de raios-x (DRX) foram realizadas no equipamento X'Pert PRO da PANalytical. As amostras foram prensadas no porta-amostra metálico para a análise. Foi utilizada radiação K- α do cobre (0,1541874 nm), com valores de 2 theta de 10° a 60°, com geometria de varredura de 2 theta-theta, fenda divergente fixa de 1/2°, com passo de 0,02° por 1 segundo de fonte de radiação. Os parâmetros do gerador de raios-x foi de 45 kV e 40 mA. Os dados obtidos foram interpretados utilizando-se o software X'Pert HighScore Plus 2.2^a.

4.13. Análise Térmica

Para realização de análises térmicas diferenciais (DTA) e análises termogravimétricas (TG) foi utilizado o analisador TGA-DTA Simultâneo da TA Instruments – Q600. As amostras foram colocadas em cadinhos de platina, utilizando ar ou nitrogênio como gás de arraste, com vazão de 120 mL/min e diferentes razões de aquecimento de 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min de 25°C a 700°C. A massa de amostra utilizada para essas análises foi de 1,5 mg. O software do equipamento forneceu as curvas termogravimétricas (TG), termogravimétricas derivadas (DTG) e de análise térmica diferencial (DTA).

4.14. Temperaturas de Ignição e Queima

A determinação das temperaturas de ignição (T_i) e queima (T_b – sendo b relativo à *burnout*) foi realizada por meio das análises termogravimétricas apresentadas no item acima. O método utilizado foi o método de intersecção descrito por Lu and Chen (2015). Primeiramente, dois pontos na curva TG são identificados. O primeiro ponto (ponto A) é aquele no qual uma linha vertical a partir do pico da DTG (o maior valor na curva DTG) atravessa a curva TG. O segundo ponto (ponto B) é onde se inicia a desvolatilização. A partir disso, são desenhadas uma tangente no ponto A na curva TG e uma linha horizontal através do ponto B. A T_i é a temperatura correspondente à intersecção dessas duas linhas.

Como algumas biomassas apresentam dois picos principais na curva DTG em atmosfera oxidativa, a T_b foi determinada a partir do segundo pico na curva DTG. O terceiro ponto (ponto C) é aquele no qual uma linha vertical a partir do segundo pico da DTG atravessa curva TG. O quarto ponto (ponto D) é onde a curva TG torna-se constante. Como anteriormente, a T_b é aquela correspondente à intersecção da tangente no ponto C na curva TGA e a linha horizontal através do ponto D. A utilização do segundo pico da DTG para determinar a T_b só foi possível para o SSS. No caso do BC350, a curva DTG apresentou somente um pico, o qual foi utilizado também para a determinação da T_b . Outros estudos também determinaram a T_b através de um único pico da curva DTG (LI et al., 2011; LIU et al., 2012).

4.15. Estudo Cinético

Em experimentos não isotérmicos realizados em termo balanças, a massa da amostra analisada é medida como uma função da mudança de temperatura (SHUPING et al., 2010). O modelo global de uma etapa assume que o processo de degradação térmica ocorre na forma de uma reação única (Equação 23) (SLOPIECKA; BARTOCCI; FANTOZZI, 2012; MAIA; DE MORAIS, 2016) :



Sendo: k como a constante de velocidade de reação cuja dependência da temperatura é expressa pela Equação de Arrhenius (Equação 24):

$$k = A \cdot e^{(-E_a/RT)} \quad (24)$$

Sendo: E_a é a energia de ativação aparente (kJ/mol); R é a constante universal dos gases (8,31 KJ/mol); T é a temperatura absoluta (K); A é o fator pré-exponencial (s^{-1}).

A taxa de degradação ou conversão da biomassa (transformação do estado sólido para os produtos voláteis) é descrita pela equação a seguir (Equação 25):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (25)$$

Sendo: α é o grau de conversão; $k(T)$ é a constante de velocidade de reação em função da temperatura; $f(\alpha)$ é o modelo de reação em função do grau de conversão.

O grau de conversão, α , é a forma normalizada de representar dados de perda de massa da amostra decomposta e é definida de acordo com a Equação a seguir (Equação 26):

$$\alpha = \frac{m_i - m_\alpha}{m_i - m_f} \quad (26)$$

Sendo: m_i é a massa inicial; m_α é a massa atual; m_f é a massa final.

A expressão fundamental (Equação 27) de métodos analíticos para calcular parâmetros cinéticos com base nos resultados de uma curva TG pode ser obtida através da combinação das Equações 24 e 25:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot f(\alpha) \cdot e^{(-E_a/RT)} \quad (27)$$

Para descrever uma reação de estado sólido de primeira ordem é utilizada a expressão (Equação 28) da função $f(\alpha)$ e sua derivada $f'(\alpha)$, como segue:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (28)$$

Sendo: n é a ordem de reação.

Com a substituição da Equação 28 na Equação 27 tem-se a expressão (Equação 29) da taxa de reação na seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot (1 - \alpha)^n \cdot e^{(-E_a/RT)} \quad (29)$$

Para experimentos não isotérmicos em curvas TG/DTG com razões de aquecimento lineares $\beta = dT/dt$, a Equação 29 pode ser escrita com a seguinte expressão (Equação 30):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \cdot (1 - \alpha)^n \cdot e^{(-E_a/RT)} \quad (30)$$

Sendo: β é a razão de aquecimento.

A expressão acima (Equação 30) representa a quantidade de amostra consumida ao longo do tempo de reação. No presente estudo, a E_a foi calculada através de curvas TG/DTG não isotérmicas em diferentes razões de aquecimento. Para isso, foi utilizado o método não isotérmico e não isoconversional de Kissinger.

4.15.1. Método de Kissinger, Energia de Ativação Aparente e Fator Pré-exponencial

O método de Kissinger (KISSINGER, 1957) foi um dos primeiros métodos aplicado em dados de análise térmica de reações de decomposição química. Kissinger desenvolveu um método diferencial de modelo livre não isotérmico baseado na Equação de Arrhenius. Inicialmente, o método foi desenvolvido para dados de DTA (JIANG; NOWAKOWSKI; BRIDGWATER, 2010; CASTELLÓ; DWECK; ARANDA, 2011). Nesse método não é necessário calcular a E_a para cada grau de conversão a fim de avaliar os parâmetros cinéticos (SLOPIECKA; BARTOCCI; FANTOZZI, 2012; SANTOS et al., 2015).

No método de Kissinger, a E_a é calculada considerando-se a temperatura de pico (T_p) na qual ocorre a taxa máxima de conversão da/dt . Essa taxa ocorre a uma temperatura específica e é dependente da razão de aquecimento (β) (JIANG; NOWAKOWSKI; BRIDGWATER, 2010). Apesar de ser originalmente desenvolvido para dados das T_p das curvas DTA, alguns trabalhos que utilizaram o método de Kissinger determinaram a E_a a partir da T_p também de curvas DTG (DWECK; ADERNE; SHANEFIELD, 2001; SANTOS et al., 2015). As T_p das curvas DTG podem refletir o comportamento térmico observado nas curvas DTA. Em muitos casos, a quantidade de calor consumida por uma amostra para sua

desvolatilização é diretamente proporcional à perda de massa e a T_p pode ser mensurada mais precisamente a partir dos dados da curva DTG (CASTELLÓ; DWECK; ARANDA, 2011). Nesse estudo, foram utilizados dados das curvas DTA e DTG para determinar a E_a .

O método desenvolvido por Kissinger é baseado na aplicação da seguinte expressão (Equação 31) (DWECK; ADERNE; SHANEFIELD, 2001; CASTELLÓ; DWECK; ARANDA, 2011):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_m} + \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \quad (31)$$

Sendo: T_m é a temperatura na qual ocorre o máximo das curvas DTA/DTG (K).

A partir desses dados, foi possível obter a E_a para o processo de conversão através da obtenção do coeficiente angular da curva de $\ln(\beta/T_m^2)$ versus $1/T_m$. Os dados experimentais foram analisados para três razões de aquecimento (10, 15 e 20 °C/min).

O fator pré-exponencial, foi determinado a partir da seguinte expressão (Equação 32) (KIM; KIM; KIM, 2010; XU; CHEN, 2013):

$$A = \beta \cdot E_a \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT_m}\right) / RT_m^2 \quad (32)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Rendimento Gravimétrico e Fator de Rendimento Gravimétrico

Os resultados obtidos para as análises de rendimento gravimétrico (RG) e fator de rendimento gravimétrico (FRG) dos biocarvões provenientes dos SCS e RCS, após pirólise em diferentes temperaturas, podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 - Rendimento gravimétrico (RG) e fator de rendimento gravimétrico (FRG) dos biocarvões provenientes do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake

	RG (%)	FRG
	SCS	
BC350	42,8 ± 1,29	0,184
BC450	26,47 ± 0,77	0,097
BC550	13,62 ± 0,54	0,027
	RCS	
BC350	46,45 ± 1,31	0,205
BC450	34,89 ± 1,13	0,147
BC550	21,45 ± 1,18	0,048

Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentados para RG referem-se à média (%) ± intervalo de confiança, com um coeficiente de confiança de 95% (ou seja, 95% é a probabilidade da média real estar dentro desse intervalo).

É possível observar que o rendimento gravimétrico dos biocarvões comportou-se de maneira inversamente proporcional à temperatura de pirólise. Esse comportamento, já esperado, pode ser explicado pelo aumento gradativo na perda de substâncias químicas voláteis à medida que o SCS e RCS secos foram submetidos ao aquecimento. O fator de rendimento gravimétrico também apresentou um comportamento semelhante, de forma que o BC350 apresentou o fator com o maior valor, indicando que é nessa temperatura de pirólise onde se obtém o teor máximo de carbono fixo e rendimento gravimétrico. O fator de rendimento gravimétrico é um importante indicativo para a temperatura ideal de pirólise e, consequentemente, para a formação de um biocarvão com maior potencial bioenergético (RÓZ et al., 2015).

As diferenças observadas entre os rendimentos gravimétricos obtidos para os biocarvões podem ser explicadas por meio da compreensão do comportamento dos principais componentes das biomassas secas (serragem de eucalipto, farelo de trigo e farelo de arroz) durante a pirólise. Durante esse processo, o comportamento desses componentes, de um modo geral, apresenta um conjunto de etapas e fenômenos que está diretamente relacionado aos seus três principais constituintes: a celulose, a hemicelulose e a lignina. Apesar de haver interações entre esses constituintes, a compreensão do comportamento individual de cada um reflete de forma significativa o que ocorre durante o processo de pirólise (OLIVEIRA et al., 1982).

Uma análise termogravimétrica de biomassas e seus constituintes mostra que a celulose decompõe-se rapidamente em um curto intervalo de temperatura, perdendo aproximadamente 77% de sua massa. Por volta dos 300°C, o rendimento gravimétrico da celulose é de aproximadamente 34%, chegando a 5% em 600°C. A hemicelulose, o componente menos estável da madeira devido sua natureza amorfa, também tem um comportamento térmico semelhante, chegando a um rendimento gravimétrico de 10% a 500°C. A lignina apresenta um comportamento bastante diferenciado devido à sua estrutura complexa. Sua decomposição ocorre de forma mais lenta dentro de uma ampla faixa de temperatura, de forma que seu rendimento gravimétrico a 550°C pode chegar em torno de 55% (OLIVEIRA et al., 1982).

O comportamento térmico dos principais constituintes de uma biomassa indica que a contribuição da celulose e hemicelulose para os rendimentos gravimétricos obtidos para os biocarvões tende a ser menor à medida que a temperatura de pirólise aumenta, principalmente à 550°C quando a maior parte desse dois constituintes já foi decomposta. Por outro lado, a lignina apresenta forte influência no rendimento gravimétrico principalmente em altas temperaturas de pirólise. Isso significa que a concentração de lignina é um fator importante para a formação e obtenção de biocarvão.

Além das diferenças observadas entre os biocarvões obtidos em diferentes temperaturas de pirólise, também foi possível observar diferenças entre os biocarvões provenientes do SCS e RCS. Os rendimentos gravimétricos dos biocarvões provenientes do RCS foram significativamente maiores em relação aos provenientes do SCS. Considerando que o RCS possui parte de sua lignina decomposta pelo fungo durante o seu crescimento, era de se esperar que os rendimentos gravimétricos de seus biocarvões fossem menores quando comparados com os biocarvões provenientes do SCS (já que esse possui uma quantidade de lignina maior e, dessa forma, uma contribuição maior para a formação do biocarvão).

Considerando que os biocarvões foram preparados utilizando-se uma mesma massa inicial e que o teor de lignina não explica diferenças nos rendimentos gravimétricos obtidos, outro fator de natureza química deve ter influenciado nessas diferenças. Como poderá ser observado nas discussões mais adiante, um dos parâmetros que variou entre o SCS e RCS, e que pode explicar as diferenças observadas, foi o teor de cinzas, maior no RCS.

Durante o seu crescimento, desde a fase de miceliação até a formação dos basidiomas, o fungo acaba por decompor parte da matéria orgânica presente no substrato. A decomposição da matéria orgânica acaba por liberar minerais (resíduos inorgânicos) para o substrato (VALDEZ et al., 2008; PATIL et al., 2010; CARVALHO et al., 2014), que irão refletir no seu teor de cinzas e, conseqüentemente, no rendimento gravimétrico após a pirólise. Alguns estudos verificaram um aumento nos níveis de minerais (micro e macronutrientes) em substratos de resíduos lignocelulósicos para o cultivo de cogumelos comestíveis (SALES-CAMPOS et al., 2009; CARVALHO et al., 2014).

5.2. Análise Imediata

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para a análise imediata realizada para o SCS e RCS (secos e biocarvões). Para a determinação do teor de umidade foram utilizadas amostras de SCS e RCS *in natura* e para a determinação dos teores de voláteis, cinzas e carbono fixo foram utilizadas amostras secas de SCS, RCS e biocarvões (com teor de umidade próximo à zero).

Voláteis, cinzas e carbono fixo são componentes resultantes do processo de pirólise pelo qual as amostras foram submetidas. No processo de pirólise, as moléculas grandes e complexas de hidrocarbonetos são decompostas em moléculas menores e mais simples, podendo estar na forma de materiais voláteis (gás e líquido), cinzas e carbono fixo (carvão) (BASU, 2010).

5.2.1. Teor de Umidade

O teor de umidade foi determinado para SCS e RCS *in natura*, ou seja, foram analisados exatamente da forma como foram obtidos na empresa produtora. O SCS foi obtido no mesmo dia em que foi preparado e o RCS no mesmo dia em que foi descartado. O teor de

umidade foi expresso em base úmida indicando a porcentagem de perda de massa que é relativa ao teor de umidade do substrato.

Tabela 2 - Teor de umidade (TU), voláteis (TV), cinzas (TC) e carbono fixo (TCF) do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos e biocarvões)

	TU (%) *	TV (%)	TC (%)	TCF (%)
SCS				
Seco	65,79 ± 0,65	66,47 ± 0,99	6,44 ± 0,09	27,09 ± 0,90
BC350	-	41,80 ± 0,47	15,13 ± 1,55	43,06 ± 1,68
BC450	-	38,41 ± 0,95	25 ± 1,55	36,58 ± 1,76
BC550	-	24,54 ± 1,08	55,63 ± 0,95	19,83 ± 1,76
RCS				
Seco	74,53 ± 0,99	63,20 ± 1,23	7,88 ± 0,09	28,92 ± 3,18
BC350	-	40,91 ± 1,81	14,89 ± 0,99	44,20 ± 1,85
BC450	-	36,34 ± 0,82	21,50 ± 0,99	42,17 ± 0,99
BC550	-	28,66 ± 1,68	48,76 ± 2,67	22,59 ± 1,85

Fonte: Autoria própria.

(*) Dados expresso em base úmida.

Os resultados apresentados referem-se à média (%) ± intervalo de confiança, com um coeficiente de confiança de 95% (ou seja, 95% é a probabilidade da média real estar dentro desse intervalo).

Os teores de umidade para ambas as amostras foram elevados, sendo maior no RCS. O teor de umidade de uma biomassa depende muito do seu histórico (RENDEIRO et al., 2008). No caso das amostras analisadas, o histórico de processos pelos quais elas passaram tem uma influência muito grande e pode explicar os resultados obtidos.

No caso do SCS, sua forma de preparo envolveu grandes quantidades de água. Os farelos de trigo e arroz obtidos foram comprados e utilizados da forma como foram obtidos pela empresa. Porém, a serragem de eucalipto, antes da preparação do substrato, precisou ser umidificada. A serragem ficou disposta em uma grande área de piso impermeável recebendo água durante 24 horas por dia de forma a garantir uma umidade inicial de 100% (em base úmida). Esse teor de umidade tornou-se um parâmetro para o preparo de um substrato com 65% de umidade (em base úmida), posteriormente. Esse teor foi adequado para garantir o crescimento e desenvolvimento do fungo.

No caso do RCS, durante todo o período de crescimento e desenvolvimento do fungo, principalmente na etapa de frutificação, os substratos foram regados todos os dias com grandes quantidades de água para garantir um alto teor de umidade (pois, nessa etapa, os substratos já saíram dos sacos de polietileno e tendem a perder mais água para o ambiente).

Considerando que o teor de umidade é um dos parâmetros mais relevantes quando se pretende utilizar materiais de origem lignocelulósica para geração de energia através de processos termoquímicos, como combustão e pirólise, os altos teores de umidade encontrados para as amostras *in natura* podem significar um problema quando se trata de rendimento energético. Isso ocorre, pois, quanto maior o teor de umidade, maior será a energia requerida para evaporar a água presente retardando o início do processo termoquímico (RENDEIRO et al., 2008; PROTÁSIO et al., 2011).

Altos teores de umidade também podem implicar na redução dos valores de poder calorífico inferior (PINHEIRO; RENDEIRO; PINHO, 2005). Dessa forma, quando se pretende trabalhar com um material para uso energético, torna-se indispensável uma avaliação da necessidade de uma secagem prévia com o objetivo de aumentar sua valoração e rendimento energético.

5.2.2. Teor de Voláteis

Os materiais voláteis podem ser compreendidos como a parcela da biomassa que volatilizou durante o aquecimento. Em um estudo de revisão sobre composição química de diferentes biomassas, Vassilev et al. (2010) apresentam que o teor de voláteis em biomassas pode variar entre 48 a 86%. Os valores obtidos para SCS e RCS secos estiveram dentro desse intervalo e a diferença observada entre eles foi estatisticamente significativa. De acordo com Martins et al. (2007), biomassas com altos teores de voláteis não são desejáveis, pois geram carvões de queima rápida, representando um obstáculo na geração de energia.

Especificamente no caso do RCS seco, o teor de voláteis encontrado foi bem próximo ao valor obtido por outros estudos. Finney et al. (2009), avaliando técnicas apropriadas para o reuso de resíduos de cultivo de cogumelos com finalidade energética, obtiveram para esses resíduos um teor de voláteis de 61,80 %. Williams, McMullan e McCahey (2001), ao caracterizarem diversas amostras diferentes de resíduos de cultivo de cogumelos, encontraram teores de voláteis variando entre 57% a 59,1%. As variações encontradas referem-se às

diferentes possibilidades de combinações dos constituintes do substrato de cultivo, assim como dos fungos cultivados.

Tanto no caso do SCS e RCS secos, quanto no caso dos biocarvões, foi possível observar uma clara tendência no comportamento dessas amostras em relação ao teor de voláteis. O aumento da temperatura de pirólise ocasionou na diminuição dos teores de voláteis, pois quanto mais elevada for a temperatura, maior é a quantidade de materiais sendo volatilizados.

O teor de voláteis também é um parâmetro influenciado pelo comportamento dos constituintes lignocelulósicos da biomassa. Segundo Neves et al. (2011), apesar da celulose, hemicelulose e lignina apresentarem comportamentos pirolíticos específicos, o teor de voláteis de uma biomassa específica é uma combinação dos voláteis originados da conversão termoquímica de cada um desses constituintes.

A celulose e a hemicelulose são as principais fontes de compostos voláteis em materiais lignocelulósicos. A celulose é a primeira fonte de voláteis condensáveis enquanto a hemicelulose produz mais voláteis não condensáveis e menos alcatrão em relação à celulose. No caso da lignina, por conter muitos compostos aromáticos, sua decomposição lenta faz com que sua contribuição seja maior na geração do carvão (BASU, 2010).

Como poderá ser observado mais adiante, houve diferença significativa no teor de holocelulose entre o SCS e RCS secos, fato que pode explicar a diferença, também significativa, no teor de voláteis. No caso, o maior teor de holocelulose do SCS seco contribuiu para o maior teor de voláteis em comparação com o RCS seco.

No geral, os materiais voláteis formados durante o processo de pirólise são compostos pelos hidrocarbonetos condensáveis (como o alcatrão) e não condensáveis, além de componentes como H_2O , CO_2 , CO , H_2 , CH_4 (NEVES et al., 2011).

5.2.3. Teor de Cinzas

As cinzas, resíduos originados após o processo de pirólise, estão diretamente relacionadas com a concentração de elementos inorgânicos em uma biomassa. O teor de cinzas em uma biomassa pode ter diferentes origens, desde em elementos inorgânicos presentes na própria estrutura molecular, devido à sua própria formação, até em elementos provenientes de contaminação em algum momento entre o seu cultivo até a sua utilização. Como exemplo de elementos contaminantes, podem-se citar fragmentos de argila, areia e solo

(RENDEIRO et al., 2008; MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010). Durante o processo de pirólise, há a formação de gases e a consequente eliminação de alguns elementos, como carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre, permanecendo na amostra os elementos inorgânicos, dentre eles, sódio, cálcio, potássio, ferro, zinco e magnésio (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010).

As amostras analisadas apresentaram uma tendência no comportamento em relação ao teor de cinzas, porém de forma contrária ao que ocorreu com o teor de voláteis. As amostras de SCS e RCS secos apresentaram teor de cinzas mais elevado em relação aos biocarvões e, estes, apresentaram um aumento nesse parâmetro com o aumento da temperatura de pirólise. O aumento da temperatura ocasionou um aumento na quantidade de materiais volatilizados, resultando numa maior concentração de cinzas na amostra.

Entre as amostras secas, o RCS seco apresentou teor de cinzas mais elevado em relação ao SCS seco. Como abordado anteriormente, o processo de crescimento do fungo consiste na decomposição da matéria orgânica do substrato, liberando resíduos inorgânicos para o meio, influenciando, assim, no teor de cinzas da amostra. Alguns estudos já observaram esse aumento em substratos de resíduos lignocelulósicos utilizados para cultivo de cogumelos (SALES-CAMPOS et al., 2009; CARVALHO et al., 2014).

No caso do RCS seco, o valor encontrado para o teor de cinzas foi bem abaixo dos resultados apresentados pela literatura. Para resíduos de cultivo de cogumelos com diferentes combinações em suas composições, os teores de cinzas encontrados variaram entre 26,89% a 33,4% (WILLIAMS; MCMULLAN; MCCAHEY, 2001; FINNEY et al., 2009).

Além disso, o RCS também possui em sua composição as hifas do fungo; presença que pode ter influenciado no teor de cinzas. Furlani e Godoy (2007) estudaram o valor nutricional de cogumelos e a média do teor de cinzas encontrada para três diferentes tipos de cogumelos (shiitake, champignon e shimeji) foi de 9%. Valores que está bastante próximo do encontrado para o RCS.

A composição do SCS e RCS (uma mistura de serragem de eucalipto, farelo de arroz e farelo de trigo) também apresenta influência no teor de cinzas. Biomassas agrícolas, como os farelos de arroz e trigo, apresentam teores de cinzas mais elevados quando comparado com biomassas florestais e lenhosas, como a serragem de eucalipto (CUIPING et al., 2004; VASSILEV et al., 2010). Isso está relacionado com a forma de cultivo dessas biomassas agrícolas que, em geral, passam por processos de fertilização e adubação do solo, aumentando a concentração de sais minerais disponíveis (DEMIRBAS, 2004).

No caso de espécies do gênero *Eucalyptus sp.*, Brito e Barrichelo (1978) obtiveram teores de cinzas para madeiras variando entre 0,30% a 0,53%. O fato do RCS ser composto, em sua maior parte, por resíduos de eucalipto, pode ter influenciado no menor teor de cinzas encontrado em relação à outros resíduos de cultivo de cogumelos.

