



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CÂMPUS DE GUARATINGUETÁ

DORIVAL PINHEIRO GARCIA

**TÉCNICAS MULTIVARIADAS (HCA E PCA) APLICADAS NA AVALIAÇÃO DE
BIOMASSAS VEGETAIS PARA PRODUÇÃO DE *PELLETS***

Guaratinguetá

2017

DORIVAL PINHEIRO GARCIA

**TÉCNICAS MULTIVARIADAS (HCA E PCA) APLICADAS NA AVALIAÇÃO DE
BIOMASSAS VEGETAIS PARA PRODUÇÃO DE *PELLETS***

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventrone

Co-orientador: Prof. Dr. José Cláudio Caraschi

Guaratinguetá

2017

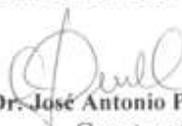
G216t	<p>Garcia, Dorival Pinheiro</p> <p>Técnicas multivariadas (CAH e PCA) aplicadas na avaliação de biomassas vegetais para produção de <i>pellets</i> / Dorival Pinheiro Garcia – Guaratinguetá, 2017</p> <p>142 f : il.</p> <p>Bibliografia: f. 121-134</p> <p>Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim</p> <p>Coorientador: Prof. Dr. José Cláudio Caraschi</p> <p>1. Biomassa vegetal. 2. Biocombustíveis. 3. Pellets de madeira. 4. Madeira como combustível I. Título</p> <p style="text-align: right;">CDU 620.91(043)</p>
-------	---

DORIVAL PINHEIRO GARCIA

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA"

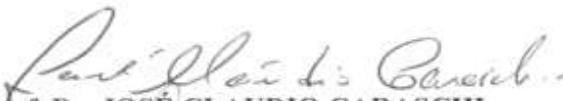
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



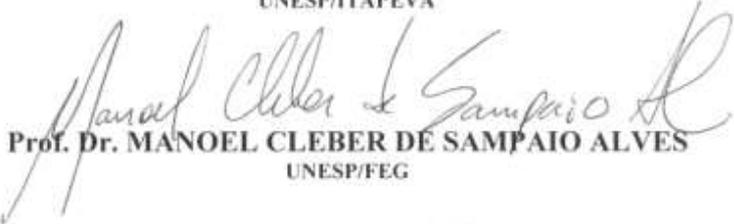
Prof. Dr. JOSÉ CLAUDIO CARASCHI
Orientador / UNESP/FEG



Profa. Dra. GLAUCIA APARECIDA PRATES
UNESP/ITAPEVA



Prof. Dr. RICARDO MARQUES BARREIROS
UNESP/ITAPEVA



Prof. Dr. MANOEL CLEBER DE SAMPAIO ALVES
UNESP/FEG



Prof. Dr. FABIO MINORU YAMAJI
UFSCAR/SOROCABA

Fevereiro / 2017

DADOS CURRICULARES

DORIVAL PINHEIRO GARCIA

NASCIMENTO	30.04.1971 – Itaberá/SP
FILIAÇÃO	Onofre Pinheiro Garcia (<i>in memorian</i>) Geni Máximo Garcia
1990/1994	Curso de Licenciatura Plena em Matemática OSE/AEI – Associação de Ensino de Itapetininga
2003/2008	Curso de Graduação Engenharia Industrial Madeireira - UNESP
2009/2011	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Área de Materiais, nível de Mestrado - FEG-UNESP.
2013/2017	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Área de Materiais, nível de Doutorado - FEG-UNESP.

À minha filha Izadora, por sua alegria inspiradora de todos os dias.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pelo precioso dom da vida, pela sua infinita bondade de me permitir chegar até aqui, por indicar o verdadeiro sentido da vida e o endereço da felicidade;

A minha filha Izadora pelos sorrisos, abraços, carinho e gargalhadas que fizeram essa jornada mais leve;

A minha esposa Fernanda pela paciência, compreensão, companheirismo e amor;

Ao meu Orientador e Co-orientador, Prof. Dr. Gustavo Ventorim e Prof. Dr. José Cláudio Caraschi, por confiarem no meu trabalho, me apoiarem nos momentos de dúvidas e me prepararem profissionalmente para a vida acadêmica que tanto amo;

Aos técnicos de laboratório da UNESP que colaboraram com a pesquisa Juliano Rodrigo de Brito, Tiago Matos Andrês, Anderson Machado e Juscelino de Jesus Pereira Melo;

Aos amigos Ricardo Poulmman (Ecoforno) e Francisco Vaz (Resisul) que participaram comigo desta fase e hoje se alegram com minha alegria;

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”

Isaac Newton

GARCIA, D. P. **Técnicas multivariadas (HCA e PCA) aplicadas na avaliação de biomassas vegetais para produção de *pellets***. 2017. 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - FEG/UNESP - Câmpus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

RESUMO

As previsões indicam crescimento da demanda por *pellets* de biomassa nos próximos anos, sobretudo depois dos recentes acordos firmados pela Conferência do Clima em Paris (COP21), que aponta a necessidade de substituir combustíveis fósseis por recursos energéticos com baixas emissões de carbono. Países desenvolvidos pesquisam plantas de ciclo curto e alto rendimento de massa seca que possam suprir essa necessidade por energia limpa e renovável. No Brasil, começam a se desenvolver culturas energéticas como o bambu, cana-energia, sorgo e capim-elefante, que são especialmente dedicados à geração de energia termoelétrica. Porém, pouco se sabe sobre a viabilidade técnica da produção de *pellets* com essas biomassas. Este estudo analisou as características físicas (densidade a granel, teor de umidade e durabilidade mecânica), químicas (CHNS/O, carbono fixo, voláteis, cinzas, extrativos, lignina e holocelulose) e térmicas (poder calorífico superior e inferior, densidade energética) de nove amostras de *pellets*, sendo cinco de biomassa florestal e quatro gramíneas. Objetivou-se determinar qual biomassa vegetal apresenta as melhores características bioenergéticas para a produção de *pellets* e as técnicas multivariadas de agrupamento hierárquico (HCA) e dos componentes principais (PCA) foram empregadas nessa avaliação. Os resultados, que foram comparados com os padrões estabelecidos na norma internacional ISO 17225, mostraram que os *pellets* de biomassa florestal apresentaram características bioenergéticas mais eficazes do que os *pellets* de gramíneas. Assim, concluiu-se que o pinus apresentou o melhor desempenho global para a produção de biocombustíveis sólidos na forma de *pellets*, com favoráveis teores de cinzas, densidade energética, poder calorífico e volume específico.

PALAVRAS-CHAVE: Biomassa vegetal. Biocombustíveis. ISO 17225. *Pellets* de madeira.

GARCIA, D. P. **Multivariate techniques (HCA e PCA) applied to plants biomass evaluation for pellets production**. 2017. 142 p. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) - FEG/UNESP - Campus Guaratingueta, São Paulo State University, Guaratingueta, 2017.

ABSTRACT

A biomass growth pellets demand is expected in the coming years, especially after the recent agreements signed by the Climate Conference in Paris (COP 21), which indicates the need to replace fossil fuels for energy sources with low carbon emissions. Short-cycle plants with dry mass high-output production is the aim of developed countries researches, in order to meet the need for clean and renewable energy. Energy crops like bamboo, energy cane, sorghum and elephant grass has begun in Brazil, which are especially applied to thermoelectric power generation. Nevertheless, there is little awareness about the technical feasibility of pellet production using these biomasses. This study examined the physical (bulk density, moisture content, mechanical durability), chemical (CHNS/O, fixed carbon, volatile, ash, extractive, lignin, holocellulose) and thermal characteristics (high and lower calorific value, energy density) of nine pellets samples. Five of them were plant biomass – from forest and four grass species. The purpose to determine which plant biomass has the best bioenergetic characteristics for the production of pellets and multivariate techniques of hierarchical *Clustering* (HAC) and the main components (PCA) were used in this evaluation. The results, compared with the standards set by ISO 17225, showed that forest biomass pellets presented more efficient bioenergetic characteristics than grass pellets. Thus, it was concluded that the *Pinus* woody biomass showed the best overall performance for the production of solid biofuels in pellets form, with favorable ash content, energy density, calorific value and specific volume.

KEYWORDS: Vegetable biomass. Biofuels. ISO 17225. Wood pellets.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Plantas industriais de <i>pellets</i> no mundo	19
Figura 2: Principais componentes da biomassa vegetal: celulose, hemiceluloses e lignina.....	24
Figura 3: Diagrama de Van Krevelen que relaciona relação elemental H:C/O:C.....	26
Figura 4: Fluxograma do processo produtivo dos <i>pellets</i>	40
Figura 5: Tipos básicos de peletizadoras: vertical e horizontal.....	42
Figura 6: Temperatura de saída dos <i>pellets</i> da matriz peletizadora.....	43
Figura 7: Zona de compressão da matriz e pressão no processo de peletização	44
Figura 8: Densidade de canais da matriz	45
Figura 9: Biomassa vegetal para produção de energia: florestal e gramíneas.....	47
Figura 10: Eficiência fotossintética relativa entre planta C3 e C4 em função da variação da intensidade luminosa e da temperatura ambiente.	47
Figura 11: Dendograma modelo resultante da análise de agrupamento	57
Figura 12: Componentes principais (F_1 e F_2) em uma análise de duas variáveis (X_1 e X_2).....	59
Figura 13: <i>Pellets</i> de biomassa vegetal florestal e de gramíneas	63
Figura 14: Divisão dos <i>pellets</i> de biomassa conforme metabolismo C3 e C4	65
Figura 15: Medição das dimensões dos <i>pellets</i>	67
Figura 16: Dimensões padronizadas do recipiente cilíndrico para o ensaio.....	68
Figura 17: Dispositivo utilizado para o teste de durabilidade mecânica dos <i>pellets</i>	69
Figura 18: Diagrama de caixa dos comprimentos dos <i>pellets</i> de biomassa vegetal	78
Figura 19: Quantidade de <i>pellets</i> a cada 100g do material.....	81
Figura 20: Densidade a granel média dos <i>pellets</i> de biomassa vegetal	82
Figura 21: Volume específico dos <i>pellets</i> de biomassa vegetal produzidos.....	83
Figura 22: Correlação de Pearson entre densidade a granel x teor de umidade	84
Figura 23: Correlação entre a durabilidade mecânica e a lignina dos <i>pellets</i> de biomassa.....	86
Figura 24: Correlação entre MV e CF para os <i>pellets</i> de biomassas.....	89
Figura 25: Estatística descritiva aplicada ao C, H e O dos <i>pellets</i> de biomassas	91
Figura 26: Estatística descritiva aplicadas ao N e S dos <i>pellets</i> de biomassas vegetais.....	92
Figura 27: Estatística descritiva com aplicação da correlação de Pearson entre CF x C/H	94
Figura 28: Diagrama de Van Krevelen para a razão elemental entre H:C e O:C dos <i>pellets</i> ...	96
Figura 29: Correlação de Pearson para o PCS do calorímetro x PCS calculado.....	99
Figura 30: Densidade energética dos <i>pellets</i> e da matéria-prima utilizada para produção.....	100