No geral, um bom biocombustível deve apresentar baixos teores de cinzas, ou seja, após o processo de combustão para aproveitamento energético da biomassa, a quantidade de resíduos deve ser a menor possível. Esse fato torna-se importante, pois a quantidade de energia disponível em uma biomassa pode ser reduzida proporcionalmente de acordo com a sua quantidade de cinzas. O conteúdo inorgânico reduz a capacidade energética já que não participa da capacidade calorífica do combustível. Além de tudo isso, as cinzas de uma biomassa podem afetar de forma negativa todo o processo de conversão de biomassa em energia, principalmente os seus custos operacionais com alguns problemas, como corrosão e incrustação (MCKENDRY, 2002; CUIPING et al., 2004).

5.2.1. Teor de Carbono Fixo

O carbono fixo de uma biomassa pode ser compreendido como a fração do carvão, proveniente dessa biomassa, que se queima no estado sólido, ou seja, é a fração de carvão restante após a liberação dos materiais voláteis (STURION; PEREIRA; CHEMIN, 1988; PROTÁSIO et al., 2013). O teor de carbono fixo, juntamente com o teor de voláteis, são características da composição química muito valorizadas quando se trata do nível de qualidade de um biocarvão para uso bioenergético.

O teor de carbono fixo é o principal contribuinte de fonte energética de uma biomassa durante o processo de geração de energia através da combustão. Biomassas com altos teores de carbono fixo, e baixos teores de voláteis, são preferíveis porque sua queima é mais lenta, promovendo um aumento da sua estabilidade e resistência térmica durante o processo de geração de bioenergia (PEREIRA et al., 2000; REIS et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2013).

Ma et al. (2014), ao avaliarem biocarvões de diferentes temperaturas de pirólise provenientes de resíduos de cultivo de cogumelos, observaram uma tendência de aumento no teor de carbono fixo à medida que se aumentava a temperatura de pirólise. Essa correlação positiva pode ser explicada pelo fato de que quanto maior a temperatura, maior é a quantidade de materiais volatilizados, aumentando a concentração de carbono fixo na amostra.

Além da perda da água higroscopicamente ligada à biomassa e materiais condensáveis, outros compostos como, monóxido de carbono, dióxido de carbono e alguns hidrocarbonetos, são desprendidos com o aumento da temperatura (YANG et al., 2007; RÓZ et al., 2015). Vários estudos comprovaram um aumento no teor de carbono fixo em carvões em relação à biomassa seca, e entre carvões de maiores temperaturas de pirólise em relação aos de menores temperaturas (ALMEIDA; BRITO; PERRÉ, 2010; REIS et al., 2012; RÓZ et al., 2015).

Esse aumento pôde ser observado entre o SCS e RCS secos em relação aos BC350. Porém, em relação aos outros biocarvões, houve uma diminuição no teor de carbono fixo, sendo esta mais significativa no BC550. Esse fato indicou que a temperatura ideal de formação de biocarvão ocorreu na faixa de 350 °C e que, além dessa temperatura, inicia-se um aumento significativo de cinzas e consequente diminuição de carbono fixo.

Na literatura, os teores de carbono fixo encontrados para resíduos de cultivo de cogumelos estão na faixa entre 9,6% a 14,9% (WILLIAMS; MCMULLAN; MCCAHEY, 2001; FINNEY et al., 2009), valores bem abaixo dos encontrados para o RCS seco. Tanto no caso do teor de carbono fixo, quanto nos teores de voláteis e cinzas, as diferenças encontradas refletem a grande variabilidade encontrada na composição de diferentes resíduos de cultivo de cogumelos, tanto na espécie de fungo cultivada, quanto nos tipos de resíduos lignocelulósicos utilizados, o que afeta diretamente em suas características físico-químicas.

Um dos fatores que influenciam de forma significativa o teor de carbono fixo é o teor de lignina da biomassa. Brito e Barrichelo (1977) comprovaram a relação positiva existente entre essas duas variáveis, sendo que, quanto maior o teor de lignina de uma biomassa, maior será o seu teor de carbono fixo. Essa relação positiva ocorre porque a lignina, por possuir uma estrutura química mais complexa, acaba apresentando uma resistência maior à decomposição térmica quando comparada com a celulose e a hemicelulose. Biomassas com maiores teores de lignina apresentam maiores teores de carbono fixo porque a lignina possui uma porcentagem bem maior de carbono elementar em sua composição. Enquanto ela apresenta 65% de carbono elementar, a holocelulose apresenta somente 45% (PEREIRA et al., 2000; REIS et al., 2012).

Uma questão importante relacionada ao teor de carbono fixo é a sua correlação positiva com o poder calorífico superior (PCS): quanto maior o teor de carbono fixo, maior será o poder calorífico relacionado. Quando uma biomassa é submetida à pirólise, o que irá determinar o seu valor energético é a entalpia associada ao carbono que se queima no estado sólido (REIS et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2013).

5.3. Teor de Extrativos Totais

Juntamente com a lignina, a celulose e a hemicelulose, os extrativos estão entre os principais componentes químicos de biomassas. Os extrativos são uma ampla classe de compostos químicos orgânicos que, ao contrário da lignina, celulose e hemicelulose, não fazem parte da estrutura da parede celular (SEBIO-PUÑAL et al., 2012).

Esses compostos podem ser de baixa ou média massa molecular, representando uma classe muito ampla de moléculas, podendo existir na forma de monômeros, dímeros e polímeros. Como exemplos de extrativos, estão as gorduras, ceras, resinas, óleos essenciais, proteínas, alcalóides, fenólicos, açúcares simples, pectinas, gomas, mucilagens, terpenos, amidos, glicosídeos e saponinas (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; SEBIO-PUÑAL et al., 2012). Dentre as funções dos extrativos em biomassas, está a sua participação como intermediários em processos metabólicos, como reservas de energia, como geradores da coloração e odor e, principalmente, como defesas contra ataque de microrganismos e insetos (ZHANG et al., 2007; SEBIO-PUÑAL et al., 2012).

Como o próprio nome diz, os extrativos são moléculas que podem ser extraídas da biomassa através da utilização de solventes polares (como água, cloreto de metileno ou álcool) ou de solventes não polares (como, tolueno ou hexano). Porém, devido a grande variedade existente de extrativos, nenhum solvente sozinho consegue extrair todos de uma vez só, sendo que, diferentes combinações de solventes somadas a diferentes métodos de extração, extraem diferentes combinações de extrativos (OLIVEIRA et al., 2005; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Dentre os compostos solúveis em água, estão alguns sais ou minerais inorgânicos, açúcares e polissacarídeos, e os solúveis em solventes orgânicos, estão os ácidos ou ésteres graxos, álcoois de cadeia longa, ceras, resinas, esteroides, compostos fenólicos e glicosídeos (SENELWA; SIMS, 1999; SILVÉRIO et al., 2006; MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010).

No caso do SCS e RCS, os teores de extrativos foram determinados para as amostras secas. Foram utilizados 3 tipos de solventes diferentes de forma aumentar a eficiência da extração: uma mistura 1:1 (v:v) cicloexano/etanol, etanol e água quente. Os resultados obtidos, tanto individualmente para cada solvente, quanto para o teor de extrativos totais, apresentaram diferenças significativas entre as amostras analisadas (Tabela 3).

Tabela 3 - Teor de extrativos solúveis em cicloexano/etanol (Ext._{C/E}), etanol (Ext._E) e água quente (Ext._{H₂O}) do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos)

	Ext. _{C/E} * (%)	Ext. _E (%)	Ext. _{H₂O} (%)	Extrativos Totais (%)
	SCS			
Seco	8,66 ± 0,38	1,19 ± 0,29	6,85 ± 0,41	16,7
	RCS			
Seco	10,16 ± 0,70	5,40 ± 0,68	22,83 ± 0,93	38,39

Fonte: Autoria própria.

(*) Mistura 1:1 (v/v)

Os resultados apresentados referem-se à média (%) ± intervalo de confiança, com um coeficiente de confiança de 95% (ou seja, 95% é a probabilidade da média real estar dentro desse intervalo).

O RCS apresentou maiores teores de extrativos em todos os solventes em relação ao SCS, sendo que, o valor de extrativos totais obtidos para o RCS foi mais do que o dobro do valor obtido para o SCS. A noção de que o RCS apresentaria maiores teores de extrativos pode ser percebida durante os experimentos, já que os solventes obtidos após o final de suas extrações apresentaram uma coloração mais escura, principalmente em água quente.

O teor de extrativos em água quente obtido para o RCS foi próximo do valor obtido por Wu et al. (2013). Os autores determinaram o teor de extrativos para um resíduo de cultivo de cogumelo (composto por cascas de sementes, serragem e farelo de trigo) e obtiveram os valores de 19,1% e 4,7% para extração em água quente e mistura benzeno:etanol, respectivamente.

O teor de extrativos totais de uma biomassa é um importante fator a ser analisado quando se trata de sua eficiência energética, pois vários estudos observaram uma forte relação entre extrativos e poder calorífico. De acordo com Jara (1989), os extrativos colaboram diretamente com o poder calorífico de uma biomassa, já que, durante a combustão, liberam o conteúdo energético existente em suas moléculas. Em comparação com a celulose e a hemicelulose, os extrativos e a lignina possuem baixo grau de oxidação e alto calor de combustão, reforçando sua influência energética (KUMAR; GUPTA; SHARMA, 1992).

Protásio et al. (2012), ao verificarem as relações existentes entre as características da de biomassas lenhosas, observaram que seus resultados indicaram uma forte correlação existente entre extrativos, lignina, poder calorífico e densidade básica da biomassa: quanto maior os teores de lignina e extrativos, maiores serão os valores de poder calorífico e

densidade básica. Correlação que acaba favorecendo os altos valores de extrativos encontrados para os resíduos de cultivo. Porém, esses mesmos autores observaram que o acréscimo do teor de holocelulose pode diminuir os valores das características citadas acima.

Alguns estudos também indicaram uma relação entre teor de extrativos e rendimento gravimétrico. Para biomassas lenhosas, a relação encontrada foi positiva, de forma que, o aumento no rendimento gravimétrico estava relacionado com o aumento no teor de extrativos, fato que pode ser explicado devido às composições químicas de alguns extrativos, às quais promovem maior estabilidade térmica (SANTOS et al., 2011; MEDEIROS NETO; OLIVEIRA; PAES, 2014). O RCS apresentou o maior valor de extrativos totais em relação ao SCS, assim como, os maiores rendimentos gravimétricos.

O maior valor de extrativos totais obtidos para o RCS pode ter relação com o fato de ele ter sido metabolizado pelo fungo durante o seu cultivo. Silva et al. (2014) realizaram análises químicas em madeiras de *Eucalyptus* spp. degradadas por fungos xilófagos com o objetivo de avaliar quais componentes sofreram alterações em função da presença do fungo. De um modo geral, os autores observaram um aumento no teor de extrativos totais nas madeiras deterioradas pelos fungos basidiomicetos. A explicação para isso pode ser o fato dos fungos, através de suas reações metabólicas de crescimento, quebrarem em moléculas menores os constituintes da parede celular, aumentando a solubilidade dos mesmos nos solventes utilizados para a extração. Vale frisar que, apesar de serem capazes de aumentar o teor de extrativos em madeiras após deterioração, os fungos também são capazes de degradar e utilizar extrativos para o seu crescimento, como discute Guilmo et al. (1998).

5.4. Teores Lignocelulósicos

5.4.1. Teor de Lignina Insolúvel e Solúvel, Holocelulose, Alfacelulose e Hemicelulose

Os materiais lignocelulósicos possuem uma composição química bastante complexa, sendo formados tanto por componentes de baixa massa molecular, como os extrativos e cinzas, como por componentes de alta massa molecular, como a celulose, a hemicelulose e a lignina. Depois da celulose, a lignina é o componente encontrado em maior quantidade nesses materiais, sendo o polímero com a maior quantidade de carbono entre todos os componentes (REIS et al., 2012; BARBOSA; COLODETTE; CABRAL, 2014).

A determinação dos teores de lignina, celulose e hemicelulose do SCS e RCS permitiu uma compreensão da ação do fungo sobre esses componentes presentes no substrato de cultivo. Considerando que os fungos são capazes de degradar resíduos à base de celulose, hemicelulose e lignina (suas principais fontes de carbono e energia) devido ao seu aparato enzimático, esperou-se encontrar diferenças entre esses teores nas amostras analisadas (LI; PANG; ZHANG, 2001).

Os valores obtidos para os teores de lignina total (solúvel e insolúvel) e para os teores de holocelulose, alfacelulose e hemicelulose para SCS e RCS secos são apresentados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente. Lembrando que o termo holocelulose corresponde à quantidade de carboidratos totais presente em uma célula vegetal livre de extrativos. Em outras palavras, a holocelulose é o nome dado à combinação de celulose e hemicelulose. Como citado anteriormente, a celulose também é conhecida com alfacelulose, que corresponde à parte não degradada de celulose em solução aquosa de hidróxido de sódio (17,5% m/v).

Tabela 4 – Teor de lignina insolúvel (LI) e solúvel (LS) do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos)

	LI (%)	LS (%)	Lignina Total (%)
	SCS		
Seco	35,91 ± 2,75	0,33 ± 0,13	36,24
	RCS		
Seco	27,24 ± 2,15	0,17 ± 0,09	27,41

Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentados referem-se à média (%) ± intervalo de confiança, com um coeficiente de confiança de 95% (ou seja, 95% é a probabilidade da média real estar dentro desse intervalo).

Foi possível observar que os teores de lignina total e de holocelulose apresentaram diferenças entre as amostras analisadas. O RCS apresentou uma redução nos teores de lignina total e holocelulose em relação ao SCS; redução já esperada pelo fato do fungo ter degradado parte desses componentes durante o seu crescimento.

Li et al. (2001) avaliaram as mudanças ocorridas em substratos lignocelulósicos utilizados para o cultivo de fungos e observaram tendências nas diminuições de lignina, celulose e hemicelulose devido à ação do fungo. Aproximadamente após 45 dias de cultivo, a

perda de massa seca do substrato relativa à decomposição da celulose foi de 67,8%, enquanto que a porcentagem de celulose variou entre 24,1% (no início do cultivo) e 14,8% (no final do cultivo). A maior taxa de utilização de celulose pelo fungo ocorreu, principalmente, na segunda metade do período de cultivo quando os corpos de frutificação estão sendo formados.

Tabela 5 – Teor de holocelulose (TH), alfacelulose (TA) e hemicelulose (THe) do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos)

	TH (%)	TA (%)	THe (%)
	SCS		
Seco	43,98 ± 3,35	26,37 ± 1,16	17,62 ± 4,17
	RCS		
Seco	32,05 ± 1,94	16,62 ± 3,14	15,43 ± 3,61

Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentados referem-se à média (%) ± intervalo de confiança, com um coeficiente de confiança de 95% (ou seja, 95% é a probabilidade da média real estar dentro desse intervalo).

Já a hemicelulose, por possuir uma estrutura de mais fácil decomposição em relação à celulose e lignina, foi utilizada pelo fungo nas etapas iniciais do cultivo. A perda de massa seca do substrato devido à hemicelulose foi de 74,7% e a porcentagem de hemicelulose variou entre 11,6% (no início do cultivo) e 5,6% (final do cultivo). No caso da lignina, o fungo possui maior capacidade de decomposição no período de crescimento do micélio, diminuindo quando os corpos de frutificação começam a se desenvolver. Ao final do cultivo, a perda de massa referente à utilização da lignina foi de 69,9% e a sua porcentagem variou entre 16,9% (no início do cultivo) e 9,7% (no final do cultivo).

A Tabela 6 apresenta os valores encontrados de celulose (alfacelulose), hemicelulose e lignina para diferentes resíduos de cultivo de cogumelos. As diferenças observadas nesses parâmetros podem ser explicadas pelas variedades encontradas nas composições desses resíduos, como os componentes lignocelulósicos, a espécie de fungo cultivada e as condições de cultivo.

Tabela 6 – Teores de celulose, hemicelulose e lignina obtidos para diferentes tipos de resíduos de cultivo de cogumelos

Trabalho	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Shi et al. (2014)	32	15,7	12,2
Wu et al. (2013)	35	18,4	34,5
Qiao et al. (2011)	38,7	18,44	20,21
Kwak et al. (2008)	40,5	17	18,7
Jordan et al. (2008)	38	19	25

Fonte: Autoria própria.

Em relação aos métodos utilizados para determinação dos componentes lignocelulósicos, é importante destacar que existem vários deles e, segundo Marabezi (2009), nenhum deles pode ser considerado totalmente satisfatório. O ideal é que esses componentes sejam isolados sem modificações e os mais puros possíveis, porém, sabe-se que, durante as análises, podem ocorrer algumas interferências que irão afetar nos resultados finais, como variações na concentração do reagente utilizado, tempo e temperatura de tratamento.

Vários estudos também tem mostrado a relação positiva existente entre o teor de lignina total de uma biomassa e seus valores de carbono fixo, poder calorífico e rendimento gravimétrico. Essas correlações ocorrem devido à natureza química complexa da molécula de lignina, que, além de apresentar uma maior resistência à decomposição térmica, também apresenta uma porcentagem maior de carbono elementar em sua composição quando comparada com as moléculas de celulose e hemicelulose. Além disso, a lignina apresenta baixo grau de oxidação e alto calor de combustão, o que acaba por influenciar no valor calórico da biomassa (KUMAR; GUPTA; SHARMA, 1992).

Ao contrário da lignina, a holocelulose apresenta uma correlação negativa com o rendimento gravimétrico de uma biomassa, pois ela é degradada termicamente, em sua maior parte, em temperaturas abaixo de 400°C, contribuindo pouco para a formação de biocarvão. Dessa forma, para biomassas destinadas à geração de bioenergia, altos valores de holocelulose não são ideais para a formação de biocarvão (PROTÁSIO et al., 2012). De acordo com a Tabela 6, é possível observar que os valores de celulose e hemicelulose obtidos para o RCS são menores aos encontrados em outros trabalhos.

No caso das amostras secas analisadas, a lignina parece não ter apresentado influência direta nos rendimentos gravimétricos e nos teores de carbono fixo. O RCS, apesar de ter apresentado rendimentos gravimétricos maiores em relação ao SCS, apresentou teor de lignina menor. Os maiores valores de rendimento gravimétrico para o RCS parecem ser influenciados, mais significativamente, pelo seu baixo teor de holocelulose e alto teor de extrativos.

5.5. Poder Calorífico Superior e Inferior

A utilização de uma biomassa para fins energéticos deve basear-se, dentre outros fatores, como os abordados anteriormente, no conhecimento do seu poder calorífico. Poder calorífico pode ser entendido como a quantidade de calor que é liberada no processo de combustão completa de uma unidade de massa ou volume de um combustível. Em outras palavras, o poder calorífico de um combustível é igual ao valor absoluto de sua entalpia de combustão (CALEGARI et al., 2005; ÇENGEL; BOLES, 2013).

O poder calorífico é dividido em poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI). O PCS refere-se à combustão que se efetua a volume constante e corresponde à totalidade do calor liberado durante esse processo. Considera-se tanto a quantidade de energia liberada pelo combustível na forma de calor, quanto o calor derivado da condensação da água formada durante o processo de combustão. Já o PCI refere-se ao PCS, mas sem considerar o calor relacionado à condensação da água que estava presente no combustível, seja ela higroscópica quanto de formação. O PCI é a quantidade de calor útil liberada durante o processo de combustão. Em alguns trabalhos, PCS pode ser chamado de *Higher Heating Values* (HHV) ou Poder Calorífico Bruto e PCI de *Lower Heating Values* (LHV) ou Poder Calorífico Líquido (MCKENDRY, 2002; DEMIRBAS, 2004; CALEGARI et al., 2005).

Na Tabela 7 é possível observar os valores de PCI e PCS obtidos para o SCS e RCS secos e seus respectivos biocarvões. As diferenças observadas entre os valores de PCS e PCI referem-se à parcela de energia relacionada à condensação da água formada durante o processo de combustão considerada no cálculo de PCS. Além disso, o SCS seco apresentou valores superiores de PCS e PCI em relação ao RCS seco, provavelmente, devido às diferenças nos teores de lignina total.

No caso do RCS seco, os valores encontrados para PCS foram maiores em relação àqueles encontrados na literatura para resíduos de cultivo de cogumelos, os quais variaram

entre 12147 a 14110 J/g (WILLIAMS; MCMULLAN; MCCAHEY, 2001; FINNEY et al., 2009; MA et al., 2014). Novamente, as diferenças nas características específicas de cada resíduo de cultivo de cogumelos tornam-se significativas para as diferenças encontradas nos poderes caloríficos. O valor elevado de PCS encontrado para RCS é um bom indicativo para o seu potencial bioenergético.

Os valores de PCS e PCI obtidos para as amostras secas e biocarvões apresentaram um comportamento semelhante aos teores de carbono fixo, com um aumento desses valores nos biocarvões de 350°C em relação às amostras secas seguido de uma diminuição nos biocarvões de maiores temperaturas de pirólise. Já foi observada uma correlação positiva entre poder calorífico e teor de carbono fixo, pois, durante o processo de pirólise, o valor energético de uma biomassa está relacionado com a entalpia associada ao carbono que se queima no estado sólido (REIS et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2013).

Tabela 7 – Poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos e biocarvões)

	PCS (J/g)	PCI (J/g)
	SCS	
Seco	18792 ± 1098,3	18231 ± 1098,3
BC350	20184 ± 186,3	19086,7 ± 186,2
BC450	15894,33 ± 74,8	15436,33 ± 74,8
BC550	5443 ± 6,2	5065 ± 6,2
	RCS	
Seco	18137,33 ± 784,9	17179,33 ± 784,9
BC350	19469 ± 104,8	18908 ± 104,8
BC450	15504 ± 34,8	14968 ± 34,8
BC550	6506,67 ± 58,2	6090,67 ± 58,2

Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentados referem-se à média (J/g) ± intervalo de confiança, com um coeficiente de confiança de 95% (ou seja, 95% é a probabilidade da média real estar dentro desse intervalo).

O poder calorífico de uma biomassa está relacionado, direta e indiretamente, com inúmeros outros fatores, como sua composição química molecular e elementar (PROTÁSIO et al., 2011a). Mas a umidade da biomassa é um fator que pode definir sua eficiência

energética por afetar diretamente o poder calorífico (BRITO; BARRICHELO, 1978). Quanto maior a umidade de uma biomassa no momento em que ela for utilizada para geração de bioenergia, menor será o seu poder calorífico, pois haverá perda de calor, o qual é requerido para evaporação da água presente na biomassa.

Para as amostras analisadas, isso pode representar um grande problema, já que as umidades encontradas para as amostras *in natura* foram muito elevadas. Esse fato indica a necessidade de redução dessa umidade inicial como forma de melhorar o potencial energético.

Em relação às características químicas moleculares é evidente, em vários estudos, a correlação positiva existente poder calorífico e teor de lignina e carbono fixo. A lignina é o componente que contribui de forma significativa no potencial energético da biomassa. Como discutido anteriormente, algumas de suas características, como baixo grau de oxidação, alto calor de combustão, estrutura complexa e grande quantidade de carbono elementar, faz com que a lignina apresente uma resistência maior à decomposição térmica, contribuindo mais para o teor de carbono fixo e, conseqüentemente, para o poder calorífico.

Demirbas (2004) e Santos et al. (2011) destacam também a influência positiva dos extrativos no poder calorífico devido às suas características químicas. De acordo com Jara (1989), a contribuição para o poder calorífico ocorre porque os extrativos possuem conteúdo energético em suas moléculas, o qual é liberado durante a combustão. No caso do RCS, apesar de ele ter apresentado uma quantidade elevada de extrativos, seu poder calorífico foi menor, indicando que o teor de lignina pode explicar melhor o menor poder calorífico encontrado em relação ao SCS.

Da mesma forma que as características químicas moleculares, as características químicas elementares também possuem influência no poder calorífico. Protásio et al. (2011a) mostram que existe uma relação direta entre poder calorífico e elementos químicos da biomassa, como carbono, nitrogênio, hidrogênio, oxigênio e cinzas. As quantidades de cada um desses elementos na biomassa e as relações entre eles vão afetar significativamente a sua potencialidade energética.

Os autores encontraram uma correlação positiva entre PCS e os teores de hidrogênio e carbono entre diversas biomassas analisadas. Isso significa que existe uma tendência em amostras com alto valores de PCS apresentarem altos teores de carbono e hidrogênio. Os autores observaram, através de análises de regressão linear simples, que o aumento de 1% no teor de carbono e hidrogênio em uma biomassa, aumenta o seu PCS em 268,5 e 2155 kJ/kg, respectivamente.

Soares et al. (2014) observaram uma correlação positiva entre PCS e a relação C/H. Essa correlação pode ser explicada por um aumento na aromaticidade da biomassa, ou seja, aumento na quantidade de ligações C=C. Ligações desse tipo em compostos aromáticos possuem energia de ligação de 518 kJ/mol, enquanto ligações simples entre carbonos, uma energia de 348 kJ/mol.