Figura 31: Dendograma resultante da análise de nove tipos de <i>pellets</i> (com 16 variáveis), obtido pelo método de agrupamento UPGMA e distância Euclidiana	107
Figura 32: Variância explicada acumulada e autovalores obtidos da matriz de correlação ...	112
Figura 33: Diagrama <i>biplot</i> de ordenação das variáveis originais e suas contribuições nas duas primeiras componentes principais F1 e F2.....	115
Figura 34: Diagrama <i>biplot</i> de ordenação das variáveis originais e suas contribuições nas duas primeiras componentes principais F1 e F3.....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: As principais características dos <i>pellets</i> de madeira e outros combustíveis.....	18
Tabela 2: Produção de <i>pellets</i> no Brasil e capacidade instalada da indústria.....	20
Tabela 3: As normas de qualidades e a sua abrangência nas especificações de qualidade	29
Tabela 4: Especificações internacionais de qualidade dos <i>pellets</i> de biomassa vegetal	31
Tabela 5: Classificação do processo de formação das cinzas nas biomassas.....	33
Tabela 6: Fator de cubagem ou volume específico de biomassas vegetais	37
Tabela 7: Valores referenciais da produção de biomassa seca dos eucaliptos	49
Tabela 8: Caracterização inicial das amostras de <i>pellets</i> agroflorestral do estudo.....	64
Tabela 9: Caracterização inicial das biomassas compostas da mistura de pinus e carvão	66
Tabela 10: Comparativo dos comprimentos dos <i>pellets</i> e as medidas de tendência central	79
Tabela 11: Densidade a granel média e volume específico médio das biomassas vegetais	82
Tabela 12: Análise imediata e elementar de algumas biomassas para uso como referência....	87
Tabela 13: Análise imediata das amostras de <i>pellets</i> de biomassa vegetal.	87
Tabela 14: Análise química elementar (CHNS e O por diferença) dos <i>pellets</i> de biomassa ...	90
Tabela 15: Razão elementar (H:C; O:C) e percentual em massa (C/N ; C/H) dos <i>pellets</i> de biomassa vegetal.....	93
Tabela 16: Caracterização energética dos <i>pellets</i> agroflorestrais	97
Tabela 17: Análises químicas das amostras de <i>pellets</i> de biomassa vegetal.	101
Tabela 18: Dados da literatura de teor de cinzas, extrativos, holocelulose e lignina dos <i>pellets</i> de gramíneas para as comparações	102
Tabela 19: Classificação comparativa dos <i>pellets</i> com a norma ISO 17225 de 2014.	105
Tabela 20: Agrupamentos naturais formados pelo dendograma e suas características.....	108
Tabela 21: Valores médios das variáveis analisadas em cada grupo hierárquico formado....	109
Tabela 22: Autovetores normalizados, matriz de correlação e a contribuição percentual de cada variável original nas componentes principais.....	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	-	American Society for Testing and Materials
BEN	-	Balço Energético Nacional
CCC	-	Coeficiente de Correlação Cofenético
CEN	-	European Committee for Standardization
CZ	-	Teor de cinzas
COP21	-	21ª Conference of the Parties
DIN	-	Deutsches Institut Für Normung
DU	-	Durabilidade Mecânica
FOB	-	Free On Board
HCA		Hierarchical Clustering Agglomerative
HEC	-	Herbaceous Energy Crops
IBÁ	-	Indústria Brasileira de Árvores
ISO	-	International Organization for Standardization
MME	-	Ministério de Minas e Energia
MPa	-	Megapascal
MWh	-	Megawatts hora
NBR	-	Norma Brasileira Registrada
PCA		Principal Component Analysis
PCS	-	Poder Calorífico Superior
PCI	-	Poder Calorífico Inferior
PCU	-	Poder Calorífico Útil
SAA	-	Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo
SRWC	-	Short-rotation Woody Crops
TAPPI	-	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TU	-	Teor de Umidade
UPGMA	-	Unweighted Pair Group Method with Arithmetic Mean
2G	-	Segunda Geração

LISTA DE SÍMBOLOS

Ca	- Cálcio
C3	- Tipo de metabolismo para fixação do Carbono
C4	- Tipo de metabolismo para fixação do Carbono
CO	- Monóxido de carbono
CO _x	- Óxidos de Carbono
CO ₂	- Dióxido de carbono
CH ₄	- Gás Metano
Fe	- Ferro
g	- Gramas
H	- Hidrogênio
K	- Potássio
kg	- Quilograma
K ₂ O	- Óxido de Potássio
Mg	- Magnésio
MJ	- Megajoule
m ³	- Metro cúbico
N	- Nitrogênio
Na	- Sódio
nm	- Nanômetros
NO _x	- Óxidos de nitrogênio
O	- Oxigênio
P	- Fósforo
PVC	- Policloreto de polivinila
rpm	- Rotações por minuto
S	- Enxofre
Si	- Silício
SO ₂	- Dióxido de enxofre
SO _x	- Óxidos de enxofre
SO ₄ ⁻²	- Íons Sulfatos
%	- Porcentagem
t	- Tonelada
Ti	- Titânio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 MOTIVAÇÃO/JUSTIFICATIVA	16
1.2 OBJETIVOS GERAIS DO TRABALHO.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 A INDÚSTRIA DE <i>PELLETS</i> NO BRASIL E NO MUNDO	18
2.2 A BIOMASSA VEGETAL	21
2.2.1 Os componentes elementares da biomassa vegetal	24
2.2.2 Diagrama de Van Krevelen	26
2.2.3 O enxofre na biomassa	27
2.3 AS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS <i>PELLETS</i> DE BIOMASSA VEGETAL .	28
2.3.1 O teor de cinzas da biomassa	30
2.3.2 O teor de umidade da biomassa	34
2.3.3 A durabilidade mecânica dos <i>pellets</i> de biomassa	35
2.3.4 Densidade da biomassa vegetal	36
2.3.5 A combustão da biomassa vegetal	38
2.4 A PRODUÇÃO DOS <i>PELLETS</i> DE BIOMASSA VEGETAL.....	39
2.4.1 A taxa de compactação dos <i>pellets</i> de biomassa	44
2.5 CULTURAS ENERGÉTICAS E OS PLANTIOS DEDICADOS.....	45
2.5.1 O eucalipto para energia	48
2.5.2 O capim-elefante para energia	50
2.5.3 O sorgo para energia	51
2.5.4 O bambu para energia	52
2.5.5 O pinus para energia	53
2.6 ANÁLISE MULTIVARIADA DE DADOS.....	54
2.6.1 Análise de <i>Cluster</i> Aglomerativa Hierárquica	55
2.6.2 Análise de Componentes Principais	58
3. MATERIAL E MÉTODOS	62
3.1 MATERIAL	62
3.1.1 Caracterização das biomassas composta da mistura de pinus e carvão vegetal	65
3.2 MÉTODOS.....	66
3.2.1 Determinação do comprimento dos <i>pellets</i>	67
3.2.2 Determinação da densidade a granel dos <i>pellets</i>	67

3.2.3 Teor de umidade dos <i>pellets</i>	68
3.2.4 Determinação da durabilidade mecânica dos <i>pellets</i>	69
3.2.5 Determinação da análise imediata dos <i>pellets</i>	69
3.2.6 Determinação da análise elementar dos <i>pellets</i>	71
3.2.7 Determinação do poder calorífico superior, inferior, útil e densidade energética dos <i>pellets</i>	71
3.2.8 Análise química das biomassas vegetais com determinação dos teores de extrativos totais, lignina e holocelulose.....	73
3.2.9 Análises estatísticas.....	75
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS <i>PELLETS</i> DE BIOMASSA VEGETAL	77
4.1.1 Comprimento dos <i>pellets</i> de biomassa vegetal	77
4.1.2 Densidade a granel dos <i>pellets</i>	81
4.1.3 Durabilidade mecânica dos <i>pellets</i>	85
4.3 ANÁLISE IMEDIATA DOS <i>PELLETS</i> DE BIOMASSA VEGETAL.....	86
4.4 ANÁLISE ELEMENTAR DOS <i>PELLETS</i> DE BIOMASSA VEGETAL	89
4.4.1 A razão elementar H:C e O:C no diagrama de Van Krevelen.....	93
4.5 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS <i>PELLETS</i> DE BIOMASSA VEGETAL	97
4.6 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS <i>PELLETS</i> DE BIOMASSA VEGETAL.....	101
4.7 QUALIDADE DOS <i>PELLETS</i> DE ACORDO COM A NORMA ISO 17225.....	103
4.7.1 Biomassa vegetal e os padrões da norma ISO 17225.....	104
4.8 ANÁLISES MULTIVARIADAS DOS DADOS.....	106
4.8.1 Análises de <i>Cluster Aglomerativa Hierárquica</i> (HCA)	106
4.8.2 Análises de componentes principais (PCA).....	111
5. CONCLUSÕES	119
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	120
REFERÊNCIAS	121
APÊNDICE A – Resultado da Análise de <i>Cluster Aglomerativa Hierárquica</i> (HCA)..	135
APÊNDICE B – Resultado da Análise dos Componentes Principais (PCA).....	138

1. INTRODUÇÃO

Nossa sociedade está altamente dependente dos combustíveis fósseis desde a Revolução Industrial. No entanto, a quantidade dos derivados de petróleo disponíveis em todo o mundo é limitada e a sua extração produz problemas ambientais como: as emissões de óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3), que causam a chuva ácida; e as emissões de gases do efeito estufa como os óxidos de carbono (CO e CO_2), responsáveis pelo aquecimento global. Por isso, a Conferência do Clima (COP21), que ocorreu em dezembro de 2015 na França, sinalizou que haverá uma transição para a energia de baixo carbono ainda no século XXI.

Os países industrializados e mais desenvolvidos, que desde a Revolução Industrial, emitiram mais gases nocivos do efeito estufa, são considerados os maiores responsáveis pelo aquecimento global e, por isso, têm especial interesse na transição para uma matriz energética renovável e mais limpa. Esses países mais ricos veem a biomassa vegetal como um importante recurso renovável para geração de energia térmica neste novo cenário energético mundial, pois dentre as fontes renováveis, possui grande potencial para suprir as necessidades atuais de energia com menor impacto ambiental. Assim, cada vez mais ela é usada para aquecimento residencial, comercial e industrial.

Dentre as diferentes dimensões da biomassa vegetal utilizadas como combustível sólido, o formato cilíndrico dos *pellets* são os mais comercializados internacionalmente e esta configuração apresenta características superiores aos outros produtos dessa natureza, como os cavacos e briquetes, sobretudo porque tem alta densidade, granulometria uniforme e flui como se fosse água, facilitando a automatização de processos para a sua queima.

Diversos estudos indicam o significativo aumento do comércio internacional de biomassa na forma de *pellets* nas três últimas décadas. Em 1990, ele ainda era um biocombustível sólido desconhecido, mas se tornou o mais comercializado do mundo nos últimos cinco anos. A demanda mundial foi de 25 milhões de toneladas em 2014 e os estudos mostram que este consumo dobrará até 2024. No entanto, o aumento da demanda por biomassa vegetal, associado com a limitação do suprimento de madeira (chamado de apagão florestal no Brasil), estão forçando os mercados a considerarem formas alternativas de suprimento de matéria-prima, não lenhosas e de ciclo mais rápido, como os plantios dedicados de biomassa para energia.

Europa e Estados Unidos estão subsidiando essas culturas energéticas dedicadas (chamadas de *energy crops*), especialmente cultivadas para produção de biocombustíveis, que

poderiam ajudar a satisfazer as necessidades globais de energia e também colaborar com a qualidade ambiental, pois são formas de energia de baixo carbono. Esses plantios comerciais, em geral, são densos, têm espécies de alto rendimento, baixo custo de produção e são utilizados para gerar energia térmica, inclusive na forma de *pellets*. Biomassas energéticas como o eucalipto, bambu, sorgo biomassa, capim-elefante e cana-energia já são utilizadas com esta finalidade aqui no Brasil.

No entanto, a qualidade da biomassa vegetal para uso bioenergético está relacionada a várias características físicas, químicas e energéticas desse material. Por isso, devido à complexidade de analisar tantas variáveis, fez-se necessário o uso de técnicas de estatística multivariada com o objetivo de simplificar e facilitar a interpretação dos dados amostrais obtidos.

Assim, dentro deste contexto de utilização de formas de energia mais limpa, necessidade de transição para energia de baixo carbono, crescente demanda mundial por *pellets* e culturas energéticas de baixo custo, este estudo pretende determinar qual biomassa vegetal apresenta as melhores características bioenergéticas para a produção de *pellets*.

1.1 MOTIVAÇÃO/JUSTIFICATIVA

Os Estados Unidos são os maiores produtores e exportadores de *pellets* de madeira do mundo. Seus principais clientes são os países europeus e também os asiáticos. No entanto, com as previsões otimistas de aumento de consumo mundial desse biocombustível, previsto para os próximos dez anos, têm surgido dúvidas quanto à disponibilidade de recursos florestais suficientes para atender a essa nova demanda. Além disso, a maior procura por resíduos de madeira fez o preço desse insumo aumentar nos Estados Unidos. Assim, para garantir o fornecimento de matéria-prima para a indústria de *pellets*, com custos que viabilizem o negócio, há uma intensa pesquisa por culturas energéticas como o bambu, cana-energia, capim-elefante, sorgo biomassa e outras gramíneas de ciclo mais curto que a madeira e com boa produtividade de massa seca. Essas pesquisas são realizadas aqui no Brasil pela Embrapa, mas também há empresas norte americanas desenvolvendo estudos com o mesmo objetivo: oferecer uma opção de biomassa vegetal para cogeração térmica comercial e industrial. A justificativa para este estudo está em investigar se as características bioenergéticas dessas culturas são mais interessantes, do que a biomassa florestal, para a produção de *pellets*.

1.2 OBJETIVOS GERAIS DO TRABALHO

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar qual biomassa vegetal apresenta as melhores características bioenergéticas visando a produção de *pellets*. Para atingi-lo, as seguintes metas foram perseguidas:

- Determinar as características físicas, químicas e energéticas dos *pellets* de biomassa vegetal: florestal e gramíneas;
- Verificar se os *pellets* produzidos atendem aos critérios mínimos de qualidade estabelecidos na norma internacional ISO 17225 de 2014;
- Comparar as características das biomassas vegetais, por meio das técnicas estatísticas multivariadas de agrupamento hierárquico (HCA) e dos componentes principais (PCA), para decidir qual é a melhor matéria-prima para a produção de biocombustíveis sólidos na forma de *pellets*.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este estudo analisa três temas diferentes que serão abordados nesta revisão: *pellets* agroflorestal, culturas energéticas dedicadas e análise multivariada de dados.

2.1 A INDÚSTRIA DE *PELLETS* NO BRASIL E NO MUNDO

A indústria brasileira de *pellets* de madeira existe há mais de 15 anos e a popularidade desse biocombustível vem crescendo em todo o mundo, sobretudo por conta das crescentes demandas pelo produto motivadas pelo compromisso de redução dos gases do efeito estufa, firmados por alguns países para os próximos anos (GARCIA et al., 2016; SPANHOL et al., 2015).

As boas características energéticas dos *pellets* aliados à sua geometria, que proporcionam boa fluidez, permitem tanto a alimentação automática num sistema industrial quanto a alimentação manual em aquecedores residenciais. Ele destaca-se por ser um biocombustível sólido de fácil manuseio, pouco espaço para a estocagem e alta densidade energética, como é possível observar pelas características preliminares apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: As principais características dos *pellets* de madeira e outros combustíveis

Características mais importantes dos <i>pellets</i> e suas comparações com outros combustíveis	
Dimensões	Diâmetro: 4-10 mm, Comprimento: 10-40 mm
Poder calorífico superior	16,9 - 22,0 MJ kg ⁻¹ (4,04-5,26 kcal kg ⁻¹)
Teor de umidade	6 - 10% (base seca)
Teor de cinzas	Menor que 0,5%
Matéria-prima	Serragem, maravalha e resíduos agroflorestais
Densidade à granel	650 – 700 kg m ⁻³
Comparação com óleo leve	1000 L óleo ≈ 2,1 t de <i>pellets</i> 1 t óleo ≈ 2,5 t de <i>pellets</i>
Comparação com cavacos de madeira	1 m ³ ≈ 0,28 m ³ <i>pellets</i> ≈ 0,18 t <i>pellets</i>
Conversão termoeletrica	1,0 MWh = 3600 MJ ≈ 212 kg de <i>pellets</i>

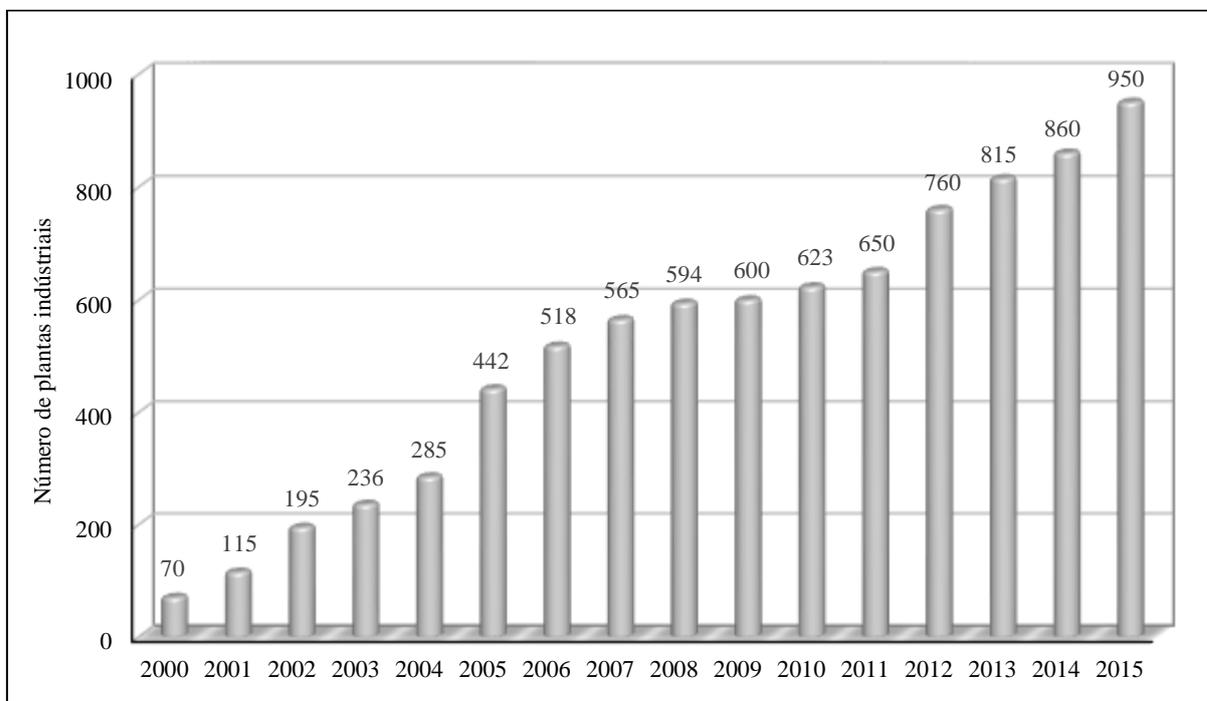
Fonte: dados compilados pelo autor

Além disso, as dificuldades atribuídas a biomassa vegetal quanto à sua baixa densidade de energia, alto teor de umidade e heterogeneidade de formas e tamanhos são minimizados e superados com a utilização de compactados na forma dos *pellets* de madeira (GARCIA, 2014a).

O comércio internacional de *pellets* aumentou significativamente nas duas últimas décadas. Em 1990 era um biocombustível desconhecido, mas nos dias atuais, é a biomassa sólida mais comercializada do planeta, com demanda mundial de 25 milhões de toneladas em 2014, e que dobrará até 2024. Por isso, aumentou o número de indústrias que produzem *pellets* (Figura 1), em todo o mundo, passando de 70 para mais de 950 nos últimos 15 anos (ALAKOSKI et al., 2016; GARCIA, 2014b; GARCIA et al., 2016; NUNES et al., 2016; TOSCANO et al., 2013).

Sabe-se que o Brasil tem potencial para a produção desses materiais compactados aproveitando-se do grande volume de resíduos agroflorestais disponíveis. Por esse motivo, novos projetos industriais também surgem por aqui, com o propósito de utilizar, além dos resíduos tradicionais de pinus e eucaliptos, também a acácia-negra, o bambu, o capim-elefante e o bagaço de cana, como matéria-prima, para a produção dos *agropellets* (DIAS et al., 2012; SPANHOL et al., 2015).

Figura 1: Plantas industriais de *pellets* no mundo



Fonte: (ALAKOSKI et al., 2016; GARCIA, 2014b; GARCIA et al., 2016; NUNES et al., 2016)

Em 2014, o Brasil produziu 49.390 toneladas de *pellets* em suas treze fábricas ativas (Tabela 2). Em geral, essas fábricas são de pequeno porte, com baixa eficiência produtiva e, conseqüentemente, alto custo de produção, com equipamentos que produzem de 0,5 a 4,0 t h⁻¹. Estas questões tecnológicas limitam a utilização dos *pellets* ao mercado interno, que ainda está se desenvolvendo no país. Além disso, muitos países europeus desenvolveram normas rígidas para a qualidade, armazenamento, transporte e combustão dos *pellets*, que levam em conta toda a cadeia de custódia, que dificultam ainda mais o ingresso desses biocombustíveis naquele mercado (GARCIA et al., 2016; GARCIA; CARASCHI; VENTORIM, 2016; SPANHOL et al., 2015). De acordo com esses autores, os equipamentos nacionais, em sua maioria, não alcançam estas especificações de qualidade e, por isso, não conseguem obter o selo de qualidade exigido pelas empresas para as exportações, restringindo e dificultando a entrada dos *pellets* no mercado europeu. Assim, poucas empresas conseguem vender para esses mercados mais nobres. Mas, sabe-se que mais empresas brasileiras obtiveram, em 2015, o certificado de qualidade DIN EN PLUS obrigatório para a exportação.

Tabela 2: Produção de *pellets* no Brasil e capacidade instalada da indústria

Indústria de pellets no Brasil	2011	2012	2013	2014
Capacidade instalada – turno de 8,0 horas/dia de produção (t)	222.375	232.600	218.650	176.640
Produção de <i>pellets</i> agroflorestal (t)	50.080	56.580	61.500	49.390

Fonte: (GARCIA et al., 2016; GARCIA; CARASCHI; VENTORIM, 2016).

No entanto, nas estatísticas da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação, FAO (2015), o Brasil aparece na 35ª colocação dos países produtores de *pellets*, com produção estimada em 62.000 toneladas, em 2014, crescendo 18%, comparada a 2013. Guardando essa taxa de crescimento, estima-se que a produção chega a 75.000 toneladas em 2015. Mas, como a situação é extremamente favorável para o desenvolvimento das exportações, pelo fato de a taxa de câmbio permitir ao biocombustível brasileiro ser competitivo, espera-se crescimento ainda maior para os próximos anos. Segundo Quenó (2015), as principais empresas com potencial para exportar sua produção estão localizadas no sul do País, nos estados de Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul por conta da proximidade com os portos.

O preço de venda desse biocombustível varia de R\$ 450,00 a R\$ 600,00 por tonelada (FOB na fábrica), no mercado interno brasileiro. No processo de fabricação dos *pellets*, o custo

alto da produção é o principal desafio. Produzir mais, com melhor qualidade e com o menor custo é a chave para que esses produtores se tornem competitivos com os principais produtores mundiais (EUA, Canadá e Rússia) e alcancem o mercado mais qualificado da exportação (GARCIA, 2014a; SPANHOL et al., 2015).

A estagnação da produção de *pellets* no Brasil, verificada nos últimos anos, tem explicação no lento desenvolvimento do mercado interno e na falta de conhecimento do produto energético pelos empresários (GARCIA et al., 2016). Atualmente, as principais aplicações são na geração de energia térmica para pizzarias, padarias, hotéis, parques aquáticos, academias de natação, estufas de pintura, indústrias alimentícias, galvanoplastia a quente, lavanderias industriais, indústrias de ressolagens de pneus, indústrias de plásticos, aquecimento de aviário. Estes segmentos consomem, aproximadamente, 95% da produção interna. Aplicações exóticas também são encontradas, como granulados higiênicos para substituir a tradicional “areia do gato” e *pellets* para combater a dengue, que consomem o restante da produção nacional (GARCIA; CARASCHI; VENTORIM, 2016).

2.2 A BIOMASSA VEGETAL

Biomassa é definida como toda a matéria orgânica, não fóssil, de origem vegetal, animal ou microbiana. Para fins energéticos, a biomassa vegetal compreende todas as plantas cultivadas, descartes das lavouras, resíduos florestais e agroindustriais (DIAS et al., 2012; SAIDUR et al., 2011). É uma das mais antigas fontes de energia utilizadas pelo homem e foi deixada de lado no século XX, especialmente nos países desenvolvidos, em virtude da maior densidade energética do carvão mineral, gás natural, petróleo e seus derivados (SALDARRIAGA et al., 2015).

Estima-se que 19,1% de todo o consumo mundial de energia venha da biomassa vegetal e a metade desse montante ainda é usado de forma primitiva, para cozinhar e aquecer, nos países subdesenvolvidos (SAWIN; FREYR; RICKERSON, 2015). No Brasil, a biomassa é responsável por 27,2% de toda a produção de energia primária e, por conta da abundância de energia hídrica, somente 7,3% da geração de energia elétrica utiliza esse recurso para a conversão termoelétrica. Os principais consumidores de biomassa são os setores industriais e alimentos & bebidas com 49,2% e 26,7%, respectivamente (BRASIL, 2015).

A biomassa vegetal é um recurso renovável de energia que pode ser produzida em um período relativamente curto. Ela pode ser considerada como uma das fontes de energia solar porque as plantas crescem absorvendo dióxido de carbono da atmosfera e transformando-os em carboidratos, por meio da fotossíntese. No crescimento da planta ela absorve quase todo CO₂ emitido na queima, fechando o ciclo do carbono. Por essa razão, ao contrário dos combustíveis fósseis, é um biocombustível com baixas emissões líquidas de carbono (CHEN et al., 2015; QIU, 2013).

De acordo com Karkania et al. (2012); Rentizetas et al. (2009); Zhang et al. (2010), as principais vantagens em se produzir energia a partir da biomassa são: CO₂ neutro, mínima presença de enxofre, redução da dependência do petróleo e crescimento da oferta de empregos nas áreas rurais. Além disso, as baixas emissões de gases prejudiciais ao meio ambiente, como o óxido de enxofre (SO_x) e de nitrogênio (NO_x), durante a combustão da biomassa, também desempenham um papel positivo na redução da formação de chuva ácida. Por outro lado, esses autores apontam como fatores negativos a heterogeneidade de formas, baixa densidade, alto teor de umidade, dificuldades para a colheita, transporte e armazenamento.

Por conta da demanda gerada por energia limpa e produtos sustentáveis, é muito comum encontrar nas embalagens a mensagem de que os *pellets* têm “CO₂ neutro”. No entanto, muitos autores (KYLILI; CHRISTOFOROU; FOKAIDES, 2016; PA et al., 2012; RÖDER; WHITTAKER; THORNLEY, 2015) argumentam que ao analisarem as emissões gasosas, por meio do ciclo de vida do produto, de toda a cadeia produtiva dos *pellets*, as emissões líquidas não são totalmente neutras como se anuncia. Melhorar a eficiência energética na colheita e no transporte, bem como otimizar operações industriais de fabricação dos *pellets* são apontadas como solução para zerar as emissões líquidas de gases do efeito estufa como se deseja, porque nessas operações ocorrem intensos usos de recursos energéticos (PA et al., 2012).