5.6. Análise Elementar

A análise elementar é uma técnica utilizada para a determinação dos constituintes químicos presentes em uma biomassa e, geralmente, é expressa em percentual de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) contidos na massa da amostra analisada. A determinação desses constituintes tem como base o método de Pergl-Dumas, o qual se baseia na combustão completa da biomassa, reduzindo-a a um grupo de gases que são detectados em um detector de condutividade térmica. A determinação de oxigênio não é possível através desse método, sendo necessário um cálculo de determinação por diferença, como observado em diversos estudos (DEMIRBAS, 2004; GARCÍA et al., 2014).

Nesse estudo foram determinados somente os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio para o SCS e RCS secos e seus respectivos biocarvões e os resultados são apresentados na Tabela 8.

Foi possível observar diferenças nos teores de C, H e N tanto entre as amostras secas quanto entre os biocarvões. A variação observada na porcentagem de carbono entre as amostras secas e seus respectivos biocarvões acompanhou a mesma tendência observada na variação do teor de carbono fixo, com um aumento da porcentagem no BC350 em relação à amostra seca seguida de uma diminuição nos biocarvões de temperaturas mais elevadas de pirólise. Apesar de ser esperado que a porcentagem de C se tornasse sucessivamente maior à medida que se aumenta a temperatura de pirólise (DI BLASI, 2009), os resultados obtidos nesse estudo indicam, mais uma vez, que a temperatura ideal de pirólise das amostras secas é de 350°C.

Como abordado anteriormente, os constituintes químicos de uma biomassa afetam diretamente o seu poder calorífico. A relação observada por Protásio et al. (2011a), de que biomassas com altos valores de PCS tendem a apresentar altas porcentagens de C e H, acabou sendo confirmada pelos resultados obtidos nesse estudo. As amostras com maiores valores de

PCS também apresentaram as maiores porcentagens de C e H (no caso, as amostras secas e os biocarvões de 350°C).

Tabela 8 – Teor de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos e biocarvões)

	C (%)	H (%)	N (%)	Razão Atômica H/C
SCS				
Seco	47,04	5,21	0,98	1,3
BC350	53,85	2,66	1,73	0,6
BC450	48,00	2,17	1,76	0,5
BC550	36,52	1,79	2,03	0,6
RCS				
Seco	45,65	4,54	1,01	1,2
BC350	53,33	2,66	1,57	0,6
BC450	50,23	2,54	1,77	0,6
BC550	41,55	1,97	2,02	0,6

Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentados referem-se à média (%).

Durante o processo de pirólise, o aumento da temperatura tende a remover átomos de hidrogênio e oxigênio da biomassa seca diminuindo as suas razões atômicas de H/C e O/C. A redução dessas razões nos biocarvões formados está relacionada com o aumento do grau de aromaticidade das moléculas. Dessa forma, biomassas secas tendem a apresentar razões atômicas de H/C e O/C mais elevadas em relação aos biocarvões (MA et al., 2014). Essa tendência também ocorreu entre as amostras secas de SCS e RCS em relação aos seus respectivos biocarvões.

O aumento da aromaticidade está relacionado com o aumento de ligações C=C, as quais possuem energias de ligação mais elevadas em comparação com ligações C-C (SOARES et al., 2014). Dessa forma, há uma ligação direta entre as razões H/C e O/C e PCS de uma biomassa. Em comparação com as biomassas secas, os BC350 apresentaram razões H/C menores e, conseqüentemente, PCS maiores.

O menor PCS de biomassas em relação aos seus respectivos biocarvões também pode ser explicado pelo fato de que as biomassas apresentam menor proporção de carbono e

maiores proporções de oxigênio e hidrogênio. A energia contida nas ligações C-O e C-H são menores em relação às ligações C-C (MUNIR et al., 2009).

A proporção de nitrogênio em uma biomassa é um parâmetro especialmente importante em relação às questões ambientais, pois é uma forma de se medir os gases que serão liberados com a combustão dessa biomassa. Estudos mostram que um dos principais impactos causados pela combustão de biocombustíveis sólidos é causado pela emissão de gases derivados do nitrogênio (NO_x). O aumento dessa emissão está relacionado com o aumento da proporção de N na biomassa (TELMO; LOUSADA; MOREIRA, 2010). Mas ainda assim, a geração de energia através de biomassas libera menos gases NO_x em relação aos combustíveis fósseis (DEMIRBAS, 2004). Dessa forma, desconsiderando as porcentagens obtidas para as amostras secas, os BC350 foram os que apresentaram as menores porcentagens de N em relação aos outros biocarvões.

Yin (2011) caracterizou uma grande variedade de biomassas em relação aos seus constituintes químicos. Para a porcentagem de C ele encontrou uma variação entre 38,50% (casca de arroz) a 54,50% (caroço de azeitona), para H uma variação entre 4,58% (talos de algodão) a 6,8% (caroço de azeitona) e para N uma variação entre 0,20% (madeira de bambu) a 43,37% (casca de côco). Em relação à porcentagem de carbono, o SCS e RCS secos são semelhantes ao bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho e casca de amendoim.

A Tabela 9 apresenta as porcentagens de C, H e N obtidas em diferentes trabalhos para uma variedade de resíduos de cultivo de cogumelos. Comparando com os resultados obtidos nesse estudo para o RCS seco, a porcentagem de C foi mais elevada, provavelmente devido ao seu maior teor de carbono fixo e maior teor de lignina (em comparação com outros resíduos de cultivo). A porcentagem de H manteve-se dentro do intervalo encontrado pelos outros estudos, enquanto a porcentagem de N foi bastante inferior.

Todas as análises realizadas até o momento indicaram que de todos os biocarvões, os BC350 (proveniente tanto do SCS quanto do RCS) apresentaram características que permitiram considerá-los como a melhor opção para a geração de energia, portanto, com maior potencial bioenergético. Dentre as características obtidas que permitiram chegar a essa conclusão estão: valores mais elevados de rendimento gravimétrico e fator de rendimento gravimétrico, maiores teores de voláteis (que, apesar de estar relacionado com uma queima mais rápida, exigem menos energia para entrar em ignição), menores teores de cinzas, maiores teores de carbono fixo, maiores valores de poder calorífico, maiores porcentagens de carbono e hidrogênio e menores porcentagens de nitrogênio. Dessa forma, as próximas

análises foram realizadas somente para o SCS e RCS secos e seus respectivos biocarvões de 350°C.

Tabela 9 – Porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) obtidos para diferentes tipos de resíduos de cultivo de cogumelos

Trabalho	C (%)	H (%)	N (%)
Williams et al. (2001)	33,7 a 37,3	3,7 a 3,9	1,8 a 2,9
Finney et al. (2009)	35,13	3,59	2,85
Jiang et al. (2014)	40,96	4,93	1,15
Ma et al. (2014)	39,08	5,29	1,39

Fonte: Autoria própria.

5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia

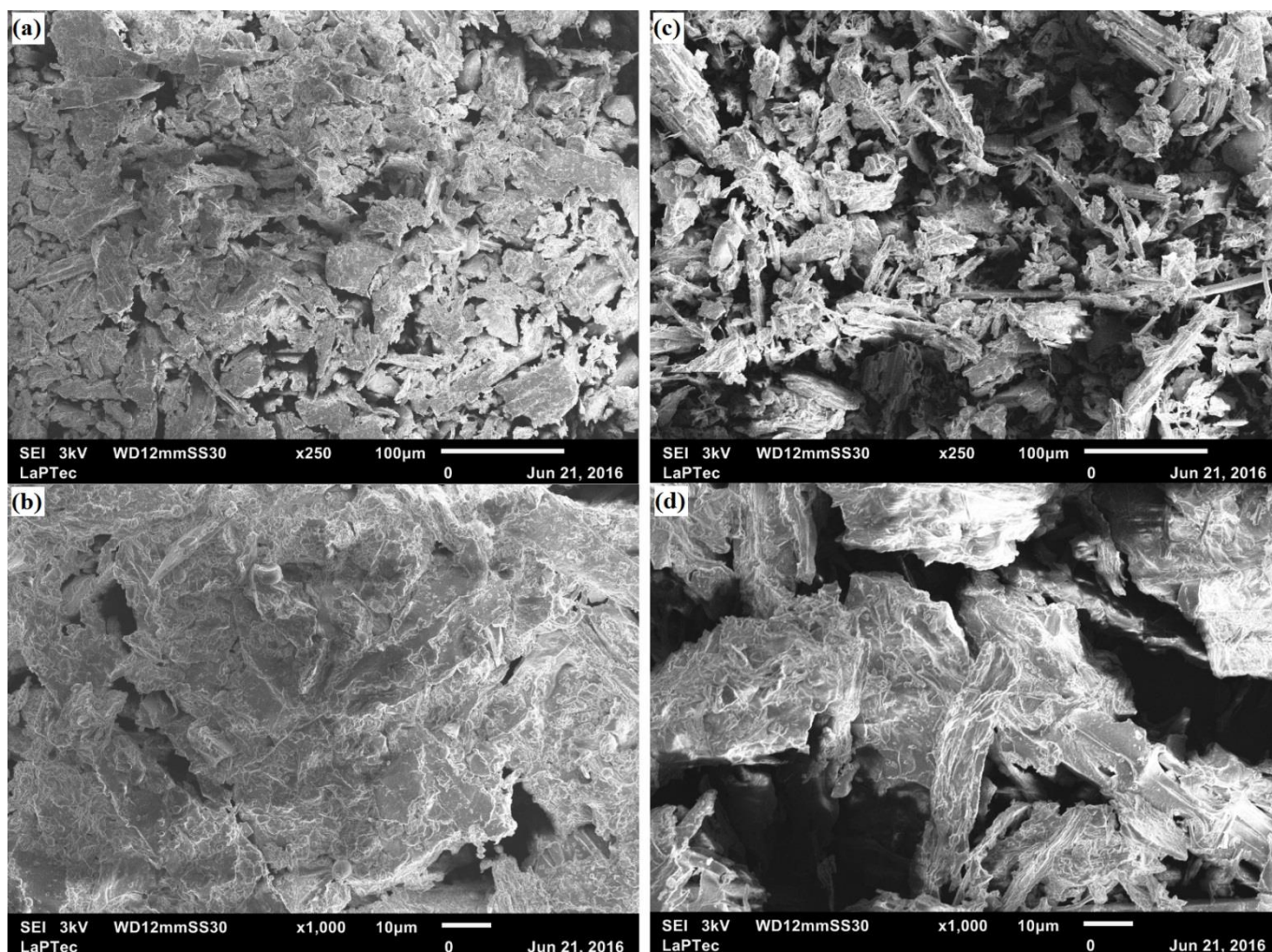
A microscopia eletrônica de varredura (MEV), juntamente com a espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS), são técnicas excelentes que permitem o estudo qualitativo da estrutura morfológica e elementar de biomassas (YIN et al., 2013; SRINIVASAN et al., 2015).

A Figura 12 apresenta as micrografias para o SCS e RCS secos. As diferenças entre as duas amostras secas foram perceptíveis nos dois aumentos apresentados. Tanto o SCS seco quanto o RCS seco foram preparados, inicialmente (ambos peneirados em 200#) e durante a análise, seguindo os mesmos procedimentos, de forma que as diferenças observadas podem estar relacionadas com a ação do fungo durante o seu desenvolvimento. O crescimento de fungos em substratos lignocelulósicos pode aumentar a porosidade da amostra, assim como as áreas superficiais, através da penetração do micélio. O resultado dessa ação pode ser observado através de imagens de MEV em alguns estudos (TANIGUCHI et al., 2005; TALEBNIA; KARAKASHEV; ANGELIDAKI, 2010; ISROI et al., 2011; TIAN; FANG; GUO, 2012).

Para os resultados obtidos nesse estudo não foi possível comprovar através de análises específicas um aumento nas áreas superficiais no RCS seco após a ação do fungo, mas a comparação entre as micrografias permitiu observar uma diferença visual entre as porosidades

das amostras. O SCS seco apresentou uma característica mais homogênea e densa, com uma superfície externa mais intacta em comparação com o RCS seco, o qual apresentou uma superfície mais fragmentada e fibrosa, com mais “espaços” entre suas partículas. Nas micrografias em aumentos de 1000x foi possível observar também que ambas as amostras apresentam superfícies rugosas e irregulares.

Figura 12 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do substrato (SCS) e resíduo de cultivo do shiitake (RCS) secos



Fonte: Autoria própria.

Legenda: MEV do SCS seco em aumento de 250x (a) e 1000x (b). MEV do RCS seco em aumento de 250x (c) e 1000x (d).

A análise de EDS fornece as composições elementares de pontos específicos das amostras analisadas, não sendo, portanto, apropriada para comparação com análises elementares das amostras como um todo (SRINIVASAN et al., 2015). Apesar disso, os

elementos químicos detectados em pontos específicos nas amostras secas (Tabela 10) foram basicamente os mesmos. Os elementos químicos encontrados em proporções menores (Mg, Al, Si, P, K, Ca, Fe, Zn e Na) foram semelhantes aos encontrados em resíduos de cultivo de cogumelos em diversos estudos (FINNEY et al., 2009; JORDAN; MULLEN; MURPHY, 2008).

Tabela 10 – Elementos químicos identificados através da espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake secos

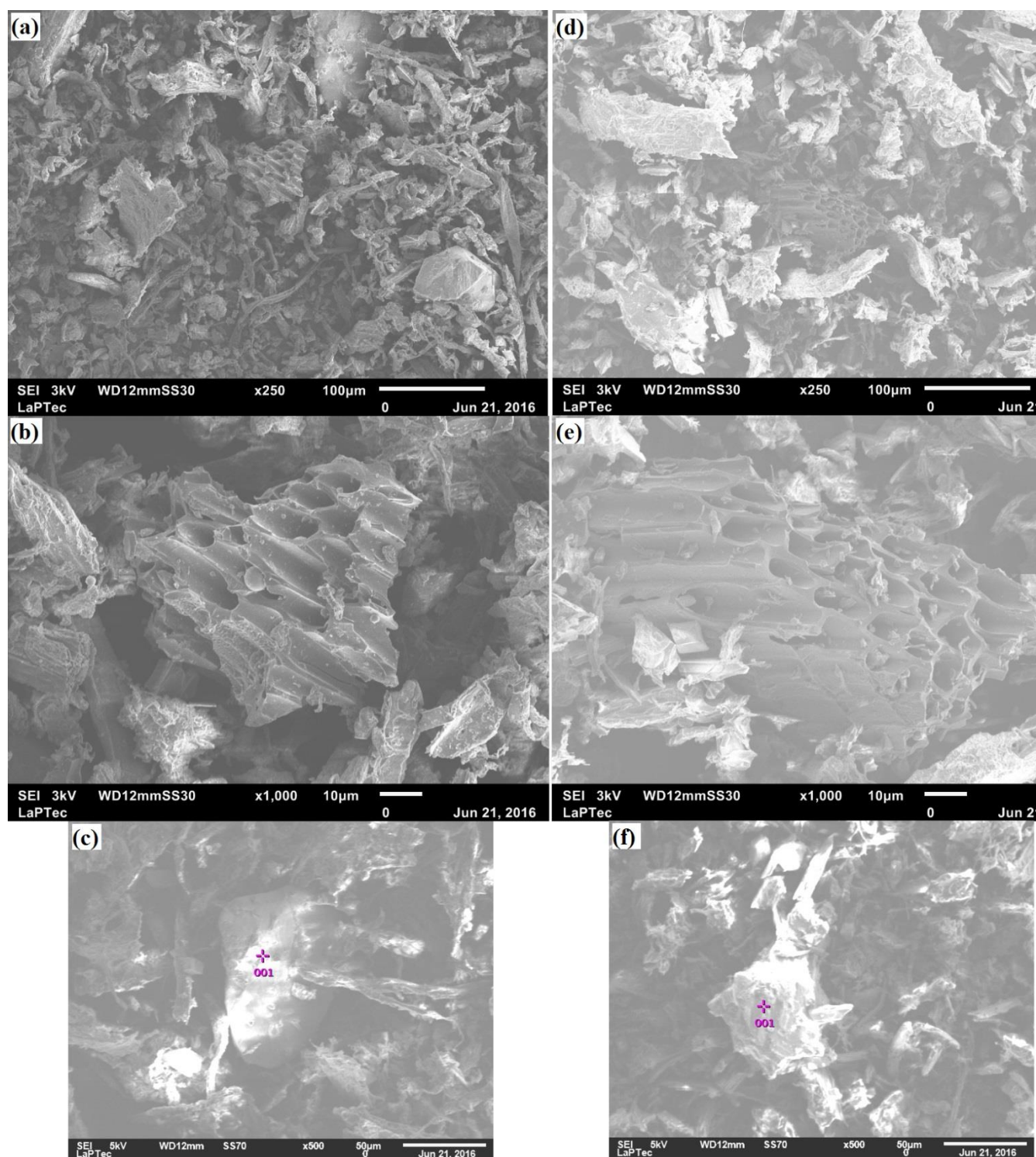
Amostra	Aumento*	Elementos Químicos
SCS seco	250x	C, O, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Fe
SCS seco	1000x	C, O, Mg, Al, Si, P, Ca, Fe
RCS seco	250x	C, O, Na, Mg, Al, Si, P, K, Fe
RCS seco	1000x	C, O, Mg, Al, Si, P, Ca, Zn

Fonte: Autoria própria.

Legenda: *As análises de EDS correspondem às imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) presentes na Figura 12. EDS do SCS seco em aumento de 250x (a) e 1000x (b). EDS do RCS seco em aumento de 250x (c) e 1000x (d).

Comparando as micrografias obtidas para as amostras secas e para os biocarvões (Figura 13) foi possível observar mudanças morfológicas, pois o processo de pirólise causa alterações na morfologia da superfície de biocarvões (MA et al., 2014). De acordo com Srinivasam et al. (2015) três tipos de poros podem ser identificados em biocarvões: poros externos, localizados entre as partículas de biocarvão; poros residuais, provenientes da própria biomassa; e poros pirogênicos, resultantes do processo de pirólise em altas temperaturas. Por serem de escala micrométrica, os poros residuais podem ser facilmente vistos através do MEV, ao contrário do que acontece com os poros pirogênicos, os quais são de escala nanométrica. Baixas ampliações (até 1500x) na operação do MEV não permitem a visualização desses poros.

Figura 13 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de biocarvões proveniente do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake



Fonte: Autoria própria.

Legenda: MEV do BC350 proveniente do SCS em aumento de 250x (a), 1000x (b) e 500x (c). MEV do BC350 proveniente do RCS em aumento de 250x (d), 1000x (e) e 500x (f).

As micrografias revelaram que os biocarvões apresentaram uma superfície com mais poros externos entre as partículas em relação às amostras secas, assim como estruturas mais irregulares. O aumento da porosidade em biocarvões ocorre devido à liberação de materiais voláteis durante o aumento da temperatura no processo de pirólise da biomassa seca e a formação dos poros ocorre através de uma deformação plástica (MENG et al., 2012; YIN et al., 2013; MA et al., 2014).

Outra diferença observada nos biocarvões foi a presença de estruturas com poros bem arredondados e em formato de fendas bastante evidentes. Nas biomassas secas essas estruturas não foram observadas, de forma que devem ter sofrido influência da pirólise nos biocarvões. Considerando que os poros pirogênicos ocorrem em temperaturas de pirólise bastante elevadas e que são difíceis de serem observadas no MEV, essas estruturas porosas devem ter sido provenientes da própria biomassa seca (poros residuais) e os poros devem ter se tornado mais evidentes devido ao processo de pirólise.

As análises de EDS dos biocarvões (Tabela 11) revelaram uma composição química elementar bastante similar à obtida para as amostras secas, tanto em relação aos componentes orgânicos e inorgânicos. Esses componentes inorgânicos, após o processo de combustão de uma biomassa, podem surgir nas cinzas em forma de óxidos e carbonatos (LIÑÁN-MONTES et al., 2014).

Tabela 11 – Elementos químicos identificados através da espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) de biocarvões provenientes do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake

Amostra	Aumento*	Elementos Químicos
BC350 - SCS	250x	C, O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe
BC350 - SCS	1000x	C, O, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Fe
BC350 - SCS	500x	C, O, Mg, Si, P
BC350 - RCS	250x	C, O, Na, Mg, Al, Si, P, K, Fe
BC350 - RCS	1000x	C, O, Na, Mg, Al, Si, P, K, Fe
BC350 - RCS	500x	C, O, Mg, Si

Fonte: Autoria própria.

Legenda: *As análises de EDS correspondem às imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) presentes na Figura 13. EDS do BC350 proveniente do SCS em aumento de 250x (a), 1000x (b) e 500x (c). EDS do BC350 proveniente do RCS em aumento de 250x (d), 1000x (e) e 500x (f).

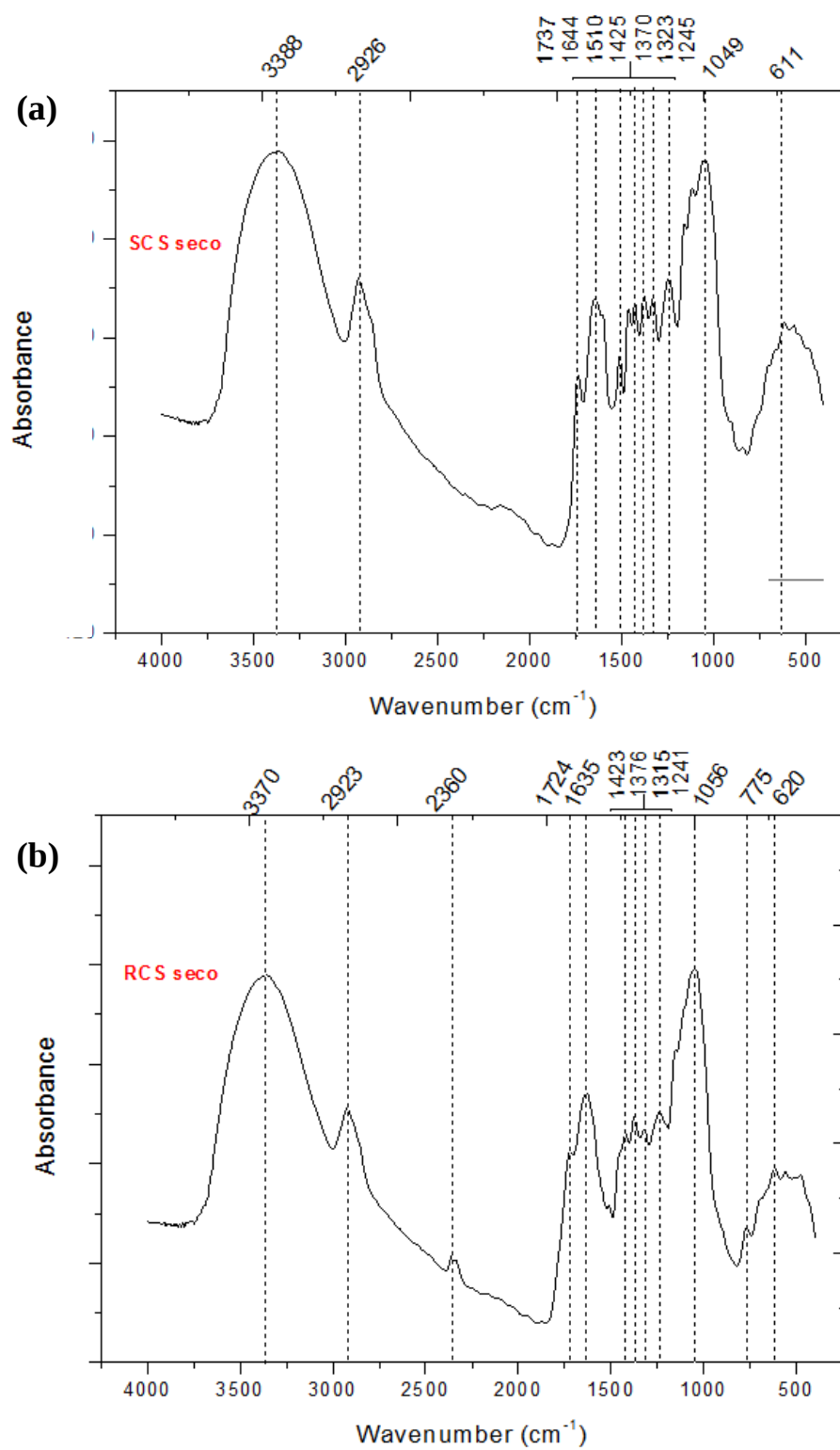
Além disso, nas micrografias dos biocarvões foram observadas estruturas, aparentemente cristalinas, bastante evidentes quando comparadas com as micrografias das amostras secas. As análises de EDS nessas estruturas indicou uma composição bem específica de elementos químicos, com a predominância de alguns minerais (Mg, Si e P). Além desses minerais, a presença de C e O pode indicar que essas estruturas podem estar relacionadas com a presença de óxidos nos biocarvões.