Ao contrário da energia solar e eólica, que dependem de sazonalidades climáticas, a biomassa tem a vantagem de poder ser estocada e guardada para uso posterior, garantindo assim o fornecimento contínuo de energia térmica (ROSILLO CALLE et al., 2007).

Geralmente, a biomassa é classificada em cinco categorias básicas, segundo os estudos de Ahmad et al. (2016):

a) Madeira virgem – obtidos das florestas ou de produtos florestais, como a madeira, *pellets* e briquetes de madeira, cavacos e resíduos do processamento da madeira.

b) Culturas energéticas – têm alto rendimento e cultivadas especificamente para geração de energia, como o eucalipto para fins energéticos, gramíneas perenes como o capim-elefante, a cana-energia, o sorgo e o bambu;

- c) Resíduos agrícolas – restos de plantios agrícolas em geral, incluem o bagaço de cana, cascas e palhas de produtos agrícolas;
- d) Resíduos de alimentos – incluem gordura animal, dejetos, fezes e esterco;
- e) Resíduos de processos industriais – licor negro (lixívia) da indústria de celulose e papel e tortas de filtros, lodos industriais, etc.

Rosillo Calle et al. (2007) simplificam as cinco categorias iniciais em apenas duas: lenhosa (recurso florestal - madeira) e não-lenhosa (gramíneas como sorgo, capim-elefante, bambu e bagaço de cana), assim como referido nas normas ISO 17225 (2014).

Com o aumento das demandas por energia renovável, desenvolve-se novas formas de se utilizar com mais eficiência a biomassa vegetal e seus resíduos. Este aproveitamento pode ser feito por meio da combustão direta, processos termoquímicos (gaseificação, pirólise, liquefação), processos biológicos (fermentação) ou por meio de processamento mecânico, transformando os resíduos agrofloretais em um material compactado e denso como os *pellets* e os briquetes (PATEL; ZHANG; KUMAR, 2016).

Para Tao et al. (2012), a escolha da melhor forma de aproveitamento da biomassa vegetal depende das características físicas (dimensões, teor de umidade, densidade e durabilidade mecânica), químicas (teores de extrativos, holocelulose, lignina e cinzas), análise elementar (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre) e energéticas (poder calorífico superior, inferior e útil, densidade energética) dos materiais.

Políticas estão sendo implementadas nos Estados Unidos, Reino Unido e no resto da Europa para promover a utilização das biomassas vegetais como fonte para substituir os combustíveis fósseis. As culturas energéticas, de ciclo curto, dedicadas à geração de energia térmica na combustão direta, como é o caso do capim-elefante, do sorgo e outras gramíneas, são investigadas para esta finalidade (REINO UNIDO, 2013; SLADE; PANOUTSOU; BAUEN, 2009).

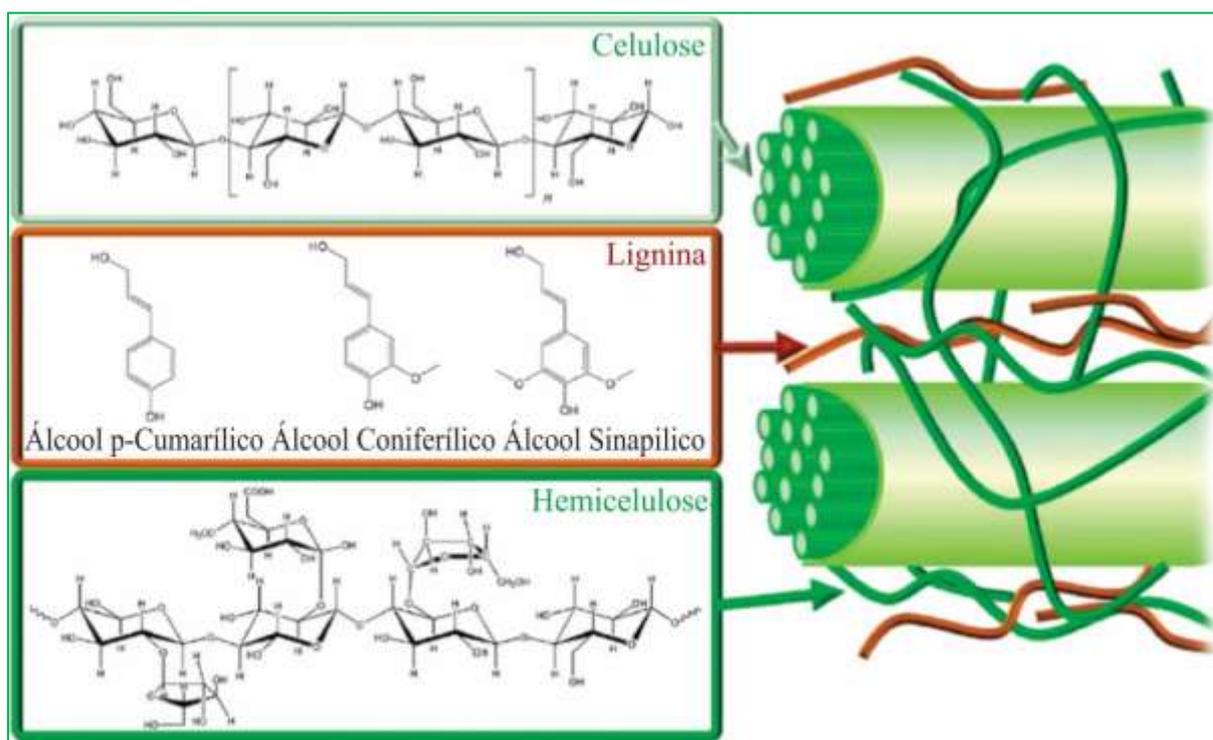
Apesar dos esforços governamentais e dos subsídios oferecidos aos produtores dessas e outras culturas energéticas, o cultivo no Reino Unido teve baixo crescimento na última década (ADAMS et al., 2011; SHERRINGTON; MORAN, 2010), mas apesar disso, o interesse pelas culturas energéticas para redução das emissões poluentes tende a crescer nas próximas décadas fortalecidas pelos termos assumidos na Conferência do Clima, COP21, que ocorreu na França em dezembro de 2015 (ADAMS; LINDEGAARD, 2016). Países desenvolvidos estão interessados, além de tudo, na segurança do fornecimento de biomassa vegetal quando a oferta de madeira diminuir. Por isso, conhecer mais sobre o potencial das culturas energéticas agora é melhorar a previsibilidade das características dos biocombustíveis e da matéria-prima. Depois,

com o conhecimento adquirido, gerenciar com maior segurança, a produção e o fornecimento de energia a partir da biomassa vegetal (TAO et al., 2012).

2.2.1 Os componentes elementares da biomassa vegetal

A biomassa vegetal é composta de três elementos principais: carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O), além de pequenas quantidades de nitrogênio (N) e alguns traços de elementos minerais. Os três principais componentes da biomassa são a celulose, as hemiceluloses e a lignina (Figura 2). Outros componentes orgânicos minoritários de baixa massa molecular como os extrativos e compostos inorgânicos são relatados em sua composição.

Figura 2: Principais componentes da biomassa vegetal: celulose, hemiceluloses e lignina



Fonte: Adaptado de Bach e Skreiberg (2016).

A celulose é a macromolécula orgânica mais abundante na Terra, tem cadeia não ramificada constituída por unidades β-D-anidroglicopiranoose e com ligações glicosídicas β 1-4, que formam longas cadeias lineares. Já as hemiceluloses são macromoléculas de composição variável e com estrutura molecular semelhante à da celulose, no entanto, é mais curta e apresenta ramificações (BACK; SKREIBERG, 2016).

Quanto à lignina, sabe-se que existem três principais grupos de ligninas: ligninas de coníferas (gimnospermas), ligninas de folhosas (angiospermas) e ligninas de gramíneas (não lenhosas ou de culturas herbáceas). Na Figura 2 observa-se os três precursores primários da lignina que é a responsável pela rigidez dos galhos, caule e ramos da biomassa vegetal (BACH E SKREIBERG, 2016). Nos *pellets*, ela tem função de adesão que aglutina, naturalmente, as partículas umas às outras contribuindo com a resistência mecânica do biocombustível (OBERNBERGER; THEK, 2010; ROSILLO CALLE et al., 2007).

As hemiceluloses e a celulose são polissacarídeos que compõem as paredes das fibras da madeira. A lignina, por sua vez, é uma macromolécula com a finalidade de manter as fibras juntas. Com base nos estudos de Telmo e Lousada (2011a), madeiras moles (*softwoods*) contêm entre 55,5-60,0% de holocelulose, 30,0-34,5% de lignina Klason e 6,1-12,7% de extrativos. Já as madeiras duras (*hardwoods*) tropicais possuem 48,6–61,3% de holocelulose, 32,6–41,4% de lignina Klason e 4,3-13,2% de extrativos. Quanto aos teores energéticos, a holocelulose tem PCS médio de 18,60 kJ g⁻¹ e a lignina de 23,26 a 26,58 kJ g⁻¹.

A lignina sulfonada é um valioso resíduo do processo de polpação da indústria de celulose e papel muito utilizada como recurso energético. Porém, também é utilizada como material ligante na preparação de ração animal no formato de *pellets*. De acordo com Lora (2008), que pesquisou diversas aplicações para este subproduto industrial, além de função adesiva e aglutinante, ela também desempenha função de agente lubrificante minimizando desgastes mecânicos das matrizes peletizadoras causados pelo atrito.

Com relação à função ligante, Furtado et al. (2010) estudando o processo de compactação de briquetes, afirmaram que a lignina presente na biomassa vegetal atinge a temperatura de transição vítrea, tornando-se uma cadeia polimérica mais flexível, que se reorganiza e atua como agente de ligação natural entre as partículas. Entretanto, em condições normais de temperatura e pressão, a lignina volta a ser rígida e apresenta um aspecto vitrificado, que produz uma camada superficial e brilhosa, que protege os briquetes e *pellets* da umidade.

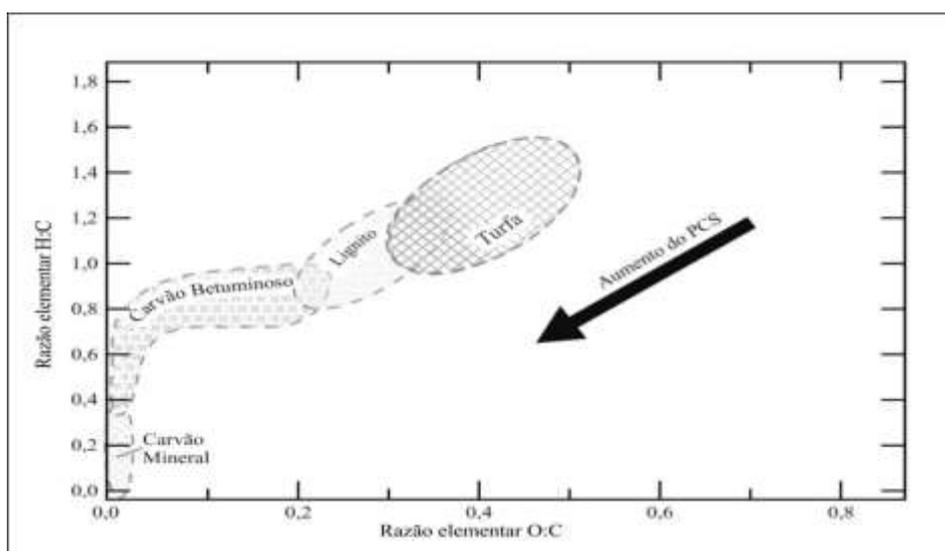
Estudos de Pelaez-Samaniego et al. (2014) demonstraram a importância da lignina para adesão natural das partículas durante o processo de peletização. Eles mostraram que parte da lignina migra, a partir da parede celular e lamela média, de acordo com as condições de temperatura do processo. Assim, o controle da temperatura pode ser executado para aumentar ou diminuir a quantidade de lignina na superfície dos *pellets*, melhorando as suas características mecânicas. Os estudos de Berghel et al. (2013), na Suécia, adicionando de 1,0 a 4,0 % de lignina *kraft* na serragem da madeira para a produção de *pellets*, também aumentaram a durabilidade mecânica das amostras.

Os extrativos orgânicos são considerados o quarto componente principal da biomassa vegetal e contribuem para propriedades como a cor, odor, a resistência à deterioração, a densidade, a higroscopicidade e, sobretudo, a inflamabilidade¹ que é um parâmetro importante na utilização da madeira para energia. Os extrativos são chamados assim porque podem ser removidos pela extração em solventes como água, álcool, acetona, benzeno, éter e possuem substâncias como os taninos, óleos essenciais, gorduras, resinas e ceras (OBERNBERGER; THEK, 2010). Diversos estudos relacionam o teor de extrativos de um material com o seu poder calorífico: o pinus que, em geral, tem maior teor de resinas, possui maior PCS em relação as folhosas (DEMIRBAS, 2001; TELMO; LOUSADA, 2011b).

2.2.2 Diagrama de Van Krevelen

O Diagrama de Van Krevelen (Figura 3) é construído utilizando a razão elementar entre hidrogênio e carbono, como a ordenada, e de oxigênio e carbono como abscissa. As principais classes químicas de compostos (tais como a lignina, carboidratos) têm a sua própria relação característica H:C e O:C que está localizado neste plano cartesiano (KIM; KRAMER; HATCHER, 2003).

Figura 3: Diagrama de Van Krevelen que relaciona relação elementar H:C/O:C



Fonte: Adaptado (KIM; KRAMER; HATCHER, 2003).

¹ Inflamabilidade é a facilidade com que a biomassa queima ou entra em ignição, causando a combustão.

Este tipo de diagrama pode ser usado para comparar a biomassa com outros combustíveis e inferir sobre a composição química deles além de aspectos da combustão. Uma fração dominante em muitos combustíveis de biomassa está associado com os grupos funcionais contendo oxigênio. O potencial destes grupos é maior na biomassa vegetal do que na maioria dos carvões em virtude do teor de oxigênio mais elevado, que caracteriza esses materiais (BAXTER, 1993; JENKINS et al., 1998).

A aplicação do diagrama pode ser exemplificada com o carvão mineral que contém entre 75-90% de carbono enquanto que, na biomassa vegetal, esse conteúdo é cerca de somente 50%. Isso significa que o PCS da biomassa é mais baixo. No entanto, os combustíveis de biomassa vegetal contêm mais componentes voláteis e são mais reativos do que o carvão: a 500°C, cerca de 85% da massa da madeira é normalmente convertida em componentes gasosos. No diagrama de Van Krevelen, essas diferenças entre um tipo de combustível e outro podem ser explicadas pela razão elementar entre O:C e H:C (CHEN et al., 2015; CHEN et al., 2016b; LICURSI et al., 2015).

O carbono no combustível é a principal fonte de energia na combustão. O hidrogênio é também uma importante fonte de energia no processo, mas o seu teor elevado contido no combustível é geralmente acompanhado por um menor teor de carbono. Assim, biomassas vegetais com maiores teores de hidrogênio e oxigênio são benéficas para a queima do combustível, mas reduz o poder calorífico da biomassa como um todo (CHEN et al., 2015; SAIDUR et al., 2011).

2.2.3 O enxofre na biomassa

O enxofre é um macronutriente secundário para as plantas, embora seja essencial para o crescimento dela. É incorporado principalmente pelas raízes, na forma de sais de íons sulfatos (SO_4^{2-}), ou pela copa como SO_2 . É transportado até as folhas pelo xilema e floema e está concentrado nos ápices de brotos e raízes, enquanto que nas plantas geradoras, ele é encontrado nos tecidos reprodutivos (KAUFMAN et al., 2014). Em torno de 65% do enxofre total das plantas é inorgânico, encontrado principalmente na forma de sais de íons sulfatos.

Na biomassa lenhosa, a presença de enxofre depende da região analisada, mas geralmente é mais baixo no centro dos troncos do que nas camadas externas. Já na biomassa não lenhosa,

eles foram encontrados em raízes e nas sementes de algumas espécies herbáceas (HAWKESFORD; DE KOK, 2006; KAUFMAN et al., 2014).

Estudos de García et al. (2015), analisaram o teor de enxofre de diversos resíduos agroflorestais como a casca de arroz, o sorgo e a madeira de pinus e encontraram valores referenciais entre 0,1 – 0,6% de massa seca. Já os estudos de Pirraglia et al. (2012), analisando seis espécies de eucaliptos, concluíram que a composição de enxofre nessa biomassa lenhosa era insignificante, ou seja, tipicamente inferior a 0,1%. Com este mesmo alinhamento estão outros estudos (AHMAD et al., 2016; AXELSSON et al., 2012; FENG et al., 2013; PELAEZ-SAMANIEGO et al., 2015; PIRRAGLIA et al., 2012; RENDEIRO et al., 2008). Eles orientam que na biomassa vegetal os teores de enxofre são tão pequenos que podem ser desprezados como medida de simplificação nos cálculos. Apesar disso, a combustão do enxofre contribui para aumentar o PCS do combustível. Entretanto, o teor de enxofre está relacionado com complicações ambientais como emissões de poluentes e chuva ácida, por isso seu limite é rigidamente monitorado pelas normas de qualidade dos biocombustíveis sólidos (TAO et al., 2012).

Vassilev et al. (2010) observaram uma ampla faixa de teores de enxofre nas biomassas vegetais lenhosas e não lenhosas. Em seus estudos de revisão sobre a composição química, eles analisaram 86 variedades de biomassas vegetais e concluíram que o teor de enxofre pode variar numa faixa que vai de 0,01 até 2,3%.

2.3 AS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS *PELLETS* DE BIOMASSA VEGETAL

Nos países da União Europeia, sobretudo Itália e Reino Unido que são os maiores importadores dos *pellets*, a utilização de sistemas de aquecimento residencial movidos por esse biocombustível aumentou muito na última década. Os limites de emissões e a eficiência de sofisticados equipamentos variam, entre outras coisas, em função da qualidade do biocombustível. Assim sendo, estabeleceu-se normas rígidas de qualidade para os *pellets* de uso residencial e comercial (DUCA et al., 2012; VERMA et al., 2012).

Alguns parâmetros de qualidade dos *pellets* para uso energético, como o teor de cinzas e o PCS, estão relacionados com a matéria-prima utilizada. Já a durabilidade mecânica e a densidade a granel, por exemplo, estão relacionadas com a gestão do processo de fabricação (ARSHADI et al., 2008; DUCA et al., 2012). Mas, para Furtado et al. (2012), as principais

características utilizadas para qualificar energeticamente uma biomassa vegetal são: o teor de umidade (TU), o teor de cinzas (CZ) e o poder calorífico superior (PCS). Na conversão da biomassa para energia térmica, esses três parâmetros são fundamentais para a definição do tipo do queimador que poderá ser utilizado e na quantidade de energia que estará disponível.

Muitos países europeus desenvolveram suas próprias normas para a qualidade, armazenamento, transporte e combustão de biomassa densificada, mas em 2012, surgiu a norma CEN/TS 14961-2 (2012) para padronizar e unificar a certificação no mercado europeu. Ela durou cerca de dois anos, e desde abril de 2014, o mercado segue os requisitos estipulados no conjunto de normas internacionais ISO 17225 (2014), parte 1, 2 e 6. Essa nova legislação informa os padrões de qualidade limites para os produtos densificados (*pellets* e briquetes industrial e não industrial) produzidos por qualquer biomassa vegetal. Por isso, ela é dividida em várias partes, como pode-se observar na Tabela 3.

Tabela 3: As normas de qualidades e a sua abrangência nas especificações de qualidade

NORMA	ABRANGÊNCIA
ISO 17225-1: Especificações do combustível e classes - Parte 1 - Requerimentos Gerais	Determina as especificações para o tipo de matéria-prima provenientes de biomassa vegetal. Proíbe material contaminado por qualquer substância química adesiva.
ISO 17225-2: Combustíveis sólidos: Especificações do combustível e classes - Parte 2 - <i>pellets</i> de madeira	Determina as especificações dos <i>pellets</i> de madeira classificados para uso industrial e não-industrial. Esta Norma abrange apenas <i>pellets</i> de madeira produzidos a partir das seguintes matérias-primas: madeira virgem, resíduos da indústria de processamento de madeira (serragem, maravalha e pó de serra) e resíduos de madeira (cascas e folhas). Proíbe madeira de demolição e madeira tratada termicamente como a madeira torrificada.
ISO 17225-3: Parte 3	Determina as especificações para os briquetes
ISO 17225-4: Parte 4	Determina as especificações dos cavacos de madeira
ISO 17225-5: Parte 5	Determina as especificações para a lenha
ISO 17225-6: Parte 6 - Classificação dos <i>pellets</i> não-lenhoso e gramíneas	Determina as especificações de <i>pellets</i> não lenhoso como biomassas herbáceas, resíduos de agricultura, biomassa aquática e misturas de biomassas.

Obs: Nesse estudo, as partes 1, 2 e 6, foram as mais importantes por tratarem, especificamente, de *pellets*.

Essas especificações têm maior preocupação com as aplicações de pequena escala, como a utilização residencial, o pequeno ponto comercial e as pequenas instalações prediais. As aplicações de maior escala, como uma usina termoelétrica, por exemplo, têm equipamentos de controle de poluição que captura os poluentes e libera o gás filtrado e limpo para a atmosfera, desta forma, eles podem utilizar *pellets* industriais com características de qualidades inferiores aos residenciais (KYLILI; CHRISTOFOROU; FOKAIDES, 2016). Então, tem-se dois tipos de aplicações:

→ *Pellets* para uso em pequena escala - qualidade superior, com baixa quantidade de finos (causam poeira e sujeira nas instalações), de cinzas (exigem manutenção constante dos equipamentos) e comprimento uniforme (para não causar obstruções na rosca sem fim do queimador).

→ *Pellets* para uso em larga escala – a quantidade de finos, de cinzas e o comprimento são de pouca importância, porque sistemas industriais mais robustos conseguem superar essas limitações técnicas.

Esses padrões, monitorados pela norma ISO 17225 (2014), mostrados na Tabela 4, incluem os valores limites para as dimensões, teores de cinzas, durabilidade mecânica, poder calorífico inferior, composição química entre outros (DUCA et al., 2012). No Brasil, ainda não há norma regulamentadora oficial para a padronização de combustíveis sólidos como os *pellets* ou briquetes. Entretanto, há uma Resolução Estadual que estabelece as diretrizes para controle de qualidade de carvão vegetal publicada pela Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo (SAA). Trata-se do Selo São Paulo – Carvão Premium, promulgado pela Resolução nº 40 SAA, de 14 de dezembro de 2015 (SÃO PAULO, 2015). Ela visa determinar um padrão de qualidade mínimo para o carvão vegetal para uso doméstico, incluindo indicadores para teor de umidade, teor de carbono fixo, teor de materiais voláteis, teor de cinzas, tamanho das peças, mão de obra utilizada, dentre outros.

2.3.1 O teor de cinzas da biomassa

O teor de cinzas é a fração inorgânica (mineral) da biomassa na forma de óxidos e constitui uma das mais importantes características de qualidade do biocombustível (OBERNBERGER; THEK, 2010; TOSCANO et al., 2013). Os principais elementos químicos minerais que, durante o processo de combustão, produzem as cinzas remanescentes são: Ca, Si, K, Na, Mg, Fe e Ti (ORECCHIO et al., 2016).

Tabela 4: Especificações internacionais de qualidade dos *pellets* de biomassa vegetal

Norma Internacional ISO 17225		Parte 2: <i>Pellets</i> de biomassa - Florestal (C3)						Parte 6: <i>Pellets</i> de biomassa - Gramíneas (C4)	
Propriedades	Unid.	Uso Residencial e comercial			Uso Industrial			Geral	
		A1	A2	B	I-1	I-2	I-3	A	B
Biomassa Vegetal		madeira virgem	troncos finos e resíduos de madeira	resíduos madeireiros, cascas e folhas	madeira virgem	troncos finos e resíduos de madeira	resíduos madeireiros, cascas e folhas	bagaço de cana, bambu, sorgo, capim-elefante	
Diâmetro	mm	6,0 ±1 ou 8,0 ±1						6,0 - 10,0	
Comprimento	mm	3,15 ≤ L ≤ 40,0			3,15 ≤ L ≤ 40,0			3,15 ≤ L ≤ 40,0	
Densidade à granel	Kg m ⁻³	≥ 600			≥ 600			≥ 600	
Umidade	%	< 10,0			< 10,0			≤ 12	≤ 15
Teor de cinzas	%	≤ 0,7	≤ 1,2	≤ 2,0	≤ 1,0	≤ 1,5	≤ 3,0	≤ 5,0	≤ 10,0
PCI	MJ kg ⁻¹	≥ 16,5			≥ 16,5			≥ 14,1	≥ 13,2
Enxofre	%	≤ 0,04	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05			≤ 0,20	
Nitrogênio	%	≤ 0,3	≤ 0,5	≤ 1,0	≤ 0,3		≤ 0,6	≤ 1,5	≤ 2,0
Durabilidade	%	≥ 97,5		≥ 96,5	≥ 97,5		≥ 96,5	≥ 97,5	≥ 96,0
Aditivos	%	Proibido qualquer tipo			Declarar o tipo e a quantidade				

Fonte: Adaptado da norma Internacional (ISO 17225, 2014).

A composição das cinzas de qualquer tipo de biomassa vegetal depende de vários fatores apontados por Vassilev et al. (2013a), como: espécie vegetal, processo de crescimento da planta, idade, doses de fertilizantes, tipo de colheita, transporte utilizado e forma de estocagem. No entanto, ele está mais diretamente relacionado com a matéria-prima utilizada, porque os componentes originais da biomassa são os precursores da formação das cinzas residuais. Esses autores classificam a formação dessas cinzas em três origens principais (Tabela 5) e acrescenta que a identificação sistemática, quantificação e caracterização da composição química são os passos iniciais e mais importantes para a correta utilização da biomassa como combustível.