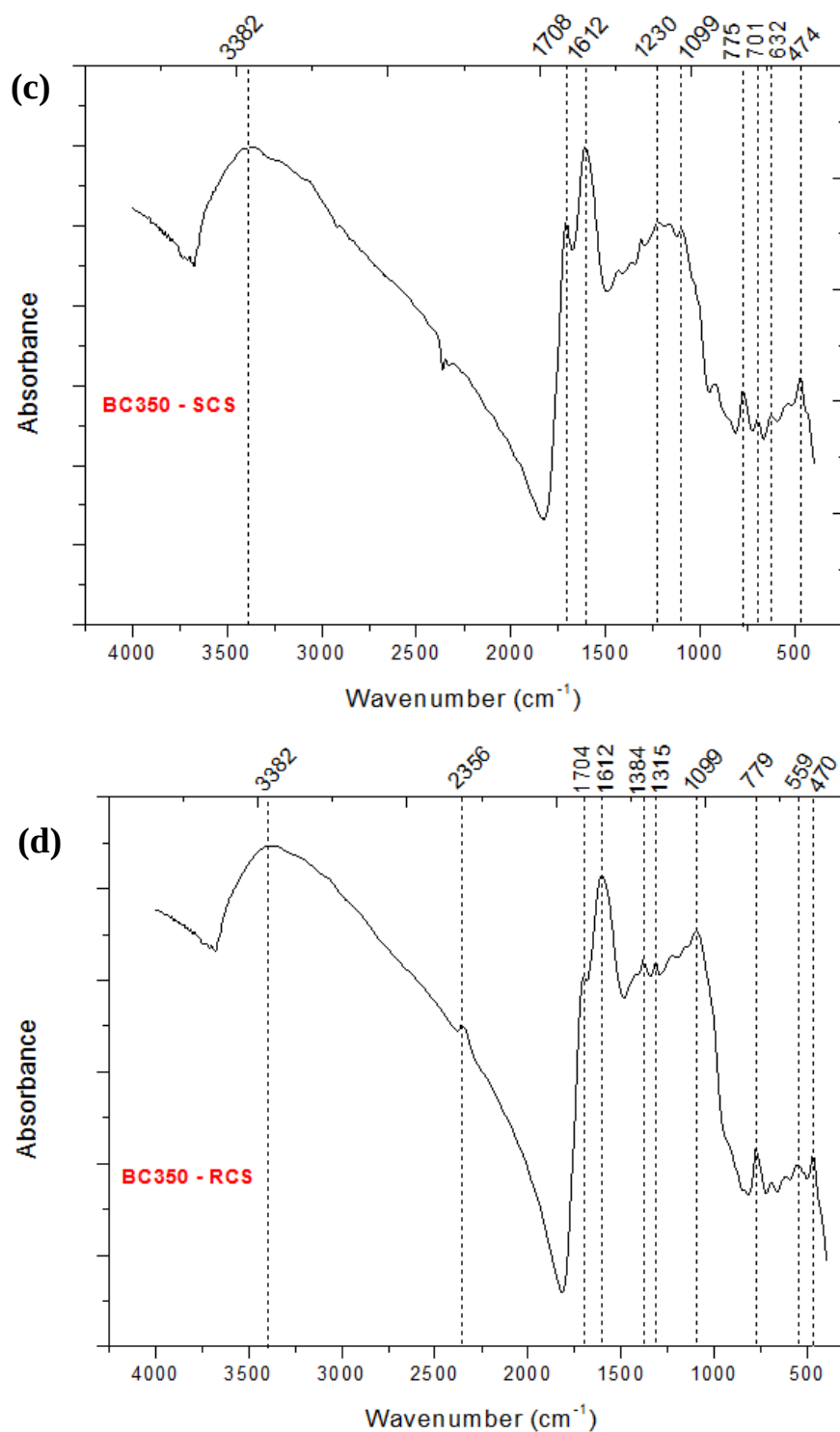
5.8. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (ou FTIR) é uma técnica que fornece evidências da presença de grupos funcionais em biomassas e que permite a avaliação de sua composição química através da absorção da radiação infravermelha pelas moléculas. O espectrômetro apresenta os resultados na forma de bandas de absorção, como pode ser observado na Figura 14, onde são apresentados os espectros e as bandas de absorção do SCS e RCS secos e seus respectivos biocarvões. As bandas de absorção e os grupos funcionais obtidos para as amostras secas e biocarvões, assim como os possíveis componentes químicos, são listados da Tabela 12. Considerando que as amostras são de origem lignocelulósica, as interpretações dos resultados obtidos nesse estudo foram realizadas levando-se em consideração o comportamento dos espectros de infravermelho da celulose, hemicelulose e lignina (YANG et al., 2007; ZHENG et al., 2015), assim como em comparação com os espectros de infravermelho de resíduos de cultivo de cogumelos (MA et al., 2014, 2015b). A confirmação final da presença dos grupos funcionais em determinados comprimentos de onda foi realizada com base em Silverstein e Webster (1998).

Comparando os espectros obtidos para as amostras secas foi possível observar que poucas são as diferenças entre eles, com a maioria das bandas de absorção ocorrendo nas mesmas regiões de comprimento de onda. Porém, como são amostras diferentes umas das outras, basicamente, nenhum pico de absorção ocorreu no mesmo comprimento de onda, principalmente na região conhecida como *fingerprint*. Essa região intermediária do espectro (entre 1300 a 900 cm^{-1}) é assim chamada porque, no geral, a absorção nessa região é única para todas as espécies moleculares (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998). O padrão de absorção tende a ser complexo, pois as bandas são originadas a partir de modos de interação vibracional.

Figura 14 – Espectroscopia de infravermelho (FTIR) do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos e biocarvões) com os principais picos identificados





Fonte: Autoria própria.

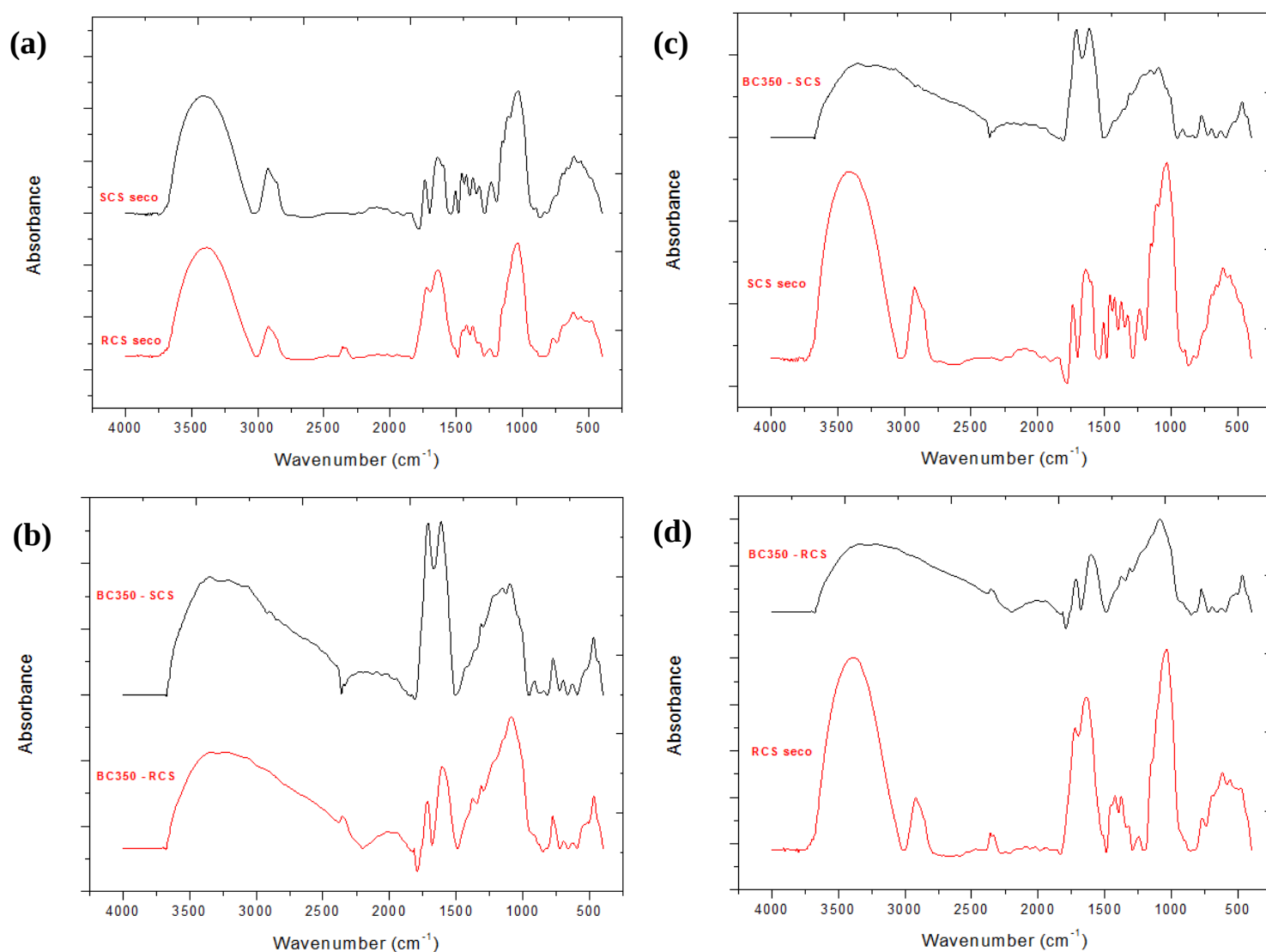
Legenda: Espectros de FTIR do SCS seco (a), RCS seco (b), BC350 proveniente do SCS (c) e BC350 proveniente do RCS (d). Os números acima dos espectros referem-se aos comprimentos de onda correspondentes aos principais picos.

Tabela 12 – Atribuição das principais bandas dos espectros de FTIR do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos e biocarvões) na região entre 4000 a 400 cm⁻¹

SCS seco	RCS seco	BC350 - SCS	BC350 - RCS	Atribuição	Componentes
3388	3370	3382	3382	Estiramento -OH	Fenois e Alcoois
2926	2923	-	-	Estiramento assimétrico CH _n alifático	Alcanos
-	2360	-	2356	Estiramento C≡C	Alcinos
1737	1724	1708	1704	Estiramento C=O	Ácidos, Aldeídos e Cetonas
1644	1635	-	-	Estiramento C=O conjugado	Lignina
-	-	1612	1612	Vibrações do esqueleto aromático envolvendo estiramento C=C	Lignina
1510	-	-	-	Vibrações do esqueleto aromático envolvendo estiramento C-C	Hidrocarbonetos Aromáticos Mononucleares
1425	1423	-	-	Deformação -OH	Ácidos
1370	1376	-	1384	Deformação C-H	Alcanos de Cadeira Ramificada (Celulose e Hemicelulose)
1323	1315	-	1315	Deformação -OH no plano	Fenois e Alcoois (Celulose)
1245	1241	1230	-	Estiramento C-O-C assimétrico	Acoplamento Aril- Aquil Éter
-	-	1099	1099	Estiramento C-O-C assimétrico	Éteres Alifáticos
1049	1056	-	-	Estiramento C-O	Hemicelulose e Lignina
-	775	775 701	779	Deformação C-H	Alcenos, Alcinos e Aromáticos
611	620	632	-	Deformação C-H	Alcinos
-	-	-	559	Deformação C-H fora do plano	Hidrocarbonetos
-	-	474	470		Aromáticos

Fonte: os dados foram interpretados a partir dos trabalhos de Silverstein e Webster (1998), Yang et al. (2007), Ma et al. (2014, 2015b), Zheng et al. (2015).

Figura 15 – Comparação entre os espectros de FTIR do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos e biocarvões)



Fonte: Autoria própria.

Legenda: Comparação entre os espectros de FTIR do SCS seco e RCS seco (a), entre os BC350 provenientes do SCS e RCS (b), entre o SCS seco e seu respectivo BC350 (c) e entre o RCS seco e seu respectivo BC350.

Ambas as amostras apresentam uma região do *fingerprint* com muitos picos de absorção, porém, ela é menos complexa no RCS seco. A explicação pode estar no fato de que esse resíduo já passou pelo processo de decomposição pelo fungo, refletindo na presença de grupos funcionais. A região do *fingerprint* na molécula de lignina indica a presença

expressiva de compostos contendo grupos metoxila-O-CH₃, estiramento C-O-C e estiramento C=C (anel aromático) (YANG et al., 2007).

Ainda nessa região, o pico em 1510 cm⁻¹, relativo à vibração do esqueleto aromático da lignina, apareceu somente no SCS seco, indicando que a ação do fungo pode ter relação com a sua ausência no RCS seco. Além disso, a ação do fungo também pode estar relacionada com a presença do pico em 2360 cm⁻¹ somente no RCS seco. Esse pico foi encontrado em espectros de outros resíduos de cultivo de cogumelos secos e em seus biocarvões, mas não em espectros da celulose, hemicelulose e lignina (MA et al., 2014; YANG et al., 2007). Mas ainda assim, picos característicos da presença de lignina (1644 e 1635 cm⁻¹, correspondente ao estiramento C=O) estão presentes em ambas as amostras secas.

Pelo fato de serem de origem lignocelulósica, foi possível observar bandas de absorção referentes à presença da hemicelulose, celulose e lignina nas amostras secas ocorrendo em 1049 e 1056 cm⁻¹, 1323 e 1315 cm⁻¹, e 1644 e 1635 cm⁻¹, respectivamente. Porém, esses picos não foram observados nos biocarvões indicando que o processo de pirólise causou a decomposição, pelo menos em parte, dos componentes lignocelulósicos (MA et al., 2015b). Em 350°C, é esperado que toda a hemicelulose e parte da celulose já tenham sido decompostas. Comparando os espectros das amostras secas com os seus respectivos biocarvões (Figura 15), ficou clara a diferença entre eles no que se refere à diminuição da complexidade dos espectros dos biocarvões com a perda de grupos funcionais. O aumento da temperatura durante o processo de pirólise aumenta a formação de materiais voláteis, refletindo, assim, na diminuição na quantidade de picos de absorção.

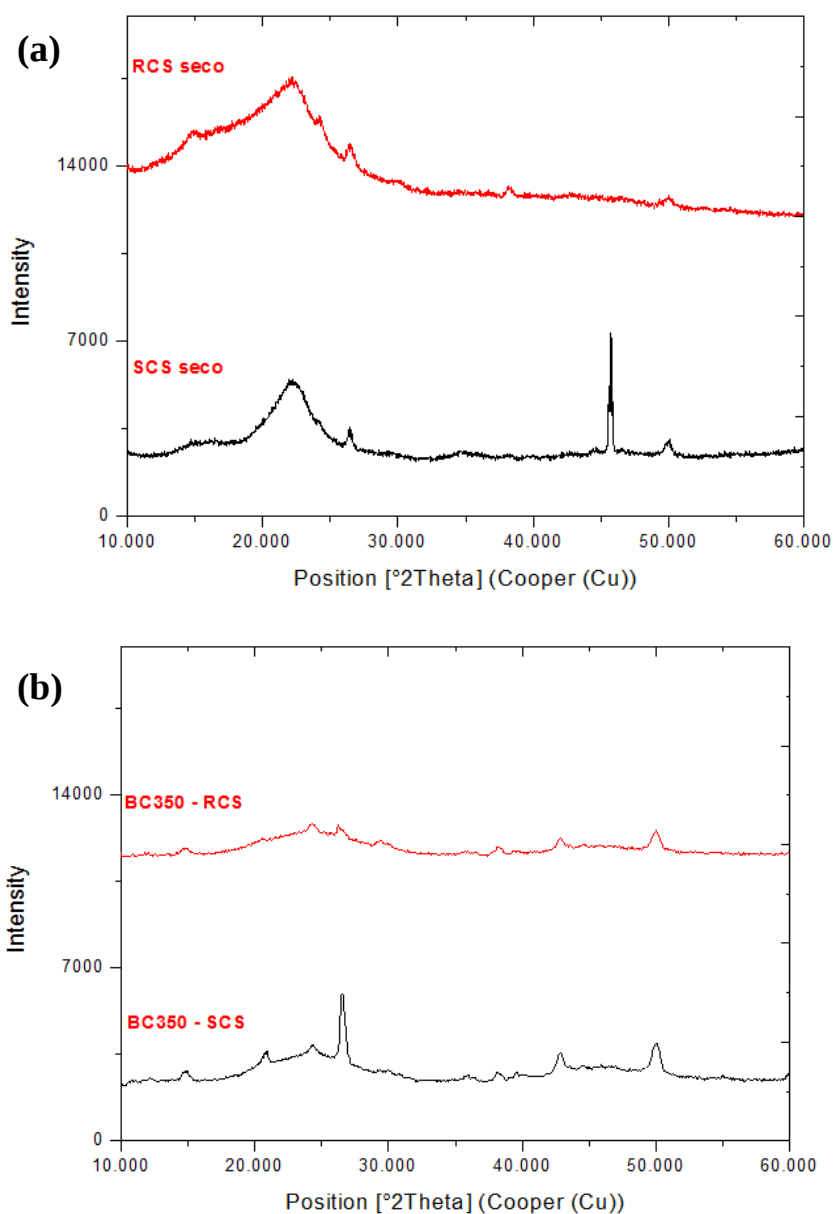
5.9. Difração de Raios-X

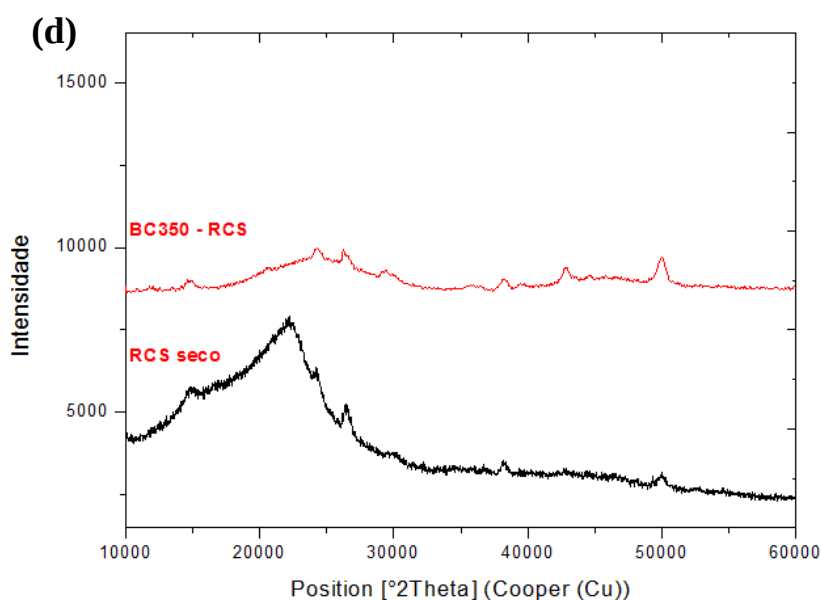
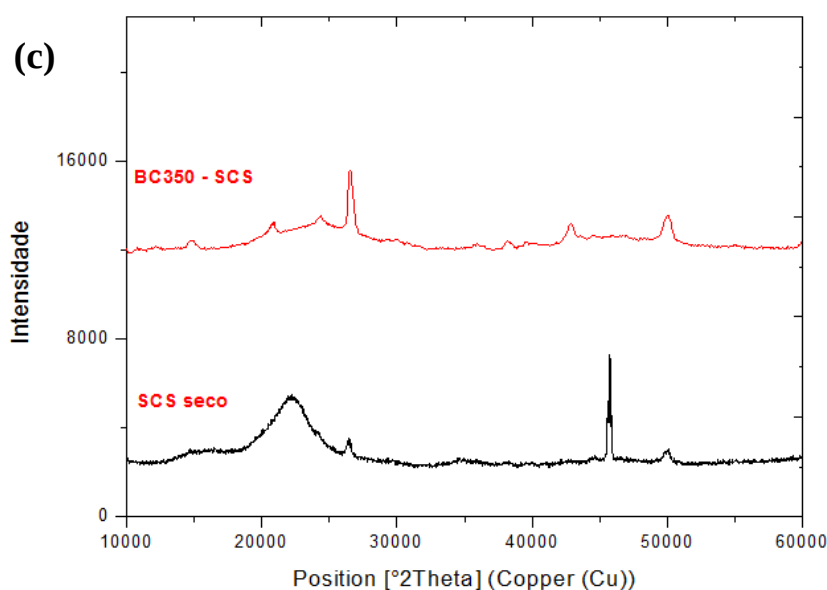
A análise de difração de Raios-X é uma técnica que permite a identificação do grau de cristalinidade de uma amostra. Da mesma forma como ocorre com os espectros de infravermelho, cada substância produz um padrão próprio de difratograma com características específicas. Em misturas, como as biomassas, cada substância presente irá produzir seu padrão de difração característico. A partir dos difratogramas é possível analisar o grau de cristalinidade e a quantidade de um domínio cristalino de uma amostra através da análise das características dos picos, como as suas intensidades e áreas.

A Figura 16 apresenta os difratogramas obtidos para o SCS e RCS secos e seus respectivos biocarvões. Uma análise inicial permitiu observar diferenças evidentes entre os

picos de difração das amostras. Apesar de apresentarem diferenças entre eles, os difratogramas das amostras secas revelaram uma natureza mais amorfa em relação aos biocarvões, fato que está relacionado com a presença de picos bastantes amplos situados na região entre 10° e 30° (2θ) nas amostras secas. De acordo com Xiao-jing et al. (2014) esse intervalo corresponde a um típico difratograma da celulose, com os picos representando os diferentes graus de cristalinidade dos componentes dessa molécula.

Figura 16 – Comparação entre os difratogramas da análise de DRX do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos e biocarvões)





Fonte: Autoria própria.

Legenda: Comparação entre os difratogramas do SCS seco e RCS seco (a), entre os BC350 provenientes do SCS e RCS (b), entre o SCS seco e seu respectivo BC350 (c) e entre o RCS seco e seu respectivo BC350.

Em biomassas utilizadas para o crescimento e desenvolvimento de fungos, já foi observada uma diminuição do grau de cristalinidade dos compostos lignocelulósicos, principalmente da celulose. Análises de DRX realizadas em amostras após o tratamento biológico por fungos, mostraram modificações microestruturais nas moléculas de celulose. Essas modificações são causadas por um grupo de enzimas produzido pelos fungos conhecido como celulasas, as quais possuem diferentes especificidades e características sinérgicas. Considerando que a presença de lignina dificulta o acesso das celulasas às moléculas de

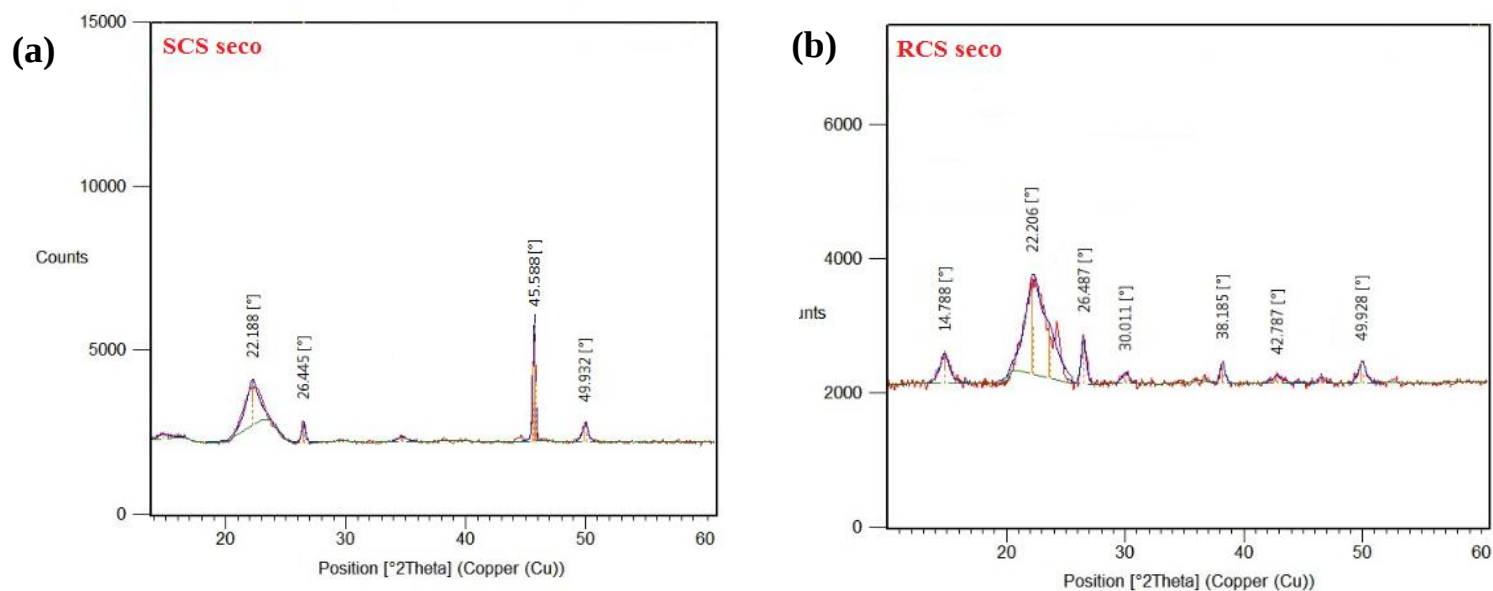
celulose, a presença do fungo, por decompor a lignina, facilita o acesso das celulasas às ligações β -glucosídicas (LEE et al., 2007; ISROI et al., 2011; ZENG et al., 2011). Mesmo as amostras secas tendo revelado uma natureza mais amorfa, essa diminuição pode ser observada nesse estudo, já que o RCS seco apresentou um grau de cristalinidade menor em relação ao SCS seco, como pôde ser observado pelas características dos picos.