Neste mesmo sentido, para Toscano et al. (2013), os materiais inorgânicos, presentes na biomassa, representam um problema sério na combustão porque causam a formação de escória, incrustação e corrosão nos equipamentos, diminuindo sua eficiência térmica. Da mesma forma, ao analisar a influência do teor de cinzas nas operações de um aquecedor residencial, os resultados de Öhman et al. (2004) revelaram a formação de incrustações e depósitos minerais residuais que dificultaram o bom funcionamento do aparelho. Os autores não recomendaram a utilização de biomassas ricas em cinzas (teor de cinzas > 2,0%), como a casca de pinus e a casca de arroz, nesses equipamentos de uso doméstico.

Outro problema relatado por alguns autores é o baixo ponto de fusão das cinzas, provocado pela presença de elevados teores de óxido de potássio (K_2O), que formam as incrustações e causam corrosão nas superfícies metálicas dos equipamentos de transferência de calor (GARCIA-MARAVÉ et al., 2014; LEITE et al., 2014; WERTHER et al., 2000). Em contrapartida, Rendeiro et al. (2008) não observaram a formação de escória em combustíveis que possuem teores de cinzas inferiores a 6%. Esses autores acrescentam ainda que a formação de escória para o teor de cinzas entre 6 e 12 % dependerá da sua temperatura de fusão.

Na análise de biomassa não lenhosa, os nutrientes disponíveis, a qualidade do solo, os fertilizantes e as condições climáticas têm impacto significativo nos teores de cloro, potássio, fósforo e sódio das cinzas residuais (SAIDUR et al., 2011). Esses autores mostraram que as cinzas de biomassas lenhosas (madeira), em geral, são ricas em cálcio e potássio e tem pouco silício. Mas, de maneira oposta, as cinzas de biomassas não lenhosas (bagaço de cana, sorgo, capim-elefante), em geral, são ricas em silício e tem baixos teores de cálcio e potássio.

A própria norma ISO 17225 (2014) reconhece que há grande variabilidade entre os teores de cinzas das biomassas vegetais, quando estabelece valores entre 0,7 - 3,0 % para as biomassas lenhosas e 5,0 - 10,0% para as não lenhosas.

Tabela 5: Classificação do processo de formação das cinzas nas biomassas

Origem	Processo de Formação	Lugar de Formação	Tempo de formação	Mecanismo de Formação
Primária	Natural	Biomassa	Antes e durante o crescimento da planta e depois que ela se decompõe	Fase original ou mineral que não sofreu transformação na fase de combustão
Secundária	Natural	Instalação de combustão	Durante a combustão	Novas fases geradas pelas reações entre os componentes sólidos, líquidos e gasosos preexistentes e os recém-formados (carbonização, cristalização, decomposição, dissolução, evaporação, fragmentação, oxidação, vitrificação, volatilização, fusão, redução e outros)
Terciária	Antropogênica	Facilidades do transporte e local de disposição do material	Durante o transporte e no estoque de resíduos	Novos minerais incorporados no transporte ou no local de estocagem

Fonte: (VASSILEV et al., 2013a)

Portanto, o teor de cinzas da biomassa vegetal representa a porcentagem de componentes inorgânicos (minerais) contidos no material por meio da agregação (natural ou antropogênica) ao longo da vida do vegetal, ou ainda, por contaminação durante os processos de colheita, transporte e manuseio. Elas são componentes indesejáveis nos processos industriais e, principalmente, no uso doméstico da biomassa (aquecimento residencial) porque diminuem o poder calorífico do combustível, produzem maior quantidade de resíduos para ser removido no

final da combustão e a interação desses com partes metálicas favorecem o aparecimento da corrosão (ÖHMAN et al., 2004; VAMVUKA; KAKARAS, 2011; VASSILEV et al., 2013a, 2013b; WERKELIN et al., 2011).

Considerando somente a biomassa vegetal dos estudos de Vassilev et al. (2010), que analisaram a composição química elementar de 86 variedades, os resultados mostraram que o teor de cinzas pode variar numa faixa que vai de 0,1 até 20,1%. Isso explica a grande variabilidade de valores que esses materiais podem apresentar e comprova a necessidade de análises químicas preliminares para seu eficiente aproveitamento como energia.

2.3.2 O teor de umidade da biomassa

A umidade variável nem sempre causa problemas na utilização da biomassa como combustível. Para a compactação dos *pellets*, por exemplo, a umidade é fundamental para melhorar o processo de densificação. Mas, em geral, quanto maior o teor de umidade menor será a produção de calor por unidade de massa, tendo em vista que a presença de água representa perda de poder calorífico, uma vez que parte da energia liberada é utilizada na vaporização. A umidade da biomassa vegetal pode interferir, positivamente, no processo de densificação de três maneiras diferentes: (a) por diminuição da temperatura de transição vítrea da lignina; (b) promovendo a formação de ligações de hidrogênio e (c) através do aumento da área de contato das partículas por forças de Van der Waals (TUMULURU, 2014). Mani, Tabil e Sokhansanj (2003) também observaram que a umidade na biomassa, durante o processo de densificação, atua como um aglutinante e melhora a ligação através das forças de Van der Waals, aumentando a área de contato da partícula.

A literatura mostra certa divergência para a faixa de umidade ideal para o processo de compactação de biomassa vegetal. Uns relatam que o teor de umidade para *pellets* e briquetes, está entre 7 e 23% (CHANEY; LIU; LI, 2012; DEMIRBAS, 2004; NIELSEN et al., 2009; SERRANO et al., 2011). O estudo de Tumuluru (2014) concluiu que a umidade ótima para produzir compactados a partir de casca de árvores, alfafa e gramíneas é de 8%. Já Stelte et al. (2011a; 2011b); Chen et al. (2016a) relatam que, durante a densificação da maior parte das biomassas vegetais, o teor de umidade mais adequado para o processo está entre 8-16%. Não há estudos de produção de *pellets* de biomassa vegetal com altos teores de umidade.

2.3.3 A durabilidade mecânica dos *pellets* de biomassa

A durabilidade mecânica dos *pellets* é uma das principais características físicas de qualidade do biocombustível compactado. Ela representa a resistência do material, em relação ao atrito mecânico, que conduz à produção de pó durante a movimentação, transporte e armazenagem dos *pellets*. Os principais inconvenientes gerados dessas emissões de particulados são: para o ambiente de uso, deixam poeira e sujeira; para a saúde, problemas respiratórios, se as partículas forem inaladas; para o equipamento, oscilações e instabilidade na combustão; e nos navios cargueiros, os finos e o pó geram riscos graves de incêndios e explosões (AHN et al., 2014; CARONE; PANTALEO; PELLERANO, 2011; KALIYAN; MOREY, 2009; TEMMERMAN et al., 2006; TUMULURU, 2014).

Lehtikangas (2001) produziu *pellets* de madeira com uma mistura de 60% de Norway spruce (*Picea abies*) e 40% de Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) na Suécia e os resultados mostraram que a durabilidade mecânica foi positivamente influenciada pelo teor de lignina, pela densidade de cada partícula e pelo teor de umidade. No entanto, os estudos realizados por Obernberger e Thek (2004) contrariam, categoricamente, esses resultados. Esses autores analisaram 38 amostras comerciais de *pellets* de madeira, de diversos países europeus, e concluíram que nenhuma correlação foi detectada entre teor de umidade, teor de lignina e densidade das partículas com a DU. Eles alegam que outras variáveis do processo interferem na durabilidade mecânica como tempo, temperatura, pressão, taxa de compressão e tamanho das partículas e não se pode apontar, com certeza, qual é a principal. A favor de seus resultados pesa o fato de que os *pellets* foram produzidos em diferentes fábricas, com diferentes tecnologias, sob diferentes condições de densificação e a partir de diferentes espécies de biomassa lenhosa.

Alguns produtores europeus já utilizam um agente ligante, do tipo lignosulfonato ou amido de milho, para melhorar o processo de peletização. Eles têm a função de lubrificar o canal da matriz com o objetivo de diminuir o consumo de energia e melhorar a durabilidade mecânica dos *pellets* (AHN et al., 2014). Os lignosulfonatos, que são subprodutos do processo de polpação sulfito da indústria de celulose, são os agentes ligantes mais utilizados pelos produtores, por terem poder aglomerante que aumenta a resistência mecânica. Mas por outro lado, aumenta a emissão de gases poluentes. Por esse motivo, a norma ISO 17225-2 (2014) proíbe qualquer tipo de aglutinante para *pellets* de uso residencial e, para os biocombustíveis industriais, exigem que o fabricante declare o tipo e a quantidade adicionada na sua produção.

A utilização de ligantes naturais tem sido estudada para aumentar a DU de *pellets*, sobretudo de biomassas com baixo teor de lignina. Ahn et al. (2014) estudaram a contribuição de ligantes como a casca de café, cones de pinus e lignina em pó, na resistência mecânica dos compactados de biomassa vegetal. Os seus resultados indicaram melhora na DU com esses ligantes, mas o ajuste da umidade, na alimentação, também contribuiu quando esses ligantes estavam presentes.

Portanto, mais estudos são necessários para determinar as condições ideais para a peletização e para a produção de *pellets* com alta DU e, no caso dos ligantes, custos associados com esses materiais precisam ser considerados nessas análises.

O que se sabe, com certeza, é que a exposição dos *pellets* agroflorestais, mesmo em pequenos intervalos de tempo, a ambientes de elevada umidade relativa, prejudica a resistência e a durabilidade mecânica porque funcionam como agente desagregador entre as partículas (KALIYAN; MOREY, 2009).

2.3.4 Densidade da biomassa vegetal

A densidade ou massa específica da biomassa vegetal pode ser classificada de duas formas, de acordo com Rendeiro et al. (2008): massa específica e massa específica aparente.

a) Massa específica é a relação entre a massa contínua de biomassa pelo volume que essa massa contínua ocupa, de acordo com a equação (1):

$$\rho = \frac{m}{V} \quad [\text{kg m}^{-3}] \quad (1)$$

Onde ρ é a massa específica, dado em kg m^{-3} ; m é a massa da biomassa, dado em kg, e V é o seu volume, dado em m^3 . O conceito de massa específica é aplicável somente se a matéria é contínua, isto é, no volume ocupado não existem descontinuidades ou espaços vazios.

b) Massa específica aparente ou densidade a granel é definida como a massa total de biomassa armazenada em um volume conhecido, dividido pelo valor desse volume, de acordo com a equação (2):

$$D_g = \frac{m_{\text{granel}}}{V} \quad [\text{kg m}^{-3}] \quad (2)$$

Onde D_g é a densidade a granel da biomassa, dado em kg m^{-3} ; m_{granel} é a massa a granel do montante de biomassa colocada aleatoriamente até encher o volume do recipiente, dado em kg e V é seu volume, dado em m^3 .

A densidade a granel será sempre menor que a massa específica, pois os fragmentos amontoados deixam espaços vazios entre si, reduzindo a massa contida no mesmo volume. De maneira geral, a massa específica aparente de resíduos de madeira tem, aproximadamente, um quarto da massa específica da madeira, aumentando esse valor com a diminuição da granulometria do resíduo (OBERNBERGER; THEK, 2010).

A indústria florestal tradicionalmente mede a madeira pelo seu volume (m^3), porque para o uso na construção civil, por exemplo, ela tem dimensões padronizadas e uniformes. No entanto, em virtude da heterogeneidade dos combustíveis oriundos da biomassa vegetal (cavacos, maravalhas, serragens, galhos, folhas), precisam ser medidos por massa porque o poder calorífico é referido em uma base mássica (kJ kg^{-1}). Além disso, por ter espaços vazios característicos no material, o volume não é um método de medição preciso para a biomassa agroflorestal (ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010).

Outra unidade importante para medidas de biomassa é o volume específico que pode ser definido como o inverso da densidade a granel, como mostrado na equação (3):

$$V_e = \frac{1}{D_g} \quad [\text{m}^3 \text{t}^{-1}] \quad (3)$$

O volume específico (V_e) tem a função de padronizar o volume da biomassa sólida em relação a uma massa conhecida. Na Tabela 6 são apresentados os volumes específicos de algumas biomassas vegetais para referência.

Tabela 6: Fator de cubagem ou volume específico de biomassas vegetais

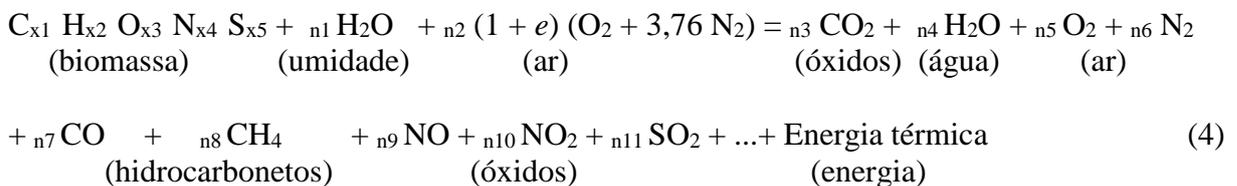
Biomassa vegetal ($\approx 10\%$ $TU_{\text{base seca}}$)	Volume específico referencial ($\text{m}^3 \text{t}^{-1}$)
Cavacos de madeira - folhosas	4,4
Cavacos de madeira - coníferas	5,2-5,6
<i>Pellets</i> de madeira	1,6-1,8
Serragem de madeira	6,2
Palha de milho	24,7-49,5

Fonte: (OBERNBERGER; THEK, 2010)

Na prática, o volume específico é um fator de cubagem utilizado para medir, preliminarmente, o volume ocupado pelos *pellets* agroflorestral no compartimento de carga dos navios, quando se faz a exportação (OBERNBERGER; THEK, 2010). Assim, pode-se inferir, a partir dos dados na Tabela 6, que os compactados *pellets* de madeira ocupam o menor volume para estocagem e transporte, considerando a mesma quantidade de massa (t). Além disso, o manuseio do biocombustível também fica facilitada. Então, além de resolver os problemas intrínsecos da biomassa vegetal como a heterogeneidade de formas, volumes e densidades, as técnicas de densificação (briquetes e *pellets*), comercialmente tem o propósito de reduzir custos de transporte, facilitar o manuseio do combustível e diminuir o volume para estocagem.

2.3.5 A combustão da biomassa vegetal

A combustão da biomassa vegetal é um fenômeno complexo que integra, simultaneamente, calor e transferência de massa com reação química e fluxo de fluidos. Nessa série de reações químicas, o elemento carbono é oxidado para dióxido de carbono e o hidrogênio se combina com o oxigênio para formar a água. No entanto, há muito outros elementos que entram na combustão. O controle e a previsão dos efeitos do processo exigem o conhecimento das propriedades do combustível e de como elas podem influenciar o resultado do processo. A reação global para a combustão da biomassa pode ter a forma da equação (4), adaptado de acordo com Saidur et al. (2011).



Esta equação foi simplificada porque ainda existem mais elementos como os inorgânicos (minerais), por exemplo, que não estão entre os cinco reagentes iniciais da biomassa, mas que estão presentes na formação de cinzas no final do processo. O segundo termo reagente é o teor de umidade no combustível, que pode ser extremamente variável. O terceiro termo reagente representa o ar, simplificadamente uma mistura simples de oxigênio e nitrogênio na relação de volume de 21% e 79%, respectivamente. A reação do lado dos produtos também é complexa e

os principais produtos são aqueles que aparecem em primeiro lugar, mas há uma série de outros igualmente importantes para o bom funcionamento de um sistema de combustão de biomassa. Isso inclui critérios de emissões de poluentes atmosféricos, tais como monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e de enxofre, entre outros. No entanto, a biomassa vegetal é considerada um biocombustível de baixo carbono justamente por emitir pouco desses poluentes, quando comparados aos derivados do petróleo (FARINACI et al., 2013; JENKINS et al., 1998).

As propriedades químicas consideradas importantes para a combustão da biomassa vegetal são a análise elementar, análise imediata e poder calorífico. Por causa dos polissacarídeos e a lignina, a biomassa tem alto teores de oxigênio, quando é comparada com qualquer combustível fóssil. Tipicamente, 30 a 40% da massa seca é composta por este elemento. Mas, o principal componente constituinte da biomassa é o carbono com teores entre 30-60% do peso seco das biomassas vegetais (OBERNBERGER; THEK, 2010).

O hidrogênio é o terceiro maior constituinte da biomassa, compondo em massa, na média, de 5 a 6% do seu peso seco, de acordo com Demirbas (2004). Esse autor acrescenta que o poder calorífico está relacionado com o estado de oxidação dos elementos em que átomos de carbono, por estarem em maior percentual de massa, dominam e ofuscam as pequenas variações do teor de hidrogênio na produção de energia.

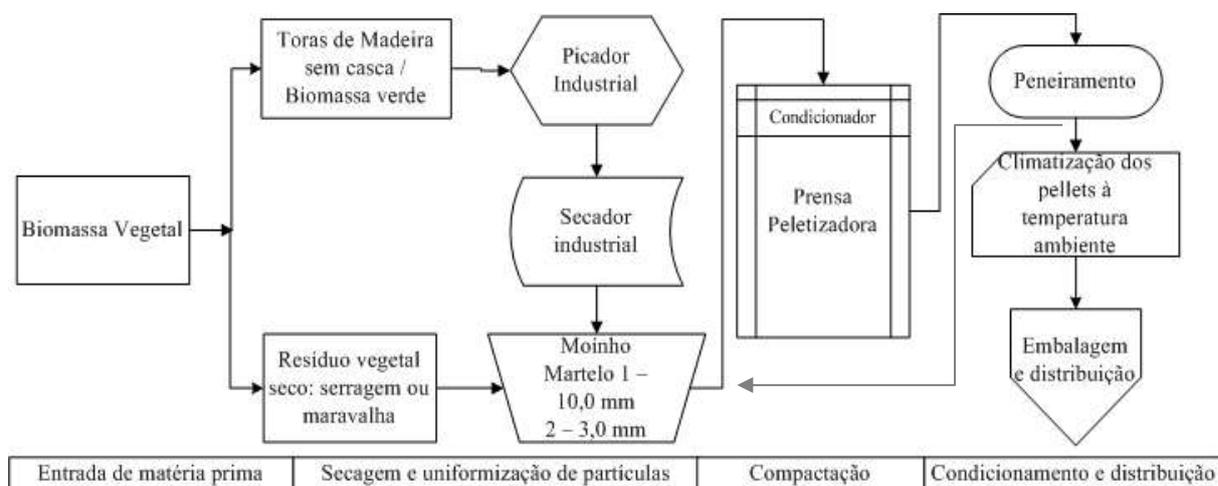
De maneira semelhante ao hidrogênio, segundo Telmo e Lousada (2011), a variação do teor de lignina dá origem a um elevado PCS quando comparada com o teor de extrativos, por exemplo, porque a macromolécula é mais rica em carbono e hidrogênio, que são os principais elementos que contribuem com a geração de energia.

2.4 A PRODUÇÃO DOS *PELLETS* DE BIOMASSA VEGETAL

Os *pellets* de madeira geralmente são feitos com os resíduos da indústria madeireira tais como: serragem, maravalhas, aparas, cavacos e galhos, mas também podem ser fabricados a partir do bagaço de cana, sorgo e capim-elefante. Essas biomassas vegetais são processadas nas plantas industriais estacionárias e, com alta pressão e temperatura, são comprimidos no formato de pequenos cilindros de 6,0 a 10,0 mm de diâmetro. Praticamente, todas as espécies de madeira podem ser peletizadas, mas nos Estados Unidos e no Canadá, as indústrias processam coníferas (*softwoods* ou madeira mole) que tem maior eficiência na produção do que as folhosas

(hardwoods ou madeiras duras), principalmente em decorrência do seu maior teor de extrativos e maior teor de lignina, que potencializam o poder calorífico do biocombustível. O processo de fabricação é determinado pelo tipo de material (se toras inteiras ou resíduos de biomassa vegetal), mas usualmente envolve as etapas destacadas no fluxograma da Figura 4 (COCCHI et al., 2011; KARKANIA; FANARA; ZABANIOTOU, 2012; NIELSEN et al., 2009; STELTE et al., 2012; UASUF; BECKER, 2011).

Figura 4: Fluxograma do processo produtivo dos *pellets*.



Fonte: o autor

Etapa 1: Matéria-prima de entrada

A produção de *pellets* de madeira começa com a geração da matéria-prima que, na maioria dos casos, é um subproduto do processamento da madeira nas indústrias beneficiadoras. Para produção em larga escala, as indústrias peletizadoras produzem sua própria matéria-prima, reduzindo a tora em cavacos para, em seguida, processá-los em dois moinhos martelos: um, para tamanho de partículas intermediária de 10,0 mm e outro, para tamanho final aceitável para a produção de *pellets* de 3,0 mm.

Etapa 2: Uniformização das partículas

Para obter melhor qualidade dos *pellets* produzidos, na compactação, é necessário que as partículas sejam uniformes. Este trabalho é realizado por um moinho martelo industrial que padroniza as partículas de madeira em tamanhos menores que 3,0 mm. Na uniformização, a biomassa vegetal é picada úmida, para facilitar o processamento mecânico e diminuir a abrasão

nas ferramentas, prolongando sua vida útil. Estudos realizados por Mani, Tabil e Sokhansanj (2006) mostraram relação entre tamanho uniforme das partículas com a qualidade dos *pellets* formados, mas os estudos de Shaw e Tabil (2007) relataram que são necessárias tanto partículas finas como médias para uma melhor compactação e durabilidade mecânica do biocombustível.

Etapa 3: Secagem da matéria-prima

A matéria-prima de entrada para a fabricação dos *pellets* exige teor de umidade uniforme para que ocorra a compactação eficiente. Para atingir esta especificação, na secagem são utilizados secadores rotativos ou de esteira para remover a água da madeira. Os rotativos são robustos, eficientes e são os mais utilizados, mas tem como desvantagem a elevada temperatura média de trabalho de 400°C, gerados pela fornalha acoplada, que pode facilitar a propagação de incêndios por meio da dispersão de faíscas. Já os secadores de esteira, aquecidos por trocadores de calor, atuam na temperatura média de 200°C e não produzem e nem liberam faíscas, minimizando a possibilidade de incêndios².

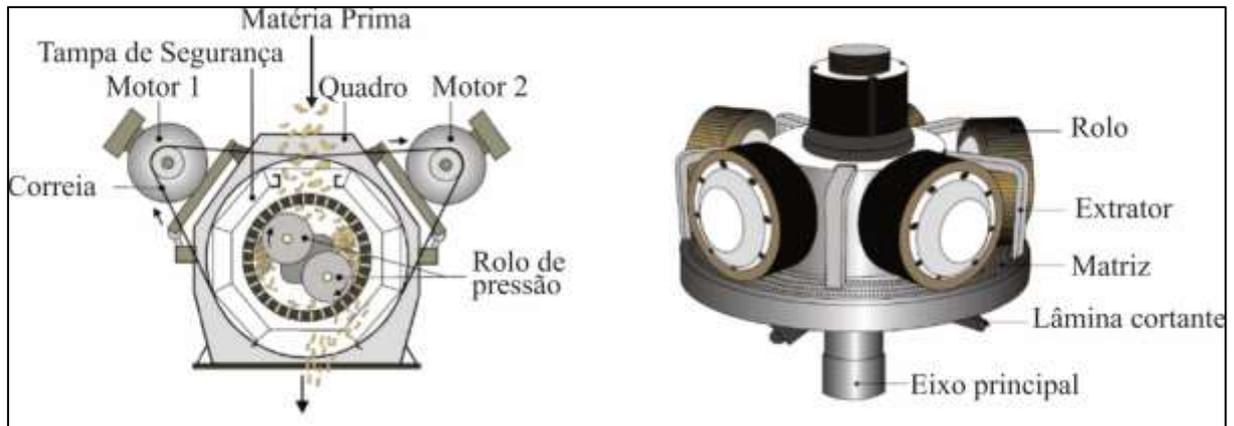
Etapa 4: A compactação da biomassa (peletização)

Depois de seco e uniforme, a matéria-prima é compactada pelo processo de extrusão da madeira em uma matriz perfurada de aço chamada de peletizadora. Esse equipamento emprega uma matriz com um denso arranjo de orifícios de 3,0 a 13,0 mm de diâmetro que gira, em contra fluxo com a pressão interna dos cilindros, que empurram a madeira através desses orifícios com pressão em torno de 300 MPa e temperatura aproximada de até 93°C. Há dois tipos básicos de peletizadoras, conforme observa-se na Figura 5: a vertical (a) e a horizontal (b). A vertical é a mais utilizada pelas indústrias por oferecer maior eficiência de produção (HOLM et al., 2006).

a) Matriz vertical rotativa: Funciona com dois rolos rotativos que pressionam a matéria-prima, de dentro para fora, por um orifício cilíndrico cônico e depois ele pode ser cortado no comprimento desejado. Nesse equipamento, o rolo é fixo e a matriz perfurada realiza movimentos circulares em torno dele;

² Informação fornecida pelo Sr. Nilton Brasil da empresa Resulta, em São Paulo, em Julho de 2015.

Figura 5: Tipos básicos de peletizadoras: vertical e horizontal



(a) Peletizadora horizontal

(b) Peletizadora vertical

Fonte: Adaptado de (HOLM et al., 2006)

b) Matriz plano horizontal: Funciona com a matéria-prima sendo pressionada pelos cinco rolos, de cima para baixo, forçando a passagem pelos orifícios cilíndricos. Nesse equipamento, a matriz é estática e os rolos executam a movimentação periférica.

Etapa 5: Peneiramento de partículas soltas

Depois que os *pellets* endureceram e resfriaram, eles foram enviados para uma peneira vibratória que remove os materiais finos. Estes foram reaproveitados no início do processo garantindo que nenhum material seja desperdiçado na produção. Essa triagem é importante porque garante que o combustível está livre de pó, minimizando os riscos de explosões nos silos de armazenamento.