Nos biocarvões foi possível observar a presença de picos mais intensos próximos à região de 25° (2θ) que correspondem à fase mineralógica do grafite, como observaram Ma et al. (2014) em estudos com biocarvões provenientes de resíduos de cultivo de cogumelos.

A Figura 17 apresenta de forma detalhada as posições dos picos de difração obtidos para todas as amostras, assim como os componentes químicos correspondentes. Os resultados obtidos para essa análise permitiram complementar e confirmar os resultados obtidos pela espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS). Basicamente, todos os elementos químicos identificados pelo EDS se confirmaram nessa análise através da identificação de variados compostos químicos. Como os biocarvões apresentaram um grau de cristalinidade mais elevado em relação às amostras secas, foram identificados mais picos de difração, assim como mais componentes químicos minerais.

De todos os compostos encontrados, ficou evidente que o óxido de silício (também chamado de quartzo) foi identificado mais vezes em todas as amostras analisadas, assim como, os picos de difração relacionados a esse composto, estiveram dentre os mais intensos. Na análise de EDS, as estruturas, aparentemente cristalinas, encontradas em maior quantidade nos biocarvões foram identificadas como contendo silício e oxigênio e através do DRX indicou-se a possibilidade dessas estruturas serem óxidos de silício. A presença desse composto nas amostras analisadas ocorreu porque o óxido de silício é um componente típico de plantas herbáceas, principalmente daquelas utilizadas para a preparação do substrato de cultivo de cogumelos (MA et al., 2015a). Ma et al. (2014) também observaram que o aumento da temperatura de pirólise favorece o desenvolvimento da estrutura cristalina do óxido de silício em biocarvões.

Figura 17 – Difratomogramas da análise de DRX do substrato (SCS) e resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (secos e biocarvões) com os principais componentes identificados

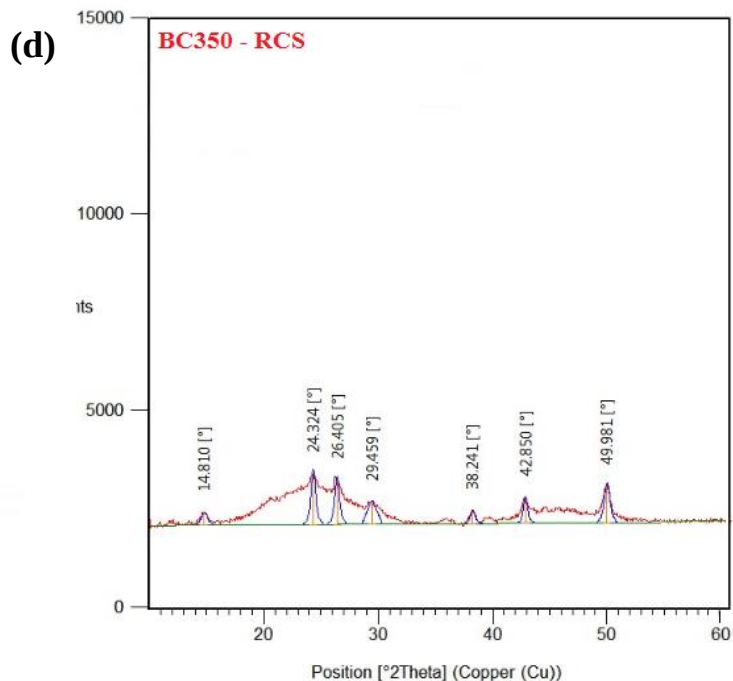
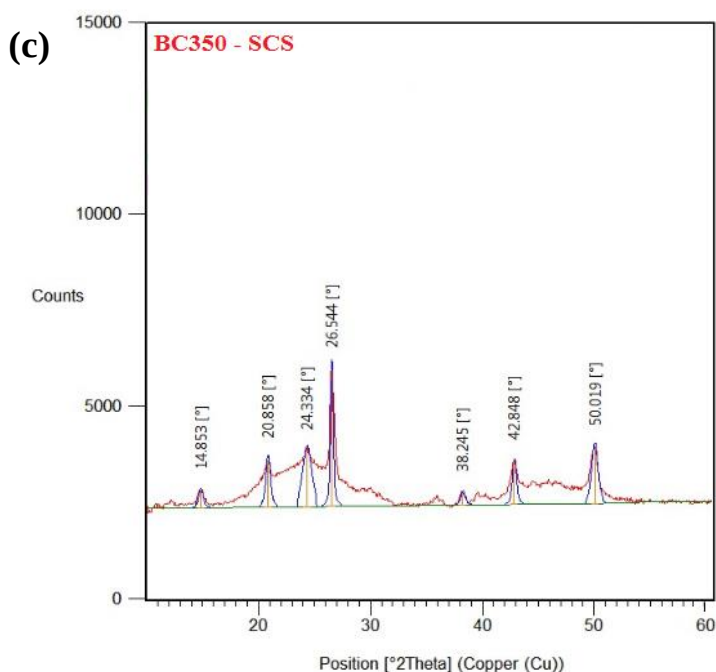


SCS seco

Posição [°2Theta]	Componentes	Fórmula Química
22,188	Óxido de Silício, Celulose	SiO_2 , $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$
26,445	Quartzo, Carbono, Fosfato de Zinco, Fosfato de Alumínio, Nitrato de Potássio, Nitrato de Cálcio	SiO_2 , C, ZnP_2 , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, KNO_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
45,588	Quartzo	SiO_2
49,932	Quartzo, Ferro, Fosfato de Silício	SiO_2 , Fe, SiP

RCS seco

Posição [°2Theta]	Componentes	Fórmula Química
14,788	Óxido de Silício, Carbono	SiO_2 , C
22,206	Óxido de Silício, Celulose	SiO_2 , $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$
26,487	Quartzo, Carbono, Fosfato de Zinco, Fosfato de Alumínio, Nitrato de Potássio, Nitrato de Cálcio	SiO_2 , C, ZnP_2 , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, KNO_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
30,011	Fosfato de Silício, Fosfato de Alumínio	SiP, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$
38,185	Nitrato de Potássio	KNO_2
49,928	Quartzo, Ferro, Fosfato de Silício	SiO_2 , Fe, SiP



BC350 - SCS

Posição [°2Theta]	Componentes	Fórmula Química
14,853	Óxido de Silício, Carbono	SiO ₂ , C
20,858	Quartzo, Nitrato de Cálcio	SiO ₂ , Ca(NO ₃) ₂
24,334	Potássio	K
26,544	Quartzo, Carbono, Fosfato de Zinco, Fosfato de Alumínio, Nitrato de Potássio, Nitrato de Cálcio	SiO ₂ , C, ZnP ₂ , Al(PO ₃) ₃ , KNO ₂ , Ca(NO ₃) ₂
38,245	Nitrato de Potássio	KNO ₂
42,848	Ferro, Potássio, Calcita	Fe, K, CaCO ₃
50,019	Quartzo, Ferro, Fosfato de Silício, Cobre	SiO ₂ , Fe, SiP, Cu

BC350 - RCS

Posição [°2Theta]	Componentes	Fórmula Química
14,810	Óxido de Silício, Carbono	SiO ₂ , C
24,324	Potássio	K
26,405	Quartzo, Carbono, Fosfato de Zinco, Fosfato de Alumínio, Nitrato de Potássio, Nitrato de Cálcio	SiO ₂ , C, ZnP ₂ , Al(PO ₃) ₃ , KNO ₂ , Ca(NO ₃) ₂
29,459	Calcita, Óxido de Manganês	CaCO ₃ , MnO ₂
38,241	Nitrato de Potássio	KNO ₂
42,850	Ferro, Potássio, Calcita	Fe, K, CaCO ₃
49,981	Quartzo, Ferro, Fosfato de Silício, Cobre	SiO ₂ , Fe, SiP, Cu

Fonte: Autoria própria. Legenda: Difrátograma e identificação dos componentes químicos do SCS seco (a), RCS seco (b), BC350 – SCS (c) e BC350 – RCS (d).

5.10. Análise Térmica

Considerando o objetivo inicial proposto nesse trabalho, que é avaliar o potencial bioenergético do RCS, a análise térmica, assim como as próximas análises, foram realizadas somente para o RCS (foco principal desse estudo) e para o seu biocarvão de 350°C (o melhor biocarvão obtido).

Devido ao grande número e a natureza diversa das reações que ocorrem, a conversão térmica de biomassas lignocelulósicas é um processo bastante complexo. A análise termogravimétrica não isotérmica é o método mais simples e o mais utilizado para o estudo das propriedades termodinâmicas e cinéticas de biomassas (DAMARTZIS et al., 2011).

Estudos prévios mostraram que o processo de conversão térmica de biomassas pode ser dividido em quatro etapas principais: perda de água adsorvida e degradação/decomposição de hemicelulose, celulose e lignina (XU; CHEN, 2013). Em qualquer biomassa, esse processo pode ser considerado como sendo a superposição desses três constituintes orgânicos principais. Conhecer o comportamento térmico desses constituintes é um fator importante e essencial para se compreender o processo de conversão termoquímica de biomassas (YANG et al., 2007).

Além da razão de aquecimento, as proporções de hemicelulose, celulose e lignina e a presença de íons inorgânicos podem ocasionar variações nas características e no comportamento térmico entre diferentes tipos de biomassas (CONESA; URUEÑA; DÍEZ, 2014).

Esses constituintes apresentam comportamentos térmicos distintos uns dos outros devido às diferenças inerentes presentes em suas estruturas químicas. A hemicelulose é o componente que se decompõe mais facilmente, devido à sua natureza amorfa. Sua decomposição ocorre na faixa de temperatura entre 220-315 °C, com razão máxima de perda de massa em 268 °C. A celulose, por possuir uma longa estrutura polimérica, apresenta uma estabilidade térmica mais elevada e sua decomposição ocorre na faixa entre 315-400 °C, com razão máxima de perda de massa em 355°C. A lignina é o componente mais difícil de decompor devido à sua estrutura aromática. Sua decomposição ocorre lentamente dentro de uma ampla faixa de temperatura, de 180-900°C, e não apresenta picos característicos de perda de massa (YANG et al., 2007).

Analisar e descrever o comportamento térmico de uma biomassa pode ser um processo difícil devido à sua natureza complexa (JIANG et al., 2014). A complexidade do RCS seco,

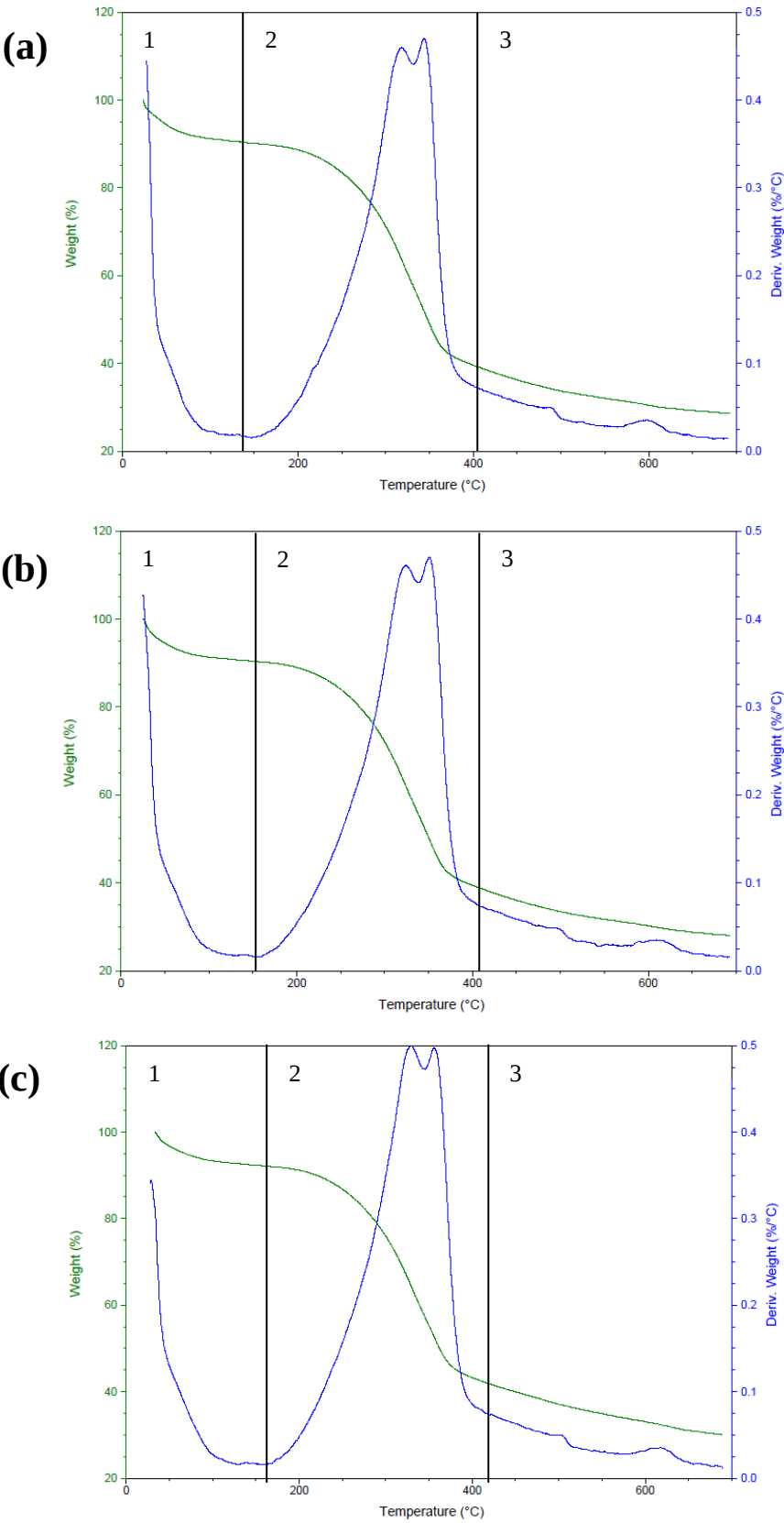
em atmosfera inerte e atmosfera oxidante, pode ser observada através da presença de sequências de reações sobrepostas nas curvas DTG (Figuras 18 e 19). As curvas DTG, além de apresentarem mais claramente as etapas de degradação da biomassa, também revelam a reatividade das regiões de combustão. As alturas dos picos DTG são diretamente proporcionais à reatividade dos reagentes (KOK; ÖZGÜR, 2013).

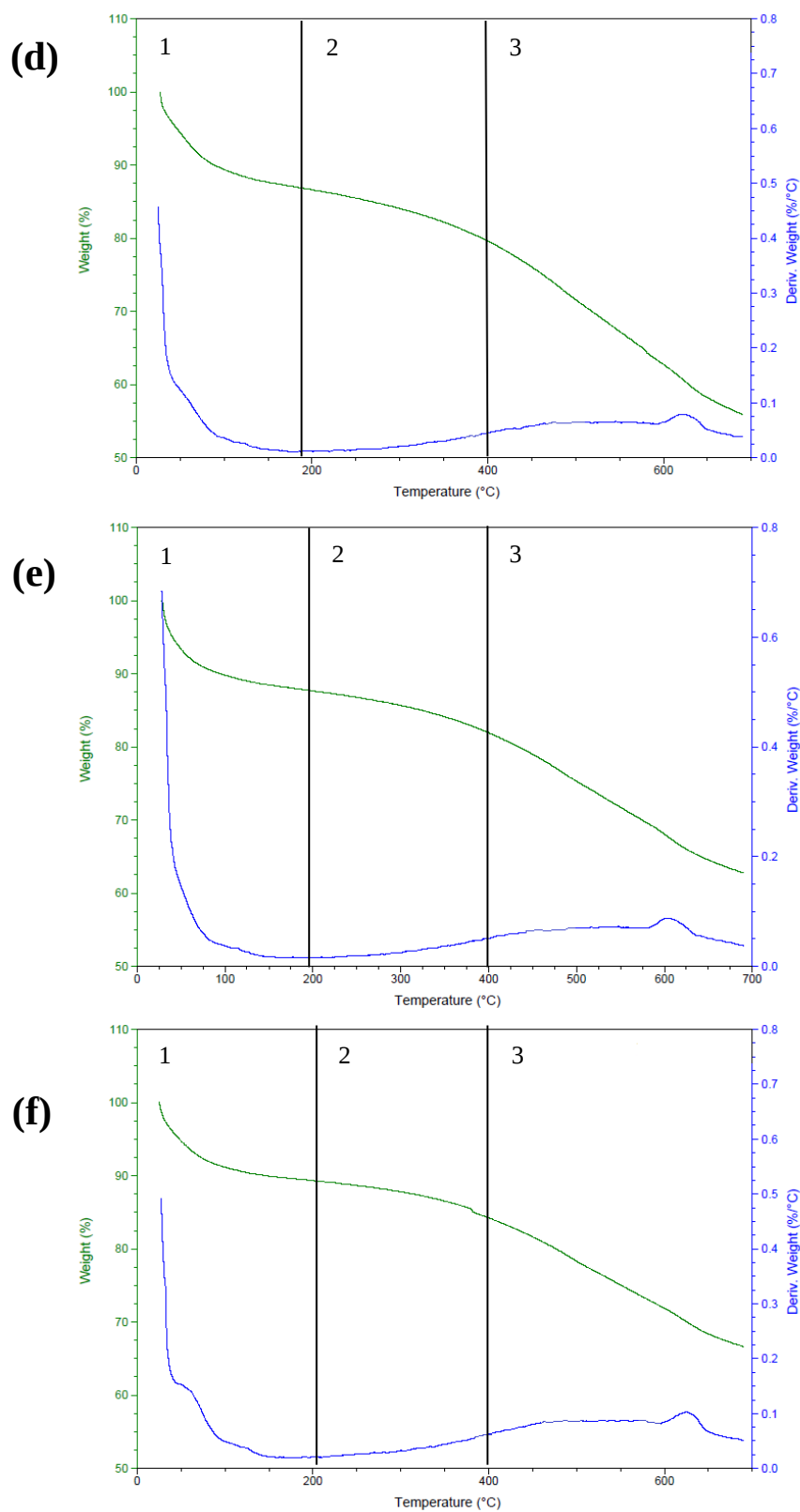
A Figura 18 apresenta as curvas TG e DTG do RCS seco e seu biocarvão BC350 em atmosfera inerte. Durante o processo térmico de decomposição até 700 °C nas razões de aquecimento de 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min foi possível observar que 72,04%, 71,39% e 70,12 % da biomassa foi volatilizada com geração de cinzas de 27,96%, 28,61% e 29,88%, respectivamente. Para o BC350, os resultados obtidos foram 47,86%, 37,37% e 33,33% de biomassa volatilizada com geração de cinzas de 52,14%, 62,63% e 66,70%, respectivamente.

De acordo com Gasparovic et al. (2010), o processo de decomposição térmica de uma biomassa ocorre em três estágios diferentes, os quais estão relacionados com os processos de decomposição da celulose, hemicelulose e lignina: perda de água, pirólise ativa e pirólise passiva. A pirólise ativa, principal região de decomposição, está relacionada a eventos de decomposição da celulose e hemicelulose com picos DTG bem definidos. Já a pirólise passiva está relacionada a eventos com baixas taxas de decomposição. A decomposição da lignina ocorre ao longo de ambos os estágios.

Esses estágios podem ser identificados na pirólise do RCS seco. O seu comportamento térmico em atmosfera inerte apresentou um mesmo padrão independentemente da razão de aquecimento. No estágio 1, na região próxima aos 150°C, ocorreu o processo de perda de água da amostra. O fato de essa perda ter ocorrido acima dos 100°C pode ser devido à tensão superficial nos capilares da biomassa, dificultando a perda de água ligada à estrutura molecular (JIANG et al., 2014). Da mesma forma, as amostras também podem ter sofrido influência da umidade do ambiente, ocasionando perda de água acima dos 100°C.

Figura 18 – Etapas de conversão do resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (seco e biocarvão) em três razões de aquecimento e atmosfera inerte





Fonte: Autoria própria.

Legenda: Etapas de conversão do RCS seco nas razões de aquecimento de 10°C/min (a), 15°C/min (b) e 20°C/min (c) e do BC350 nas razões de aquecimento de 10°C/min (d), 15°C/min (e) e 20°C/min (f).

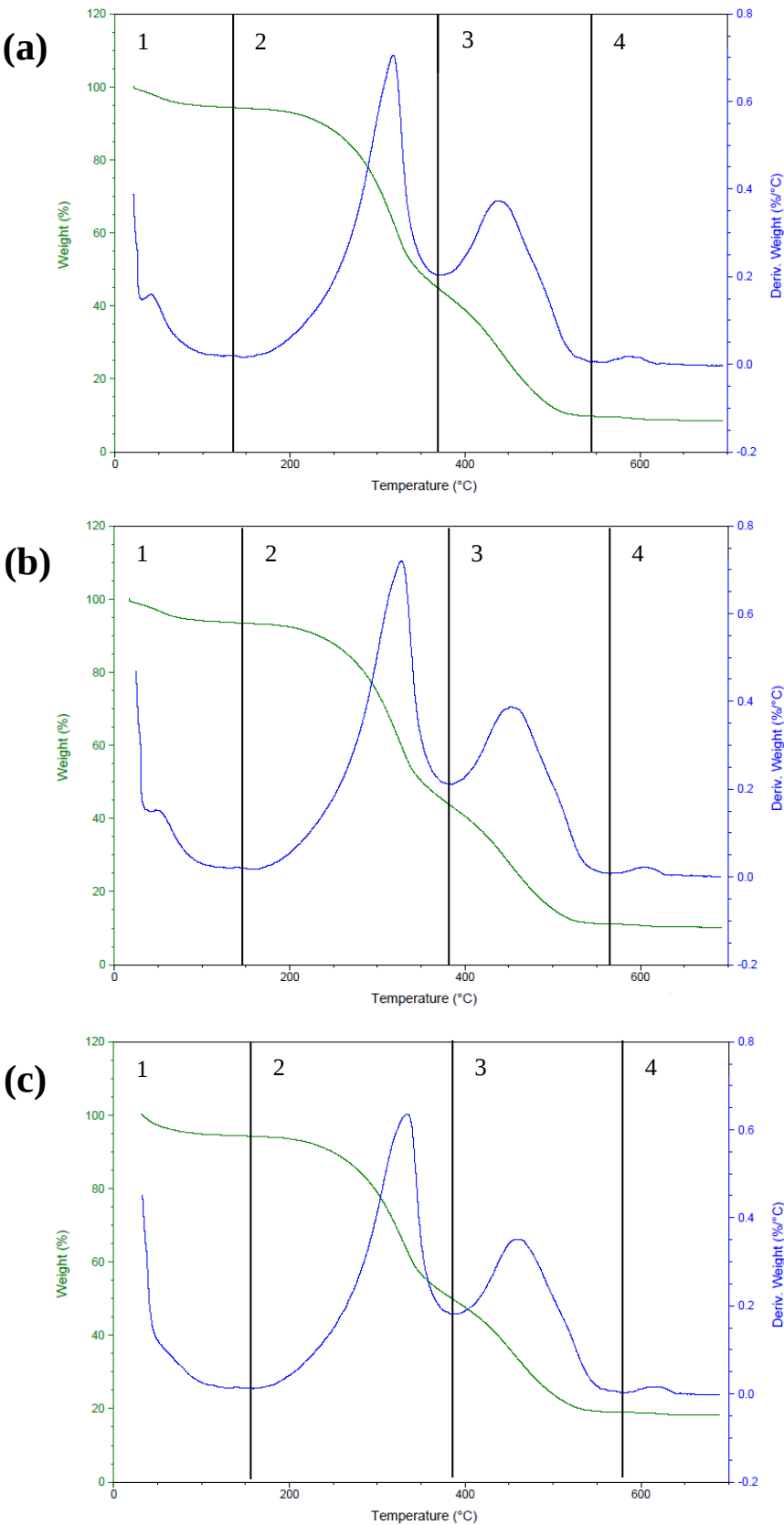
No estágio 2, referente à pirólise ativa, ocorreu a principal região de decomposição. Os eventos de perda de massa mais evidentes (com maiores taxas de perda de massa) ocorreram entre 200°C e 400°C, com dois picos sobrepostos na curva DTG. Esse intervalo de temperatura está de acordo com os intervalos de decomposição da celulose e hemicelulose. Da mesma forma, essa região de temperatura é favorável às reações de despolimerização, assim como pela formação de CO, CO₂ e outros materiais carbonáceos (JIANG et al., 2014). Apesar da ausência de oxigênio no sistema durante a pirólise, a formação de CO₂ continua sendo produzida em quantidades sinificantes devido à presença do oxigênio contido na biomassa (FINNEY et al., 2009).

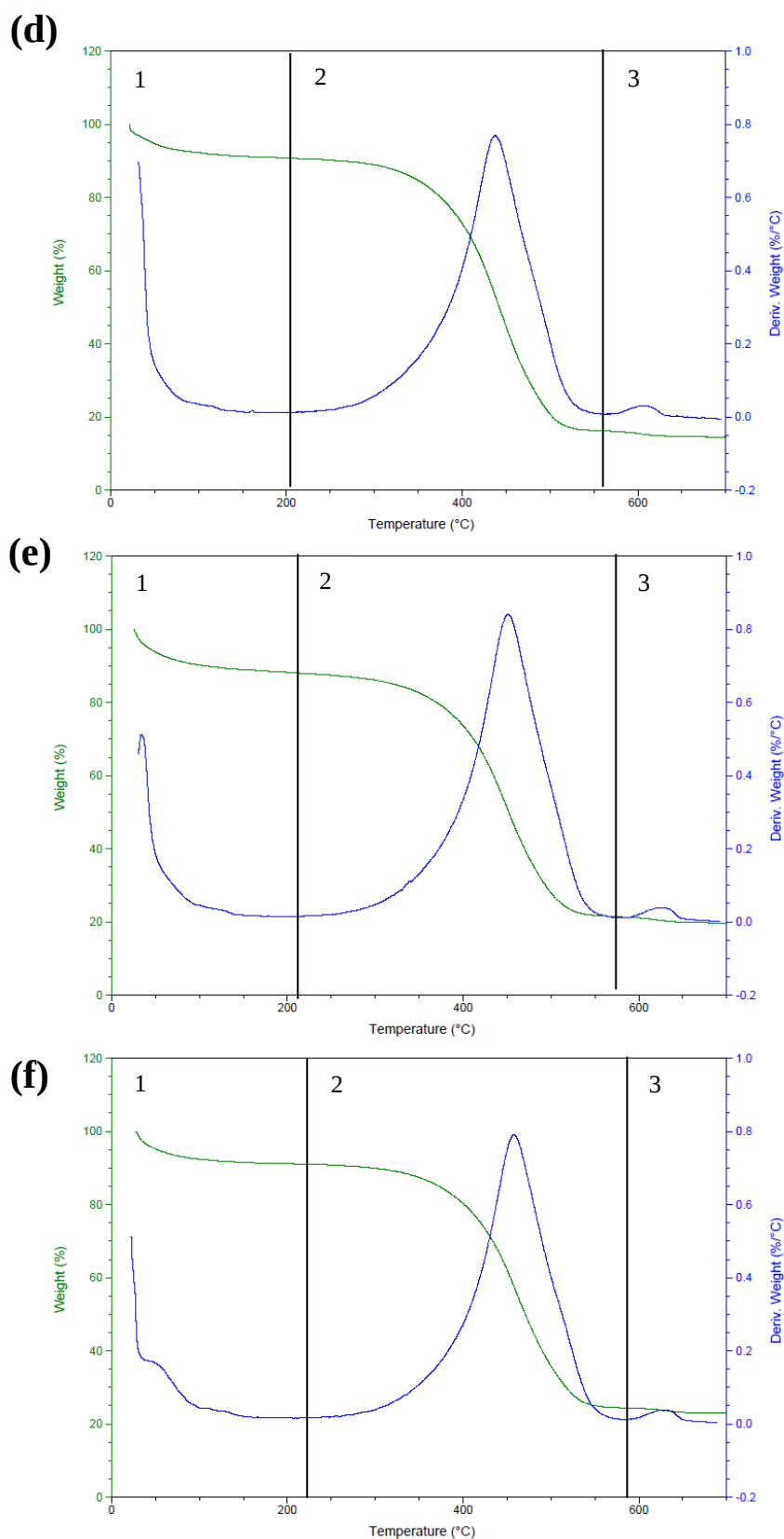
No estágio 3, referente à pirólise passiva, ocorreu a continuação do processo de decomposição da lignina (que se iniciou na pirólise ativa) sem picos evidentes na curva DTG. Apesar disso, na região de 600°C, foi possível observar um leve pico na curva DTG, indicando um processo de perda de massa. De acordo com Ma et al. (2014), a presença desse pico pode estar relacionado com reações de decomposição de carbonatos presentes em resíduos de cultivo de cogumelos, em especial, nos biocarvões.

O fato do BC350 já ter passado pelo processo de pirólise em forno mufla, indica que parte de seus constituintes já foi decomposta termicamente. Em 350°C, praticamente toda a hemicelulose e parte da celulose já foram decompostas. Como consequência desses processos, o BC350 apresentou eventos de decomposição mais lentos em atmosfera inerte, resultando na ausências de picos evidentes na curva DTG. Os processos térmicos que podem ser identificados em todas as rampas de aquecimento são a perda de água da amostra ocorrendo até 150°C e um leve pico de decomposição na região de 600°C, como discutido anteriormente.

A Figura 19 apresenta as curvas TG e DTG do RCS seco e seu biocarvão BC350 em atmosfera oxidante. No caso do RCS seco, durante o processo térmico de degradação até 700 °C nas razões de aquecimento de 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min foi possível observar que 91,52%, 89,81%, 81,69% da biomassa foi volatilizada com geração de cinzas de 8,48%, 10,19% e 18,31%, respectivamente. Para o BC350, os resultados obtidos foram de 85,43%, 80,3% e 77,02% de biomassa volatilizada com geração de cinzas de 14,57%, 19,70% e 22,98%, respectivamente.

Figura 19 – Etapas de conversão do resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (seco e biocarvão) em três razões de aquecimento e atmosfera oxidante





Fonte: Autoria própria.

Legenda: Etapas de conversão do RCS seco nas razões de aquecimento de 10°C/min (a), 15°C/min (b) e 20°C/min (c) e do BC350 nas razões de aquecimento de 10°C/min (d), 15°C/min (e) e 20°C/min (f).

Em atmosfera oxidante as etapas de degradação térmica também puderam ser interpretadas levando-se em consideração os comportamentos térmicos da celulose, hemicelulose e lignina. Para o RCS seco foram identificadas 4 estágios durante o processo de combustão. O primeiro está relacionado com a perda de umidade da amostra e ocorreu numa faixa de temperatura até aproximadamente 150 °C, caracterizando um processo endotérmico.

Os segundo e terceiro estágios correspondem às duas principais regiões de conversão, como pôde ser observado pelos dois picos exotérmicos evidentes em todas as curvas DTG o RCS seco. O primeiro pico ocorreu na faixa entre 180 a 380 °C e o segundo pico ocorreu na faixa entre 380 a 570 °C. No geral, nessas faixas de temperatura, as reações tem início com a combustão de materiais voláteis e desvolatilização e, em sequência, a combustão de estruturas mais complexas e termicamente estáveis, além da formação de biochar (KOK; ÖZGÜR, 2013). A diferença nas alturas dos dois picos reflete a existência de estruturas com diferentes reatividades (VAMVUKA; TSAMOURGELI; GALETAKIS, 2014).

Como discutido anteriormente, a faixa de temperatura entre 180 a 570 °C, correspondente aos segundo e terceiro estágios, está relacionada com os processos de degradação da hemicelulose, celulose e lignina. Na região do primeiro pico, segundo estágio, ocorre a degradação total da hemicelulose e parcial da celulose. Já na região do segundo pico, terceiro estágio, a degradação da celulose é encerrada.

A lignina, devido suas características recalcitrantes, vai sendo degradada lentamente ao longo dessa ampla faixa de temperatura, podendo continuar até temperaturas acima de 570 °C. Acima dessa temperatura, além da degradação da lignina remanescente, ocorre a combustão de material volátil residual e biocarvão (VAMVUKA; TSAMOURGELI; GALETAKIS, 2014). Assim como ocorreu em atmosfera inerte, um leve pico em 600°C na curva DTG pode ser observado.

No caso do BC350, pode-se observar que seu comportamento de combustão apresentou 3 principais estágios com somente um pico evidente na curva DTG. Semelhante ao RCS seco, o primeiro estágio está relacionado com a perda de água da amostra, ocorrendo até aproximadamente 200 °C nas três razões de aquecimento.

Já no estágio 2, correspondente à faixa de temperatura entre 225 a 570 °C, é onde está localizado o único pico da DTG, com taxa máxima de degradação por volta de 450 °C. A presença de um único pico na curva DTG pode ser explicada pelo fato de que o BC350 já passou pelo processo de pirólise em forno mufla. Como foi pirolisado em 350 °C foi possível afirmar que ocorreu a decomposição total de hemicelulose e que o pico DTG encontrado está

relacionado com a decomposição da celulose que ainda resta na amostra, assim como da lignina.

Independente da atmosfera utilizada observou-se uma correlação positiva entre a quantidade de cinzas com a razão de aquecimento, de forma que, quanto maior a razão, maior foi a quantidade obtida de cinzas (XU; CHEN, 2013; MAIA; DE MORAIS, 2016). Quanto maior a razão de aquecimento, menor é o tempo que a biomassa ficou exposta a uma determinada temperatura e mais rápido foi o processo de conversão, resultando numa menor quantidade de amostra degradada/decomposta e, portanto, com mais cinzas.

No mesmo contexto, também foi possível observar que o BC350 apresentou uma quantidade maior de cinzas em relação ao RCS seco. Novamente, isso pode ser explicado pelo fato de que o BC350 já passou pelo processo de pirólise anteriormente, tendo parte de seus constituintes decompostos e resultando numa quantidade maior de cinzas. O elevado teor de cinzas no RCS seco em atmosfera inerte, portanto, em processo de pirólise, pode ser explicado pela formação de biocarvão.

Em atmosferas inerte e oxidante, as diferentes razões de aquecimento influenciaram nas faixas de temperatura do processo de combustão/pirólise. O aumento da razão de aquecimento causou um aparente *delay* nos processos de conversão das amostras em direção às temperaturas maiores devido ao aumento do gradiente térmico (DAMARTZIS et al., 2011; MAIA; DE MORAIS, 2016).

5.11. Temperaturas de Queima e Ignição

As temperaturas de ignição (T_i) e queima (T_b) foram determinadas para o RCS seco e seu biocarvão BC350 durante o processo de combustão (atmosfera oxidante).

Os parâmetros característicos de combustão obtidos através de análises térmicas pode ser uma importante referência para comparar a reatividade e a combustibilidade de diferentes biomassas (VAROL et al., 2010). Através de análises térmicas é possível obter as temperaturas de ignição, de pico e queima, além de outros parâmetros como temperatura máxima de reatividade e o tempo total de combustão. Essas temperaturas são parâmetros importantes de biomassas sólidas para sua aplicação na indústria (LU; CHEN, 2015), pois influenciam na quantidade de ar necessária e nos perfis de temperatura nas câmaras de combustão, nas emissões de gases de combustão, no tempo de queima e eficiência do processo de combustão (VAMVUKA; SFAKIOTAKIS, 2011).

As Tabelas 13 e 14 apresentam os parâmetros característicos de combustão do RCS seco e seu biocarvão BC350. Toda combustão é um processo complexo, pois é influenciado pelas propriedades físico-químicas da amostra analisada. As temperaturas de ignição para o RCS seco ocorreram dentro do intervalo encontrado para diferentes biomassas em razões de aquecimento variando entre 10°C/min a 30°C/min. Em atmosfera oxidante e através do mesmo método, o intervalo encontrado para diferentes biomassas foi de 180°C a 458°C. No caso da temperatura de queima, os resultados encontrados também ocorreram dentro dos intervalos encontrados para bambu (456°C a 512°C) e bagaço de cana-de-açúcar (462°C a 512°C) em razões de aquecimento variando entre 5°C/min a 40°C/min (LU; CHEN, 2015).

Tabela 13 – Temperatura e tempo de ignição (T_i e t_i) e queima (T_b e t_b) do resíduo de cultivo do shiitake (RCS) (seco e biocarvão) em três razões de aquecimento e em atmosfera oxidante

	Razão de Aquecimento (°C/min)		
	10	15	20
	Atmosfera Oxidante		
	T_i (°C) – t_i (min)		
Seco	268,26 – 25,1	274,49 – 17,09	278,41 – 12,77
BC350	385,36 – 35,72	399,42 – 24,91	409,47 – 19,71
	T_b (°C) – t_b (min)		
Seco	463,54 – 44,61	468,28 – 29,83	490,45 – 23,52
BC350	479,25 – 45,14	493,62 – 31,23	498,69 – 24,17

Fonte: Autoria própria.

Foi possível observar, tanto para o RCS seco quanto para o BC350, uma tendência de aumento nas temperaturas de ignição, pico e queima a medida que se aumentou a razão de aquecimento. Como discutido nas análises termogravimétricas, esse fenômeno ocorre devido a um atraso no processo térmico em razões de aquecimento maiores, de forma que a biomassa alcança uma determinada temperatura num tempo menor. Assim, as temperaturas de ignição, pico e queima são deslocadas para temperaturas maiores (VAMVUKA; SFAKIOTAKIS, 2011). Da mesma forma, as intensidades nas taxas máximas de reação observadas nos picos DTG também são sensíveis ao aumento nas razões de aquecimento. Quanto maior a razão de aquecimento, maior foi a intensidade máxima obtida.

Tabela 14 – Temperatura (T) e intensidade (I) do pico da curva DTG* do resíduo de cultivo do shiitake (RCS) (seco e biocarvão) em três rampas de aquecimento e em atmosfera oxidante

	Razão de Aquecimento (°C/min)		
	10	15	20
	Atmosfera Oxidante		
	T (°C) – I (%/min)		
Seco	318,04 – 7,34	328,25 – 11,35	335,06 – 14,23
BC350	436,02 – 7,79	446,79 – 12,66	455,3 – 15,94

Fonte: Autoria própria.

(*) Pico na curva DTG onde ocorre a taxa máxima de conversão

Observou-se que as temperaturas de ignição e queima do RCS seco foram menores em comparação com o BC350, como observado por outros estudos (VAMVUKA; TSAMOURGELI; GALETAKIS, 2014; LIU et al., 2015). A quantidade de materiais voláteis de uma biomassa influencia e desempenha um importante papel durante o processo de combustão (VAMVUKA; SFAKIOTAKIS, 2011; CORDEIRO; EL-AOUAR; DE ARAÚJO, 2013). A combustão de materiais voláteis corresponde a cerca de 80-90% do processo de combustão e se inicia a temperaturas menores, por volta de 250°C, e rapidamente alcança a taxa máxima de reação durante o processo de combustão (VAROL et al., 2010; LIU et al., 2012).

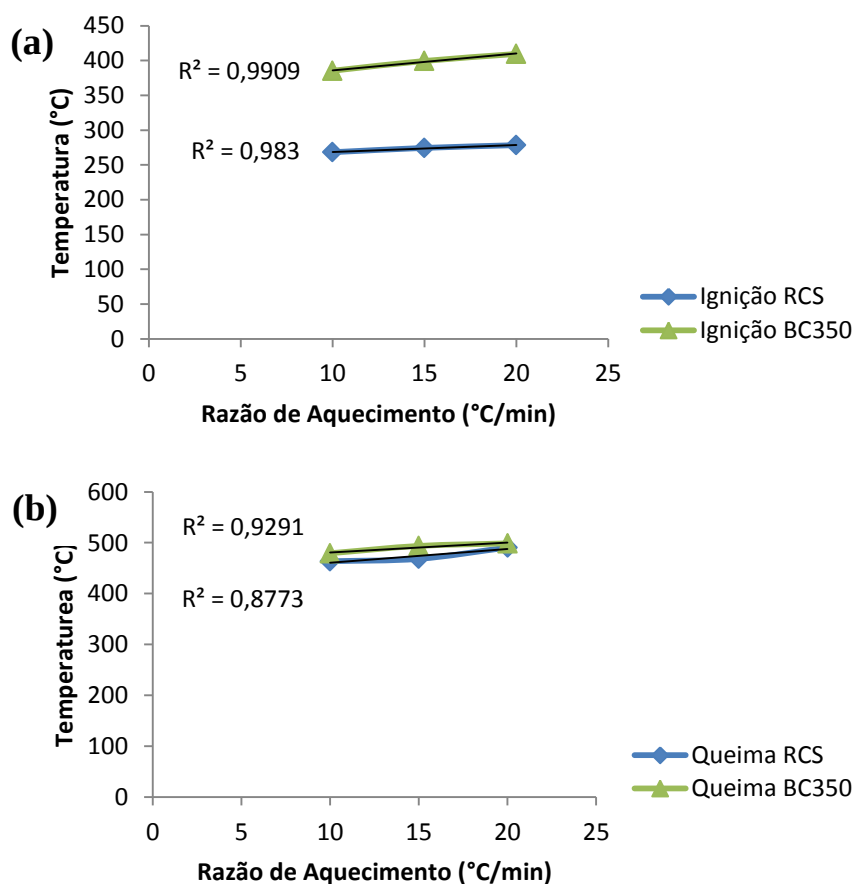
Quando uma biomassa entra em ignição, o processo inicia-se com a combustão dos materiais voláteis, pois são os componentes mais reativos, sendo degradados em temperaturas mais baixas (LU; CHEN, 2015). Dessa forma, a maior quantidade de materiais voláteis presente no RCS seco, em comparação com o BC350, explica as temperaturas de ignição mais baixas obtidas e permite afirmar que o RCS seco possui maior reatividade. Da mesma forma, RCS seco também obteve temperaturas de queima mais baixas do que BC350. Este parâmetro também é muito importante durante o processo de combustão, pois quanto maior for essa temperatura, maior será o tempo de residência, ou seja, maiores temperaturas são necessárias para se completar o processo (LIU et al., 2012).

No geral, biomassas apresentam poderes caloríficos mais baixos e maiores teores de oxigênio quando comparadas com biocarvões. Maiores teores de oxigênio podem aumentar a taxa de desvolatilização e oxidação da biomassa (VAMVUKA; SFAKIOTAKIS, 2011), enquanto que poderes caloríficos menores influenciam em uma queima mais rápida e de

menor tempo de residência em câmaras de combustão (CORDEIRO; EL-AOUAR; DE ARAÚJO, 2013).

Apesar de uma biomassa com altos teores de materiais voláteis entrar em ignição mais facilmente, seu processo de combustão tende a ocorrer em velocidades maiores, o que significa que ele se queima mais rapidamente. Esse fato pode representar um obstáculo na geração de energia (MARTINS et al., 2007). Como discutido anteriormente, o teor de carbono fixo é o fator que está mais diretamente relacionado com o potencial energético de uma biomassa ou biocarvão, já que está envolvido com a liberação de energia (KOK; ÖZGÜR, 2013). Quanto maior o teor de carbono fixo, mais lentamente ocorre o processo de combustão, devido ao maior tempo de residência, permitindo uma manutenção de seu desempenho em altas temperaturas. O calor produzido durante o processo pode ser utilizado adequadamente (LIÑÁN-MONTES et al., 2014).

Figura 20 – Perfis, linhas de regressão e coeficientes de relação das temperaturas de ignição e queima do resíduo de cultivo do shiitake (RCS) (seco e biocarvão) em atmosfera oxidante



Fonte: autoria própria. Legenda: Dados de ignição (a) e queima (b) do RCS e BC350 em atmosfera oxidante.

As diferenças encontradas entre RCS seco e BC350 também foram observadas nas curvas DTG. Devido à alta reatividade e quantidade de materiais voláteis em biomassas, seu processo de combustão é completado num período menor de tempo e em uma faixa estreita de temperatura, de forma que geralmente apresentam dois picos principais nas curvas DTG (LIU et al., 2012). De forma contrária, os biocarvões tendem a apresentar somente um pico principal nas curvas DTG devido à diminuição de materiais voláteis e um aumento no teor de carbono fixo (VAROL et al., 2010). Essas tendências podem ser observadas na Figura 21.

A Figura 20 apresenta os perfis, linhas de regressão e coeficientes de determinação para as temperaturas de ignição e queima do RCS seco e BC350 para as três razões de aquecimento. É possível observar uma forte relação linear entre as temperaturas de ignição e queima com as razões de aquecimento, com valores de R^2 acima de 0.88. A forte relação linear indica que o método utilizado para determinar os parâmetros de combustão, o método de intersecção, foi apropriado.

5.12. Estudo Cinético

O estudo cinético foi realizado para o RCS seco e seu biocarvão BC350 somente em atmosfera oxidante. Em atmosfera inerte, o método utilizado nesse estudo (método de Kissinger) não se adequou ao comportamento térmico do RCS seco impossibilitando a determinação da energia de ativação aparente e, conseqüentemente, do fator pré-exponencial. O BC350, como já foi discutido anteriormente em análise termogravimétrica, não apresentou picos evidentes de decomposição na curva DTG (e nem DTA) impossibilitando também os cálculos.

5.12.1. Energia de Ativação Aparente e Fator Pré-Exponencial

A cinética da decomposição térmica da biomassa pode ser facilmente obtida através de dados termogravimétricos isotérmicos e não isotérmicos. Dentre os principais parâmetros cinéticos obtidos através de análises termogravimétricas estão a energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial. O estudo cinético é essencial para a eficiência dos processos termoquímicos para a conversão da biomassa (TURMANOVA et al., 2008; MAIA; DE MORAIS, 2016).

Os resultados das análises termogravimétricas obtidos nesse estudo foram utilizados para calcular os parâmetros cinéticos do RCS seco e seu biocarvão BC350. A energia de ativação aparente foi calculada através do método não isotérmico e não isoconversional de Kissinger para três razões de aquecimento. Foi considerada a temperatura de pico das curvas DTG e DTA na qual ocorre a taxa máxima de reação da/dt . A energia de ativação aparente foi calculada através da inclinação da reta obtida através do gráfico $\ln(\beta/T_m^2)$ versus $1/T_m$.

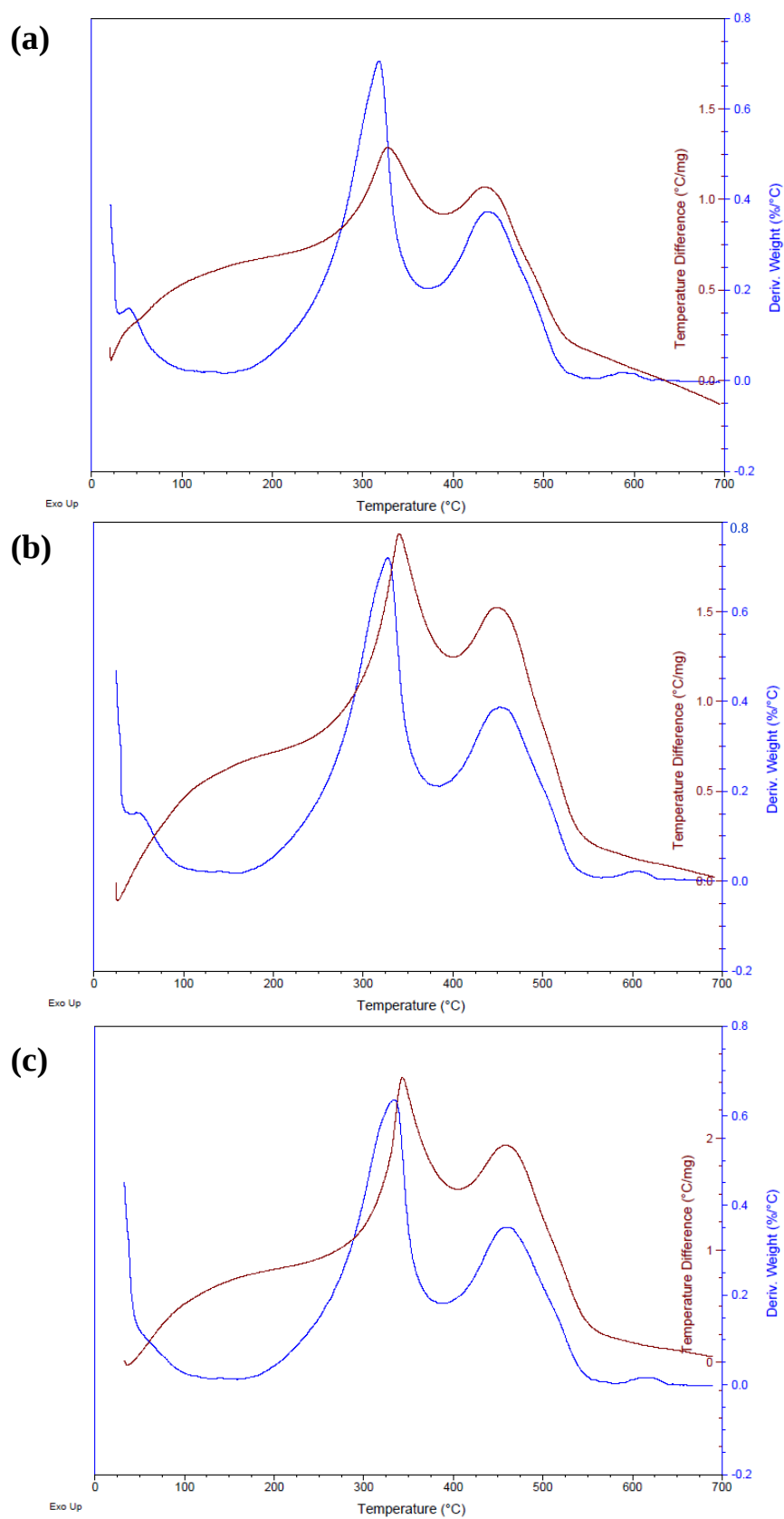
Considerando que nos processos termogravimétricos ocorrem perdas de massa ao longo do tempo e transferências de calor simultaneamente, o efeito termogravimétrico (em curvas TG/DTG) pode ser mensurado antes mesmo dos efeitos de diferenças de temperaturas entre a amostra e a referência (em curvas DTA). Dessa forma, nesse trabalho, a energia de ativação aparente foi calculada para as temperaturas de pico T_m presentes nas curvas DTA e DTG (Figura 23) (CASTELLÓ; DWECK; ARANDA, 2011).

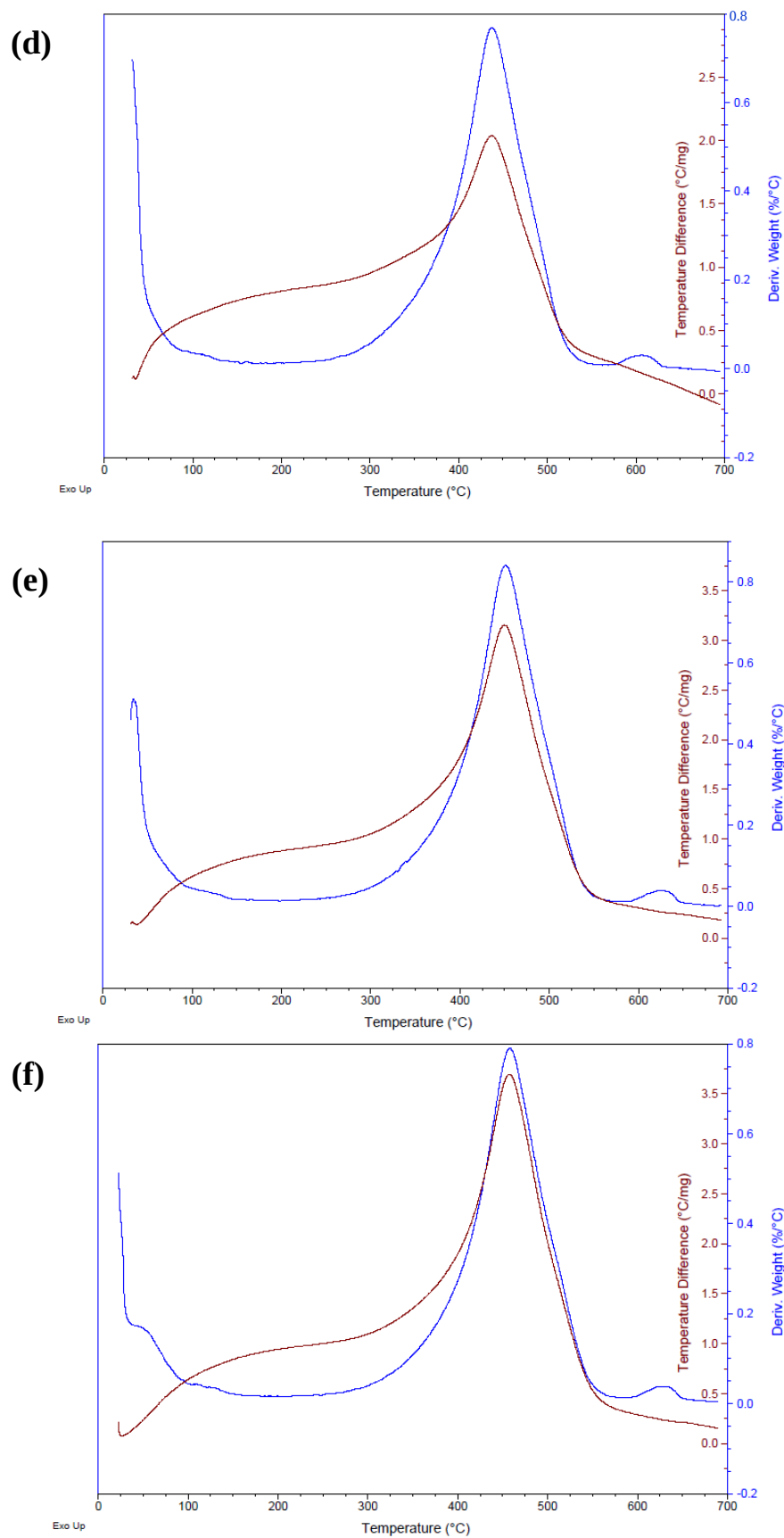
Como abordado anteriormente, e como pôde ser observado na Figura 21, as curvas DTA e DTG apresentaram dois picos para a amostras referente à RCS seco e um pico para as amostras referentes ao BC 350 proveniente do RCS. Para as amostras do RCS, foi possível observar a presença de um *delay* entre as curvas DTA e DTG, o que não ocorreu com biocarvão. Considerando que o único pico da DTA e DTG do biocarvão pode estar relacionado com a presença de celulose (e ausência da hemicelulose – degradada através do processo de pirólise), pode-se inferir que o biocarvão possui uma biomassa menos estruturada em relação à amostra seca, de forma que a difusão de calor e sua detecção pelo analisador térmico seja mais rápida, evitando a presença do *delay*.

Os resultados de energia de ativação aparente obtidos para o RCS seco e BC350 nas curvas DTA e DTG são apresentados na Tabela 15. Através dos coeficientes angulares obtidos (Figura 22) e a constante universal dos gases (8,31 kJ/mol) calculou-se a energia de ativação aparente. No caso do RCS seco, as energias de ativação obtidas foram de 110,3 e 112,8 kJ/mol para as curvas DTA e DTG, respectivamente. Para o BC350, os valores foram de 136 e 137,6 kJ/mol para as curvas DTA e DTG, respectivamente. Os coeficientes de determinação obtidos, 0,98 e 0,99, indicaram uma forte correlação entre os dados e o método utilizado.

A energia de ativação é um obstáculo que deve ser superado antes da ocorrência de qualquer reação química e, quanto maior esse valor, maior será a dificuldade e o tempo para que a reação ocorra. Esse parâmetro está diretamente relacionado com a reatividade de uma biomassa (YORULMAZ; ATIMTAY, 2009; XU; CHEN, 2013; CEYLAN; TOPÇU, 2014).

Figura 21 – Curvas DTG e DTA do resíduo (RCS) de cultivo do shiitake (seco e biocarvão) em três rampas de aquecimento e atmosfera oxidante





Fonte: Autoria própria.

Legenda: Curvas DTG e DTA do RCS seco nas razões de aquecimento de 10°C/min (a), 15°C/min (b) e 20°C/min (c) e do BC350 nas razões de aquecimento de 10°C/min (d), 15°C/min (e) e 20°C/min (f).

Tabela 15 – Energia de ativação aparente (E_a) e fator pré-exponencial (A) do resíduo de cultivo do shiitake (RCS) (seco e biocarvão) obtidos através dos picos das curvas DTA e DTG pelo método de Kissinger em atmosfera oxidante

	DTA		DTG	
	Atmosfera Oxidante			
	E _a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	E _a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
Seco	110,3	4,5.10 ⁸	112,8	1,2.10 ⁹
BC350	136	9,8.10 ⁸	137,6	1,3.10 ⁹

Fonte: Autoria própria.

Os valores de energia de ativação aparente obtidos para o RCS seco são menores em relação aos valores obtidos para o BC350, assim como os resultados obtidos para as curvas DTG são mais elevados do que para as curvas DTA (SANTOS et al., 2015). Dessa forma, pode-se afirmar que o RCS seco possui menor estabilidade térmica, portanto, é mais reativo em relação ao BC350, enquanto este último possui maior resistência à oxidação (DWECK; ADERNE; SHANEFIELD, 2001).

Também foi possível observar uma relação paralela entre energia de ativação aparente e temperatura de ignição, de forma que, o aumento na energia de ativação foi acompanhado pelo aumento na temperatura de ignição. Essa tendência também foi observada por Kok and Ozgur (2013). Uma temperatura de ignição elevada indica que mais energia deve ser fornecida para que uma reação ocorra e, dessa forma, acaba refletindo no aumento da energia de ativação.

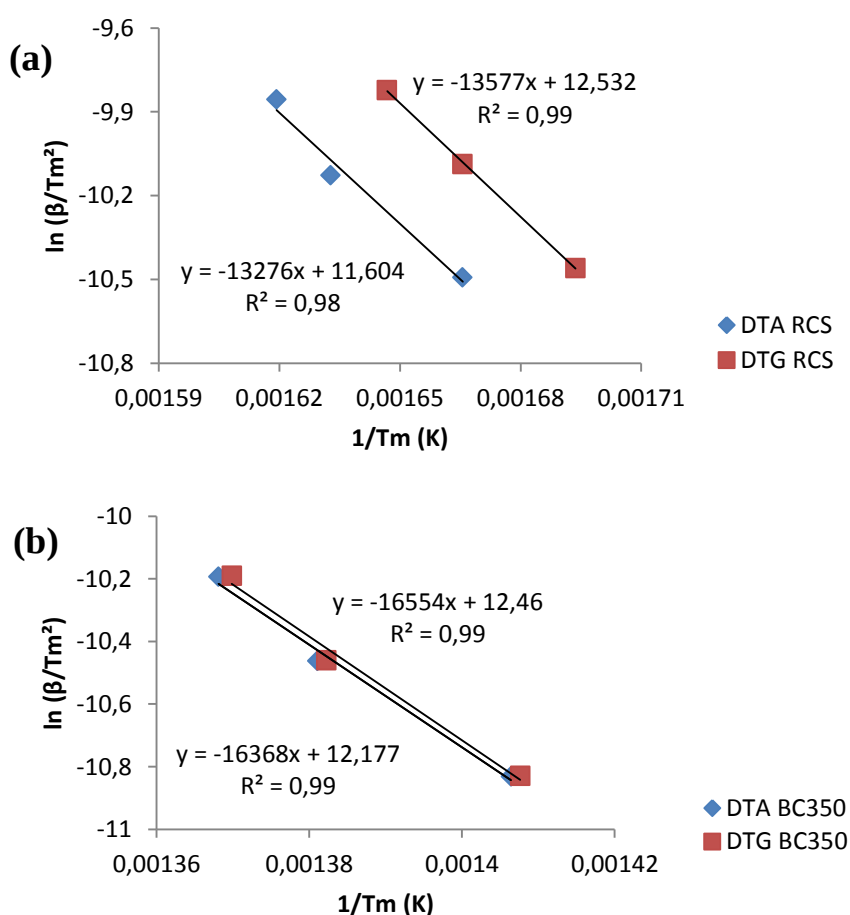
Os resultados obtidos para a energia de ativação aparente estão diretamente relacionados com as características químicas de cada amostra, assim como com o tipo de método utilizado (JIANG; NOWAKOWSKI; BRIDGWATER, 2010; LIU et al., 2012).

Munir et al. (2009) apresentaram valores de energia de ativação para diferentes biomassas variando entre 74 e 127 kJ mol⁻¹ durante a combustão. Santos et al. (2015), através do método de Kissinger e em atmosfera oxidante, obtiveram energias de ativação para cascas de laranja no intervalo entre 120 e 179 kJ mol⁻¹, para curvas DTA, e entre 130 e 229 kJ mol⁻¹, para curvas DTG.

No caso de amostras derivadas de madeiras, esse intervalo pode variar entre 96 e 147 kJ/mol (YORULMAZ; ATIMTAY, 2009). Considerando que o RCS seco, além de ser uma

biomassa, possui em sua composição serragem de eucalipto, seus valores de energia de ativação aparente encontrados estão dentro desses intervalos, porém, mais próximas do valor mínimo encontrado para derivados de madeira. Isso deve ocorrer porque o RCS seco já passou pelo processo de decomposição de compostos lignocelulósicos através do cultivo do *shiitake*.

Figura 22 – Método de Kissinger aplicado ao processo térmico do resíduo de cultivo do shiitake (RCS) (seco e biocarvão) através dos picos das curvas DTA e DTG em atmosfera oxidante



Fonte: autoria própria.

Legenda: Kissinger aplicado para RCS (a) e BC350 (b) através dos picos das curvas DTA e DTG em atmosfera oxidante.

O BC350 apresentou energias de ativação superiores em relação ao RCS seco e algumas de suas características podem explicar isso. Ao comparar os parâmetros obtidos na análise imediata para RCS seco e BC350, foi possível observar que existem diferenças nos

teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo. Os materiais voláteis são componentes bastante reativos e fáceis de degradar a baixas temperaturas quando comparados com as cinzas e carbono fixo, que são componentes mais estáveis termicamente. Por possuir menor quantidade de materiais voláteis e maiores quantidades de cinzas e carbono fixo, torna-se necessário durante o processo de conversão do BC350 um fornecimento maior de energia para degradar a maior quantidade de compostos mais estáveis.

A presença de elementos orgânicos (cinzas) afeta diretamente a energia de ativação aparente por agir como uma barreira para a difusão de calor e liberação dos materiais voláteis degradados durante o processo de combustão (XU; CHEN, 2013). Finney et al. (2009) apresentaram os principais minerais e suas quantidades que podem ser encontrados em amostras de resíduos de cultivo de cogumelos. Dentre os principais, estão cálcio, potássio, fósforo, magnésio, sódio, sílica e ferro, com concentrações que podem variar entre 1240 a 40900 mg/kg.

A Tabela 15 apresenta os fatores pré-exponenciais obtidos para RCS seco e BC350. Os valores encontrados são da ordem de 10^8 , para as curvas DTA e da ordem 10^9 , para curvas DTG. As grandezas obtidas indicaram a complexidade presente no substrato e nas reações de conversão (MAIA; DE MORAIS, 2016). O fator pré-exponencial é um parâmetro que está relacionado com a estrutura do material e a frequência de colisões entre as moléculas presentes no complexo ativado nas reações de conversão (JIANG; NOWAKOWSKI; BRIDGWATER, 2010), além de ser dependente da massa e do raio das partículas presentes na amostra (KOGA, 1994).

Em relação aos fatores pré-exponenciais para reações de fase sólida, espera-se que eles apresentem uma ampla gama de valores, entre seis ou sete ordens de magnitude, mesmo após o efeito da área de superfície ser corrigido. No caso de reações de primeira ordem, os fatores podem variar entre 10^5 a 10^{18} . Fatores pré-exponenciais menores podem indicar uma reação de superfície, porém, caso as reações não sejam dependentes de superfície, podem indicar um complexo ativado mais ordenado, ou “tight”, que envolve a formação de novas ligações e aumento na frequência vibracional. Fatores maiores podem indicar um complexo ativado composto por longas ligações ou “loose”, de forma que a frequência vibracional pode diminuir (CORDES, 1968; ATANASSOV; GENIEVA; VLAEV, 2010; GEORGIEVA; ZVEZDOVA; VLAEV, 2012).

6. CONCLUSÃO

Por meio de análises físicas, químicas e térmicas, o presente trabalho objetivou a investigação do potencial bioenergético do resíduo de cultivo do shiitake (RCS) seco e mediante a sua conversão termoquímica pelo processo de pirólise. Conjuntamente, o substrato de cultivo de shiitake (SCS) foi caracterizado e comparado com o RCS a fim de se avaliar as modificações ocorridas devido à ação do fungo durante o seu desenvolvimento.

A elevada umidade presente no SCS e RCS *in natura*, devido aos procedimentos utilizados durante a produção e cultivo do fungo, mostrou-se um obstáculo importante em relação ao potencial bioenergético, já que o excesso de água pode reduzir o poder calorífico dessas amostras.

O rendimento gravimétrico foi maior para os BC350 provenientes do SCS e RCS devido ao processo de pirólise, já que o aumento da temperatura acarreta no aumento de materiais volatilizados. O maior fator de rendimento gravimétrico para esses biocarvões indicaram que a temperatura de pirólise adequada foi a de 350°C. Por meio de outras análises, foi possível confirmar a maior potencialidade bioenergética dos BC350, já que eles apresentaram as menores quantidades de cinzas e maiores quantidades de materiais voláteis, carbono fixo e poder calorífico em relação aos outros biocarvões. Ao mesmo tempo, apresentaram maiores teores de carbono e menores teores de hidrogênio.

Por ser um fungo de podridão branca, o resultado da sua ação sobre os componentes lignocelulósicos pôde ser observado através da quantificação de holocelulose e lignina presentes do SCS e RCS secos. O processo de decomposição desses componentes pelo fungo resultou em teores de holocelulose e lignina menores para o RCS seco, assim como em um aumento no teor de extrativos.

As imagens de MEV revelaram amostras secas de SCS e RCS bem diferentes uma da outra, com características relacionadas à ação do fungo. O aumento de porosidade dos biocarvões ocorreu devido ao aumento de temperatura durante a pirólise, assim como revelou estruturas cristalinas ricas em oxigênio e silício. A análise de DRX revelou a presença de diferentes compostos e confirmou a presença de óxido de silício em todas as amostras, validando os resultados encontrados em MEV. Devido ao processo de pirólise, o grau de cristalinidade dos biocarvões foi mais elevado em relação às amostras secas. Por meio do FTIR, uma grande variedade de grupos funcionais foi identificada, refletindo a complexidade da composição química de biomassas lignocelulósicas.

A análise termogravimétrica realizada com o RCS em atmosferas oxidativa e inerte apresentou na curva DTG indicando diferentes etapas de conversão, as quais estão relacionadas com a perda de água e com a degradação/decomposição da hemicelulose, celulose e lignina. No caso do BC350, devido à sua decomposição parcial durante o processo de pirólise, a curva DTG apresentou somente um único pico em atmosfera oxidativa.

O aumento da razão de aquecimento ocasionou num aumento no teor de cinzas, assim como num deslocamento das temperaturas de ignição, queima e pico (da curva DTG) em direção à temperaturas maiores, devido ao delay do processo de conversão térmica. As temperaturas de ignição e queima foram mais elevadas para o BC350 em relação ao RCS, refletindo a influência dos teores de materiais voláteis, cinzas e PCS nesses parâmetros.

Através do método não isotérmico de Kissinger foram determinadas as energias de ativação para RCS (110,3 kJ/mol) e BC350 (136 kJ/mol) a partir dos picos de curvas DTA. Os valores obtidos a partir de curvas DTG foram mais elevados. As energias de ativação obtidas indicaram diferenças nas reatividades das amostras analisadas e, portanto, nas características químicas de cada uma delas. Os coeficientes de determinação obtidos indicaram uma forte correlação entre os dados e a apropriação do método não isotérmico e não isoconversional de Kissinger para determinação da energia de ativação aparente. Os fatores pré-exponenciais encontrados foram da ordem de 10^8 , para as curvas DTA e da ordem 10^9 , para curvas DTG indicando a complexidade presente no substrato e nas reações de conversão.

A partir dos resultados obtidos por meio das análises físicas, químicas e térmicas, foi possível avaliar o potencial bioenergético do RCS, alcançando, assim o objetivo traçado inicialmente. Além das vantagens de ser de origem lignocelulósica, discutidas ao longo desse trabalho, o RCS apresentou características que permitiram concluir que esse resíduo possui um grande valor para ser utilizado como um potencial recurso para a geração de bioenergia. Potencial que pode ser melhorado através do processo de pirólise a 350°C. Esse estudo permitiu concluir que o RCS não precisa ser mais visto como um simples resíduo a ser desperdiçado, mas sim, como um potencial recurso renovável para a geração de bioenergia, diminuindo assim, a pressão causada ao meio ambiente pela utilização de combustíveis não renováveis.

REFERÊNCIAS

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3175-11: Standard test method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1102-84: Standard test method for ash in wood**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ATANASSOV, A.; GENIEVA, S.; VLAEV, L. Study on the thermooxidative degradation kinetics of tetrafluoroethylene-ethylene copolymer filled with rice husks ash. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 49, n. 6, p. 541–554, 2010.

AULER, D.; BAZZO, W. A. Reflexões para a implementação do movimento CTS no contexto educacional brasileiro. **Ciência & Educação (Bauru)**, v. 7, n. 1, p. 1–13, 2001.

BALAN, V.; SOUSA, L. C.; CHUNDAVAT S. P. S.; VISMEH R.; JONES A. D.; DALE B. E. Mushroom spent straw: A potential substrate for an ethanol-based biorefinery. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 35, n. 5, p. 293–301, 2008.

BARBIERI, J. C. **Gestão Ambiental Empresarial: Conceitos, Modelos e Instrumentos**. 2. ed. São Paulo: Saraiva, 2007.

BARBOSA, B. M.; COLODETTE, J. L.; CABRAL, C. P. T. Efeito da fertilização na qualidade da madeira de *Eucalyptus* spp. **Scientia Forestalis**, v. 42, n. 101, p. 29–39, 2014.

BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory**. Elsevier: Kindlington, 2010.

BITTENCOURT, C. N. V. **Cultivo axênico de shiitake (*Lentinula edodes*) em resíduos do processamento da Palmeira-Real-da-Austrália (*Archontophoenix alexandrae*)**. 110 p. Dissertação de Mestrado - Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, SC. 2007.

BONONI, V. L. R.; CAPELARI, M.; MAZIERO R.; TRUFEM S. F. B. **Cultivo de cogumelos comestíveis**. São Paulo: Icone, p. 95-104: Cultivo de *Lentinula edodes* (shiitake), Coleção Brasil Agrícola, 1995

BONONI, V. L. R. **Zigomicetos, Basidiomicetos e Deuteromicetos: noções básicas de taxonomia e aplicações biotecnológicas**. São Paulo: Instituto de Botânica, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 1998.

BRIDGWATER, A V; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, v. 30, p. 1479–1493, 1999.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Correlações entre as características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: I. Densidade e teor de lignina da madeira de eucalipto. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais (Ipef)**, v. 14, n. 14, p. 9–20, 1977.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Características do eucalipto como combustível: Análise química imediata da madeira e da casca. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais (IPEF)**, v. 16, p. 63–70, 1978.

CALEGARI, L.; FOELKEL, C. E. B.; HASELEIN, C. R.; ANDRADE, J. L. S.; SILVEIRA, P.; SANTINI, E. J. Características de algumas biomassas usadas na geração de energia no Sul do Brasil. **Biomassa & Energia**, v. 2, n. 1, p. 37–46, 2005.

CARVALHO, C. S. M.; SALES-CAMPOS, C.; AGUIAR, L. V. B.; MINHONI, M. T. A.; ANDRADE, M. C. N. Composição mineral de substratos à base de resíduos de bananeira durante o cultivo de *Pleurotus ostreatus*. **Agricultural Microbiology**, v. 81, n. 3, p. 272–281, 2014.

CASTELLÓ, M. L.; DWECK, J.; ARANDA, D. A G. Kinetic study of thermal processing of glycerol by thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 105, n. 3, p. 737–746, 2011.

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Termodinâmica**. 7 ed. Porto Alegre: AMGH, 2013.

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

CHRISOSTOMO, W. Estudo da compactação de resíduos lignocelulósicos para utilização como combustível sólido. 80 p. Dissertação de Mestrado - Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, SP. 2011.

CONESA, J. A.; URUEÑA, A.; DÍEZ, D. Corn stover thermal decomposition in pyrolytic and oxidant atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 106, p. 132–137, 2014.

CORDEIRO, L. G.; EL-AOUAR, Â. A.; DE ARAÚJO, C. V. B. Energetic characterization of malt bagasse by calorimetry and thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and**

Calorimetry, v. 112, n. 2, p. 713–717, 2013.

CORDES, H. F. Preexponential factors for solid-state thermal decomposition. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 72, n. 6, p. 2185–2189, 1968.

CUIPING, L.; CHUANGZHI, W.; YANYONGJIE; HAITAO, H. Chemical elemental characteristics of biomass fuels in China. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, n. 2, p. 119–130, 2004.

DAMARTZIS, T.; VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S.; ZABANIOTOU, A. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 6230–6238, 2011.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, n. 2, p. 219–230, 2004.

DI BLASI, C. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 35, n. 2, p. 121–140, 2009.

DIAS, R. **Gestão Ambiental: Responsabilidade Social e Sustentabilidade**. 1. ed. São Paulo: Atlas, 2009.

DWECK, J.; ADERNE, R. S.; SHANEFIELD, D. J. Aluminum nitride oxidation by simultaneous TG and DTA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 64, n. 3, p. 1163–1169, 2001.

FINNEY, K. N.; FYU, C.; SHARIFI, V. N.; SWITENBANK, J. The reuse of spent mushroom compost and coal tailings for energy recovery: Comparison of thermal treatment technologies. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 310–315, 2009.

FURLANI, R. P. Z.; GODOY, H. T. Valor nutricional de cogumelos comestíveis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 154–157, 2007.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Spanish biofuels heating value estimation. Part I: Ultimate analysis data. **Fuel**, v. 117, p. 1130–1138, 2014.

GAŠPAROVIČ, L.; KOREŇOVÁ, Z.; JELEMENSKÝ, Ľ. Kinetic study of wood chips decomposition by TGA. **Chemical Papers**, v. 64, n. 2, p. 174–181, 2010.

GEORGIEVA, V.; ZVEZDOVA, D.; VLAEV, L. Non-isothermal kinetics of thermal degradation of chitosan. **Chemistry Central Journal**, v. 6, p. 81, 2012.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energia e meio ambiente no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 21, n. 59, p. 7–20, 2007.

GOMES, D.; AKAMATSU, I.; SOUZA, E.; FIGUEIREDO, G. J. B. Censo paulista de produção de cogumelos comestíveis e medicinais. **Pesquisa & Tecnologia**, v. 13, n. 1, 2016.

GOMES, G. M.; VILELA, A. C. F.; ZEN, L. D.; OSÓRIO, E. Aspects for a cleaner production approach for coal and biomass use as a decentralized energy source in southern Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 47, p. 85–95, 2013.

GUILMO, S. M. P.; AUER, C. G.; BARRICHELO, L. E. G. Efeito de fungos termófilos sobre madeira de *Eucalyptus saligna*. III. A população fúngica. **Boletim de Pesquisa Florestal, Colombo**, v. 37, p. 89–95, 1998.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA. **Sustentabilidade Ambiental no Brasil: sustentabilidade, economia e bem-estar humano**. Brasília: Ipea, 2010.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook 2013**. 708 p., OECD/IEA, 2013.

ION, I. V.; POPESCU, F.; ROLEA, G. G. A biomass pyrolysis model for CFD application. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, n. 3, p. 1811–1815, 2013.

IQBAL, H. M. N.; KYAZZE, G.; KESHAVARZ, T. Advances in the valorization of lignocellulosic materials by biotechnology: An overview. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 3157–3176, 2013.

ISROI; MILLATI, R.; SYAMSIAH, S.; NIKLASSON, C.; CAHYANTO, M. N.; LUNDQUIST, K.; TAHERZADEH, M. J. Biological pretreatment of lignocelluloses with white-rot fungi and its applications: A review. **BioResources**, v. 6, n. 4, p. 5224–5259, 2011.

JARA, E. R. P. **O poder calorífico de algumas madeiras que ocorrem no Brasil**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT, 1989.

JENKINS, B.; BAXTER, L. L.; MILES JR, T. R.; MILES, T. R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, n. 1-3, p. 17–46, 1998.

JIANG, G.; NOWAKOWSKI, D. J.; BRIDGWATER, A. V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis. **Thermochimica Acta**, v. 498, n. 1-2, p. 61–66, 2010.

JIANG, H.; CHENG, Z.; ZHAO, T.; LIU, M.; ZHANG, M.; LI, J.; HU, M.; ZHANG, L.; LI, J. Pyrolysis kinetics of spent lark mushroom substrate and characterization of bio-oil obtained from the substrate. **Energy Conversion and Management**, v. 88, p. 259–266, 2014.

JORDAN, S. N.; MULLEN, G. J.; MURPHY, M. C. Composition variability of spent mushroom compost in Ireland. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 2, p. 411–418, 2008.

KELLER, F.; HAMILTON, J.; NGUYEN, Q. Microbial pretreatment of biomass. **Applied biochemistry and Biotechnology**, v. 105-108, n. 3, p. 27–41, 2003.

KIM, Y. S.; KIM, Y. S.; KIM, S. H. Investigation of thermodynamic parameters in the thermal decomposition of plastic waste-waste lube oil compounds. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 13, p. 5313–5317, 2010.

KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702–1706, 1957.

KOGA, N. A review of the mutual dependence of Arrhenius parameters evaluated by the thermoanalytical study of solid-state reactions: The kinetic compensation effect. **Thermochimica Acta**, v. 244, n. C, p. 1–20, 1994.

KOK, M. V.; ÖZGÜR, E. Thermal analysis and kinetics of biomass samples. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 739–743, 2013.

KUMAR, M.; GUPTA, R. C.; SHARMA, T. Effects of carbonisation conditions on the yield and chemical composition of *Acacia* and *Eucalyptus* wood chars. **Biomass and Bioenergy**, v. 3, n. 6, p. 411–417, 1992.

KUMAR, P.; BARRET, D. M.; DELWICHE, M. J.; STROEVE, P. Methods for Pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. **Industrial and Engineering Chemistry (Analytical Edition)**, v. 48, p. 3713–3729, 2009.

KWAK, W. S.; JUNG, S. H.; KIM, Y. I. Broiler litter supplementation improves storage and feed-nutritional value of sawdust-based spent mushroom substrate. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 2947–2955, 2008.

LEE, JW.; GWAK, KS.; PARK, JY.; PARK, MJ.; CHOI, DH.; KWON, M.; CHOI, IG. Biological pretreatment of softwood *Pinus densiflora* by three white rot fungi. **The Journal of Microbiology**, v. 45, n. 6, p. 485-491, 2007.

LEHMANN, J. Bio-energy in the black. **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 5, n. 7, p. 381–387, 2007.

LI, X. G.; LV, Y.; MA, B. G.; JIAN, S. W.; TAN, H. B. Thermogravimetric investigation on co-combustion characteristics of tobacco residue and high-ash anthracite coal. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 20, p. 9783–9787, 2011.

LI, X.; PANG, Y.; ZHANG, R. Compositional changes of cottonseed hull substrate during *P. ostreatus* growth and the effects on the feeding value of the spent substrate. **Bioresource Technology**, v. 80, n. 2, p. 157–161, 2001.

LIÑÁN-MONTES, A.; PARRA-ARCINIEGA, S. M.; GARZA-GONZÁLEZ, M. T.; GARCÍA-REYES, R. B.; SOTO-REGALADO, E.; CERINO-CÓRDOVA, F. J. Characterization and thermal analysis of agave bagasse and malt spent grain. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 1, p. 751–758, 2014.

LIU, Z.; QUEK, A.; HOEKMAN, S. K.; SRINIVASAN, M. P.; BALASUBRAMANIAN, R. Thermogravimetric investigation of hydrochar-lignite co-combustion. **Bioresource Technology**, v. 123, p. 646–652, 2012.

LIU, Z.; LI, W.; ZHANG, Y.; WANG, J.; ORNDORFF, W.; PAN, WP. Influence of biomass on coal combustion based on thermogravimetry and Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 122, n. 3, p. 1289–1298, 2015.

LU, J. J.; CHEN, W. H. Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis. **Applied Energy**, v. 160, p. 49–57, 2015.

LYNAM, J. G.; REZA, M. T.; YAN, W.; VÁSQUEZ, V. R.; CORONELLA, C. J. Hydrothermal carbonization of various lignocellulosic biomass. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 5, p. 173–181, 2015.

MA, Y.; WANG, Q.; SUN, X.; WANG, X.; SU, W.; SONG, N. A Study on recycling of spent mushroom substrate to prepare chars and activated carbon. **BioResources**, v. 9, n. 3, p. 3939–3954, 2014.

MA, Y.; WANG, Q.; SUN, X.; WANG, X. A novel magnetic biochar from spent shiitake substrate: characterization and analysis of pyrolysis process. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 339–346, 2015a.

MA, Y.; WANG, Q.; WANG, X.; SUN, X.; WANG, X. A comprehensive study on activated carbon prepared from spent shiitake substrate via pyrolysis with ZnCl_2 . **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 1, p. 157–169, 2015b.

MACHADO, L. M. C. P. A percepção do meio ambiente como suporte para a educação ambiental. Departamento de Geografia, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, Campus Rio Claro. In: POMPEO, M. L. M. (Ed.). **Perspectivas na Liminologia do Brasil**. São Luís: Gráfica e Editora União, 1999. p. 198.

MAIA, A. A. D.; DE MORAIS, L. C. Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to

solid biofuel. **Bioresource Technology**, v. 204, p. 157–163, 2016.

MARABEZEI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de- Açúcar**. 158 p. Dissertação de Mestrado - Pós-Graduação em Ciências Físico-Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2009.

MARTINS, A. F.; DINIZ, J.; STAHL, J. A.; CARDOSO, A. L. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 873–878, 2007.

MCCAHEY, S.; MCMULLAN, J. T.; WILLIAMS, B. C. Consideration of spent mushroom compost as a source of energy. **Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing**, v. 11, n. 1-2, p. 43–53, 2003.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 37–46, 2002.

MEDEIROS NETO, P. N. DE; OLIVEIRA, E. DE; PAES, J. B. Relações entre as características da madeira e do carvão vegetal de duas espécies da caatinga. **Floresta e Ambiente**, v. 21, n. 4, p. 484–493, 2014.

MENG, X.; BENITO, P.; JONG, W.; BASILE, F.; VERKOOIJEN, A. H. M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Steam-O₂ blown circulating fluidized-bed (CFB) biomass gasification: Characterization of different residual chars and comparison of their gasification behavior to thermogravimetric (TG)-derived pyrolysis chars. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 1, p. 722–739, 2012.

MIURA, A. K.; FORMAGGIO, A. R.; SHIMABUKURO, Y. E.; ANJOS, S. D.; LUIZ, A. J. B. Avaliação de áreas potenciais ao cultivo de biomassa para produção de energia e uma contribuição de sensoriamento remoto e sistemas de informações geográficas. **Engenharia Agrícola**, v. 31, n. 3, p. 607–620, 2011.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. DE F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. **Documentos 236: Embrapa Algodão**, p. 54, 2010.

MORAIS, M. H.; RAMOS, A. C.; MATOS, N.; OLIVEIRA, E. J. S. Production of shiitake mushroom (*Lentinula edodes*) on lignocellulosic residues. **Food Science & Technology International**, v. 6, n. 2, p. 123–128, 2000.

MUNIR, S.; DAOOD, S. S.; NIMMO, W.; CUNLIFFE, A. M.; GIBBS, B. M. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1413–1418, 2009.

NEVES, D.; THUNMAN, H.; MATOS, A.; TARELHO, L.; GÓMEZ-BAREA, A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 5, p. 611–630, 2011.

OLIVEIRA, J. B.; VIVACQUA FILHO, A.; MENDES, M. G.; GOMES, P. A. **Produção de Carvão Vegetal - aspectos técnicos**. In: Produção e utilização de carvão vegetal. Compilado por Waldir Resende Penedo. Belo Horizonte, MG: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais/CETEC, 1982. p. 393.

OLIVEIRA, J. T. D. S.; SOUZA, L. C.; LUCIA, R. M. D.; SOUZA JUNIOR, W. P. Influências dos extrativos na resistência ao apodrecimento de seis espécies de madeira. **Revista Árvore**, v. 29, n. 5, p. 819–826, 2005.

PATIL, S. S.; AHMED, S. A.; TELANG, S. M.; BAIG, M. M. V. The nutritional value of *Pleurotus ostreatus* (Jacq.:Fr) Kumm cultivated on different lignocellulosic agrowastes. **Innovative Romanian Food Biotechnology**, v. 7, p. 66–76, 2010.

PECCATIELLO, A. F. O. Políticas públicas ambientais no Brasil: da administração dos recursos naturais (1930) à criação do Sistema Nacional de Unidades de Conservação (2000). **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, n. 24, p. 71–82, 2011.

PEREIRA, J. C. D.; STURION, J. A.; HIGA, A. R.; HIGA, R. C. V.; SHIMIZU, J. Y. Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil. **Documentos, 38: Embrapa Florestas**, p. 113, 2000.

PHAN, C. W.; SABARATNAM, V. Potential uses of spent mushroom substrate and its associated lignocellulosic enzymes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 96, n. 4, p. 863–873, 2012.

PINHEIRO, G. F.; RENDEIRO, G.; PINHO, J. T. Densidade energética de resíduos vegetais. **Biomassa & Bioenergia**, v. 2, n. 2, p. 113–123, 2005.

PROTÁSIO, T. D. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARÃES JUNIOR, M. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 66, p. 113–122, 2011a.

PROTÁSIO, T. D. P.; COUTO, A. M.; REIS, A. A.; TRUGILHO, P. F.; GODINHO, T. P. Potencial siderúrgico e energético do carvão vegetal de clones de *Eucalyptus* spp aos 42

meses de idade. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 33, p. 137–149, 2013.

PROTÁSIO, T. P.; ALVES, I. C. N.; TRUGILHO, P. F.; SILVA, V. O.; BALIZA, A. E. R. Compactação de biomassa vegetal visando à produção de biocombustíveis sólidos. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 68, p. 273–283, 2011b.

PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; NEVES, T. A.; VIEIRA, C. M. M. Análise de correlação canônica entre características da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**, v. 40, n. 95, p. 317–326, 2012.

QIAO, J. J.; ZHANG, YF.; SUN, LF.; LIU, WW.; ZHU, HJ.; ZHANG, Z. Production of spent mushroom substrate hydrolysates useful for cultivation of *Lactococcus lactis* by dilute sulfuric acid, cellulase and xylanase treatment. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 8046–8051, 2011.

REIS, A. A.; PROTÁSIO, T. P.; MELO, I. C. N. A.; TRUGILHO, P. F.; CARNEIRO, A. C. O. Composição da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus urophylla* em diferentes locais de plantio. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 32, n. 71, p. 277–290, 2012.

RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M. F. M.; BRASIL, A. C. M.; CRUZ, D. O. A.; GUERRA, D. R. S.; MACÊDO, E. N.; ICHIHARA, J. A. **Combustão e Gasificação de Biomassa Sólida - Soluções Energéticas para a Amazônia**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008.

ROSSI, I. H.; MONTEIRO, A. C.; MACHADO, J. O. Desenvolvimento micelial de *Lentinula edodes* como efeito da profundidade e suplementação do substrato. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 6, p. 887–891, 2001.

RÓZ, A. L.; RICARDO, J. F. C.; NAKASHIMA, G. T.; SANTOS, L. R. O.; YAMAJI, F. M. Maximização do teor de carbono fixo em biocarvão aplicado ao sequestro de carbono. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, p. 810–814, 2015.

SALES-CAMPOS, C.; EIRA, A. F.; MINHONI, M. T. A.; ANDRADE, M. C. N. Mineral composition of raw material, substrate and fruiting bodies of *Pleurotus ostreatus* in culture. **Interciencia**, v. 34, p. 432–436, 2009.

SALIBA, E. D. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917–928, 2001.

SANTOS, C. M.; DWECK, J.; VIOTTO, R. S.; ROSA, A. H.; MORAIS, L. C. Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and biosorbents. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 469–479, 2015.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SANTOS, R. C.; CARNEIRO, A. C. O.; CASTRO, A. F. M.; CASTRO, R. V. O.; BIANCHE, J. J.; SOUZA, M. M.; CARDOSO, M. T. Correlações entre os parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto. **Scientia Forestalis**, v. 39, n. 90, p. 221–230, 2011.

SCHÜTZ, F. C. A.; ANAMI, M. H.; TRAVESSINI, R. Desenvolvimento e ensaio de briquetes fabricados a partir de resíduos lignocelulósicos da agroindústria. **Inovação e Tecnologia**, v. 01, n. 1, p. 3–8, 2010.

SEBIO-PUÑAL, T.; NAYA, S.; LOPÉZ-BECERIO, J.; TARRÍO-SAAVEDRA, J.; ARTIAGA, R. Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, n. 3, p. 1163–1167, 2012.

SENELWA, K.; SIMS, R. E. H. Fuel characteristics of short rotation forest biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 17, n. 2, p. 127–140, 1999.

SHI, X. S.; YUAN, XZ.; WANG, YP.; ZENG, SJ.; QIU, YL.; GUO, RB.; WANG, LS. Modeling of the methane production and pH value during the anaerobic co-digestion of dairy manure and spent mushroom substrate. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, n. 1, p. 258–263, 2014.

SHUPING, Z.; YULONG, W.; MINGDE, Y.; CHUN, L.; JUNMAO, T. Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae *Dunaliella tertiolecta* using thermogravimetric analyzer. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1, p. 359–365, 2010.

SILVA, L. F.; PAES, J. B.; JESUS JUNIOR, W. C.; OLIVEIRA, J. T. S.; FURTADO, E. L.; ALVES, F. R. Deterioração da madeira de *Eucalyptus* spp. por fungos xilófagos. **Cerne**, v. 20, n. 3, p. 393–400, 2014.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; GOMIDE, J. L.; REIS, F. P.; PILÓ-VELOSO, D. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 30, n. 6, p. 1009–1016, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Spectrometric identification of organic compounds. 6 ed. New York: John Wiley, 1998. 482 p.

SINGH, A. D.; VIKINESWARY, S.; ABDULLAH, N.;SEKARAN, M. Enzymes from spent mushroom substrate of *Pleurotus sajor-caju* for the decolourisation and detoxification of

textile dyes. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 27, n. 3, p. 535–545, 2011.

SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, v. 97, p. 491–497, 2012.

SOARES, V. C.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F.; PEREIRA, A. J.; HÖFLER, J. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 38, n. 3, p. 543–549, 2014.

SRINIVASAN, P.; SARMAH, A. K.; SMERNIK, R.; DAS, O.; FARID, M.; GAO, W. A feasibility study of agricultural and sewage biomass as biochar, bioenergy and biocomposite feedstock: Production, characterization and potential applications. **Science of the Total Environment**, v. 512-513, p. 495–505, 2015.

STURION, J. A.; PEREIRA, J. C. D.; CHEMIN, M. S. Qualidade da madeira de *Eucalyptus viminalis* para fins energéticos em função do espaçamento e idade de corte. **Boletim de Pesquisa Florestal**, v. 16, p. 55–59, 1988.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004.

TALEBNIA, F.; KARAKASHEV, D.; ANGELIDAKI, I. Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4744–4753, 2010.

TANIGUCHI, M.; SUZUKI, H.; WATANABE, D.; SAKAI, K.; HOSHINO, K.; TANAKA, T. Evaluation of pretreatment with *Pleurotus ostreatus* for enzymatic hydrolysis of rice straw. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 100, n. 6, p. 637–643, 2005.

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

TAPPI. **T 207 cm-99: Water solubility of wood and pulp**, 3 p., 1999.

TAPPI. **T 222 om-02: Acid-insoluble lignin in wood and pulp**, 5 p., 2002.

TELMO, C.; LOUSADA, J.; MOREIRA, N. Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 3808–3815, 2010.

TIAN, X.; FANG, Z.; GUO, F. Impact and prospective of fungal pre-treatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, p. 335–350, 2012.

TURMANOVA, S. C.; GENIEVA, S. D.; DIMITROVA, A. S.; VLAEV, L. T. Non-isothermal degradation kinetics of filled with rise husk ash polypropene composites. **Express Polymer Letters**, v. 2, n. 2, p. 133–146, 2008.

VALDEZ, O. D.; FLORES, E. O. G.; GARCÍA, J. A. M.; CHAVIRA, J. S.; RUBIO, R. R.; ORTIZ, J. J. G. P. Use of *Pleurotus pulmonarius* to change the nutritional quality of wheat straw. **Interciencia**, v. 3, n. 6, p. 435–438, 2008.

VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S. Combustion behaviour of biomass fuels and their blends with lignite. **Thermochimica Acta**, v. 526, n. 1-2, p. 192–199, 2011.

VAMVUKA, D.; TSAMOURGELI, V.; GALETAKIS, M. Study on catalytic combustion of biomass mixtures with poor coals. **Combustion Science and Technology**, v. 186, n. February 2015, p. 37–41, 2014.

VAROL, M.; ATIMTAY, A. T.; BAY, B.; OLGUN, H. Investigation of co-combustion characteristics of low quality lignite coals and biomass with thermogravimetric analysis. **Thermochimica Acta**, v. 510, n. 1-2, p. 195–201, 2010.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913–933, 2010.

VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F.; PEDROZA, C. M. O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**, v. 12, p. 01–06, 2011.

VILLANUEVA, M.; PROUPÍN, J.; RODRÍGUEZ-AÑÓN, J. A.; FRAGA-GRUEIRO, L.; SALGADO, J.; BARROS, N. Energetic characterization of forest biomass by calorimetry and thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 104, n. 1, p. 61–67, 2011.

WILLIAMS, B. C.; MCMULLAN, J. T.; MCCAHEY, S. An initial assessment of spent mushroom compost as a potential energy feedstock. **Bioresource Technology**, v. 79, n. 3, p. 227–230, 2001.

WU, S.; LAN, Y.; WU, Z.; PENG, Y.; CHEN, S.; HUANG, Z.; XU, L.; GELBIC, I.; GUAN, X.; ZHANG, L.; ZOU, S. Pretreatment of spent mushroom substrate for enhancing the conversion of fermentable sugar. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 596–600, 2013.

XIAO-JING, H.; HAI-DONG, G.; TING-TING, Z.; YU, J.; JUAN-JUAN, Q. Biosorption mechanism of Cu^{2+} by innovative immobilized spent substrate of fragrant mushroom biomass. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 509–513, 2014.

XU, Y.; CHEN, B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 485–493, 2013.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v. 45, n. 5, p. 651–671, 2004.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781–1788, 2007.

YIN, C.Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 1128–1132, 2011.

YIN, R.; LIU, R.; MEI, Y.; FEI, W.; SUN, X. Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. **Fuel**, v. 112, p. 96–104, 2013.

YORULMAZ, S. Y.; ATIMTAY, A. Investigation of combustion kinetics of five waste wood samples with thermogravimetric analysis. **Environmental Earth Sciences**, v. 90, n. 7-8, p. 511–520, 2009.

ZENG, J.; SINGH, D.; CHEN, S. Biological pretreatment of wheat straw by *Phanerochaete chrysosporium* supplemented with inorganic salts. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 3206–3214, 2011.

ZHANG, X.; NGUYEN, D.; PAICE, M. G.; TSANG, A.; RENAUD, S. Degradation of wood extractives in thermo-mechanical pulp by soybean lipoxygenase. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, n. 4, p. 866–873, 2007.

ZHENG, A.; JIANG, L.; ZHAO, Z.; HUANG, Z.; ZHAO, K.; WEI, G.; WANG, X.; HE, F.; LI, H. Impact of torrefaction on the chemical structure and catalytic fast pyrolysis behavior of hemicellulose, lignin, and cellulose. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 12, p. 8027–8034, 2015.

ZHENG, W.; GUO, M.; CHOW, T.; BENNETT, D. N.; RAJAGOPALAN, N. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1-3, p. 121–126, 2010.