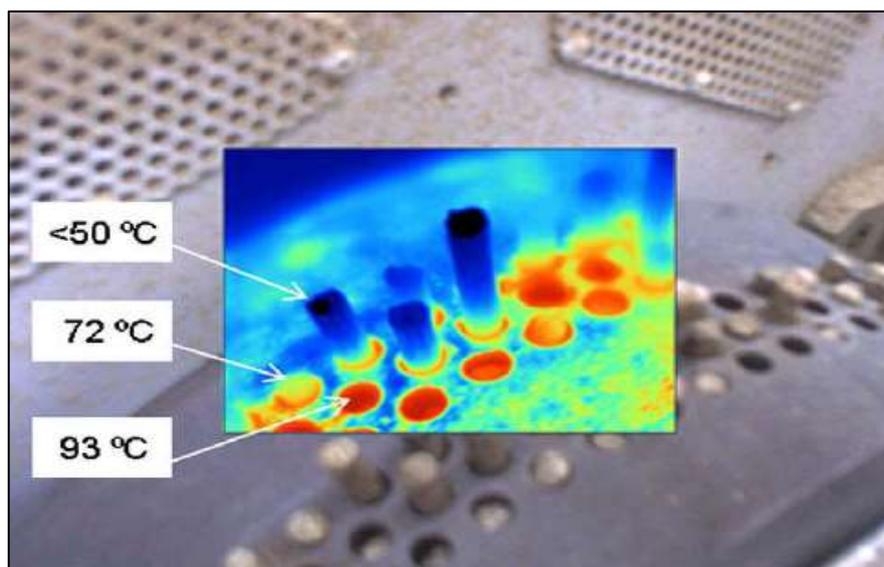
Etapa 6: Resfriamento e climatização do produto

A pressão exercida entre os componentes, segundo Lehtikangas (2001), causa uma força de fricção que aquece e pressiona o material através das perfurações da matriz. A coesão e a adesão, que ocorre internamente, são causadas pelo calor gerado no atrito entre biomassa e matriz (na temperatura de transição vítrea), que amacia e reorganiza a lignina da madeira entre as fibras, ligando-as naturalmente.

Serrano et al. (2011) e Stelte et al. (2012) estudaram a distribuição de calor em uma matriz, por imagens termográficas, e verificaram que a temperatura interna de um canal cilíndrico pode chegar a 93°C, enquanto que a temperatura dos *pellets* ao saírem dele é de 72°C.

Em contato com a temperatura ambiente, os *pellets* resfriam-se rapidamente depois de deixar o canal e logo estão com temperaturas inferiores a 50°C (Figura 6). Depois de produzidos, portanto, há a necessidade de um tempo para o resfriamento permitindo a consolidação da lignina novamente e a total adesão interna das partículas, antes de ir para o empacotamento.

Figura 6: Temperatura de saída dos *pellets* da matriz peletizadora



Fonte: (SERRANO et al., 2011; STELTE et al., 2012).

Etapa 7: Empacotamento e distribuição

Depois de peneirado o produto está pronto para ser utilizado. *Pellets* podem ser distribuídos na forma a granel, por caminhão, ensacados em embalagens industriais como os *big bags* ou ensacados em quantidades menores. As embalagens são apresentadas em pacotes de 1,0 kg (mercado pet), sacos de 15,0 kg (embalagem comercial) ou *big bags* de 750 a 1000 kg (uso industrial). Na Europa e nos Estados Unidos, o produto a granel é entregue em caminhões tanques, assim como os combustíveis líquidos são transportados no Brasil. Os *pellets* são fáceis de armazenar e não se degradam ao longo do tempo, graças a sua baixa umidade, porém, recomenda-se que o produto seja acondicionado em lugares secos para maior durabilidade do produto.

Para a exportação, o transporte de grandes quantidades é feito a granel por meio de grandes navios cargueiros, especialmente preparado para esse formato de produto. Por isso, a durabilidade mecânica dos *pellets* é uma característica importante porque é um indicador da formação de finos no compartimento interno do navio. Assim, *pellets* com boa resistência mecânica minimiza o risco de explosão.

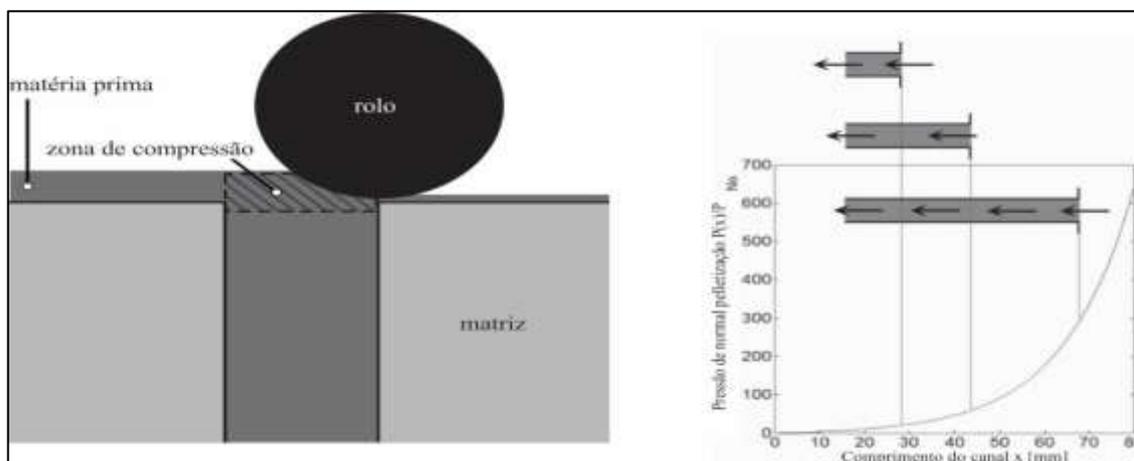
2.4.1 A taxa de compactação dos *pellets* de biomassa

A densificação da biomassa (também chamada de peletização) é um processo que aplica força mecânica para compactar resíduos de biomassa vegetal em partículas sólidas de dimensões uniformes como *pellets* ou briquetes. O objetivo deste processo é aumentar a densidade a granel, inicialmente de 40-200 kg m⁻³ para 600-1400 kg m⁻³, facilitar a estocagem e armazenagem do produto, reduzir os custos com transportes, além de baixar o teor de umidade. A pressão aplicada na matéria-prima é proporcional à relação entre o comprimento dos canais cilíndricos (espessura da matriz) e o seu diâmetro (CHEN et al., 2015; OBERNBERGER; THEK, 2010). Essa relação é chamada de taxa de compressão da biomassa e pode ser calculada com a equação (5):

$$\text{Taxa de compressão} = \frac{\text{espessura da matriz}}{\text{diâmetro do canal}} \quad [\text{Adimensional}] \quad (5)$$

A pressão e o atrito que os rolos exercerão na zona de compressão (Figura 7) é determinado considerando as características físicas da biomassa (dimensões, granulometria, densidade a granel, teor de umidade) bem como a densidade e disposição dos canais na superfície da matriz (Figura 7). Desta forma, não se recomenda que uma matriz dimensionada para peletizar pinus, por exemplo, seja usada para o bagaço de cana. Cada matriz é exclusiva para peletizar somente um tipo de material, com a taxa de compactação calculada para aquela biomassa específica.

Figura 7: Zona de compressão da matriz e pressão no processo de peletização



(a) Zona de Compressão

(b) Pressão na peletização

Fonte: Adaptado de (HOLM et al., 2006).

Até é possível a produção dos *pellets*, mas não é garantida a qualidade quanto à durabilidade mecânica e a densidade a granel do produto formado. Informações obtidas junto às empresas fabricantes de matrizes de peletização (Figura 8) mostram que a taxa de compactação para a madeira de pinus é de 6,0 (L=36,0 mm e ϕ =6,0 mm), para o bagaço de cana é de 5,0 (L=30,0 mm e ϕ =6,0 mm) e para o eucalipto é de 5,8 (L=34,8 mm e ϕ =6,0 mm) (Informação verbal)³.

Figura 8: Densidade de canais da matriz



Fonte: o autor

O processo de compactação pode ocorrer com ou sem a presença de um aglutinante, que é ativado pelas elevadas pressões e temperaturas alcançadas nesses processos. Segundo os estudos de Chen et al. (2015), a técnica de compactação de resíduos vegetais é uma transformação física, que não afeta a composição química da matéria-prima.

2.5 CULTURAS ENERGÉTICAS E OS PLANTIOS DEDICADOS

Culturas energéticas comerciais são plantas cultivadas com o objetivo específico de gerar energia. Em geral, os plantios dedicados de biomassa vegetal têm baixo custo de produção e alta produtividade. As plantas demandam poucos insumos químicos, necessitam de pouca água e, na colheita, exibem baixos teores de umidade potencializando seu poder calorífico. São usadas para produzir biocombustíveis líquidos, como o etanol, ou convertendo a biomassa vegetal em eletricidade ou calor, por meio de processos térmicos (QUÉNO et al., 2011).

³ Informação fornecida pelo Eng. Paulo Martins da Friese Equipamentos, em São Paulo, em Julho de 2015.

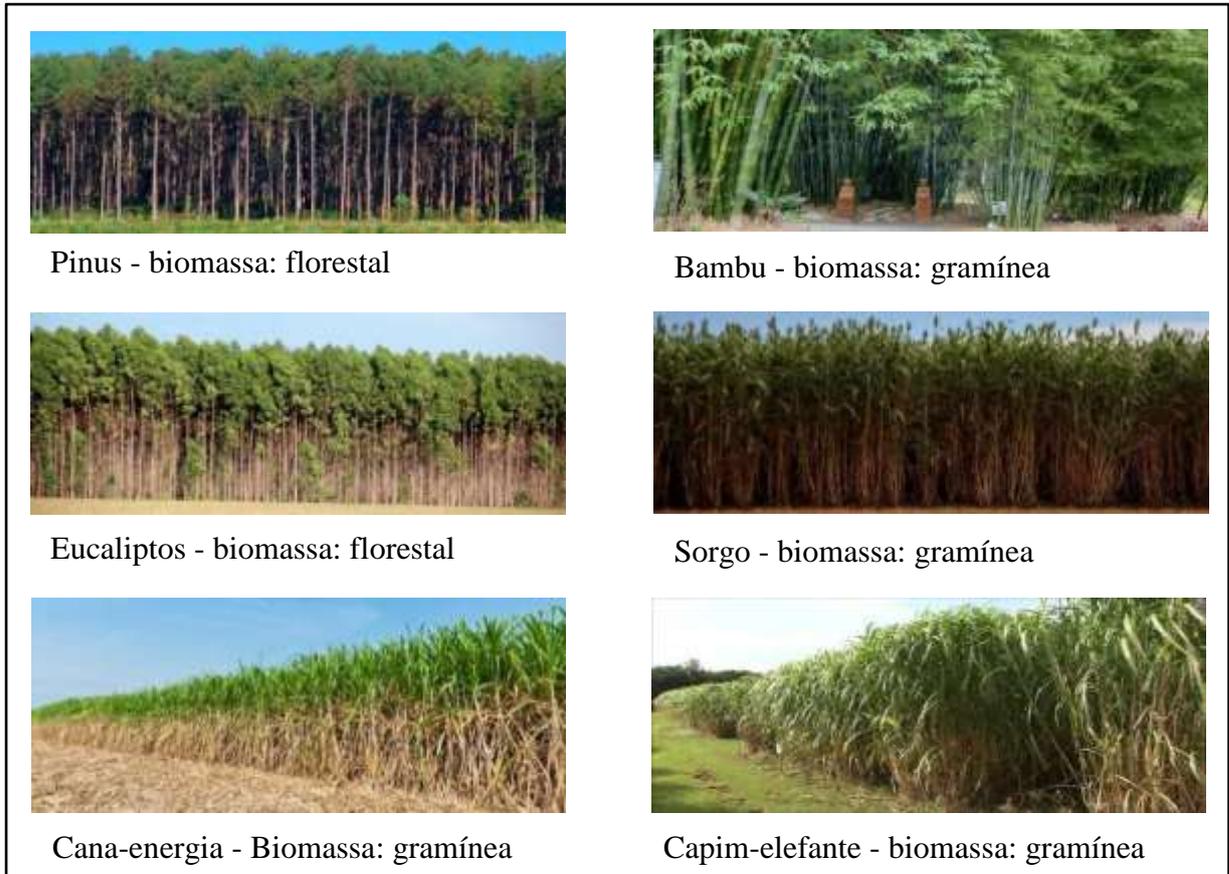
As biomassas vegetais funcionam como coletores de energia solar e armazéns de energia termoquímica e são as mais investigadas porque contribuem para a produção de energia renovável e, mais recentemente, para estabilizar o aumento dos níveis de emissões dos gases do efeito estufa (JARADAT, 2010).

Para Quéno et al. (2011), dois tipos de produção de biomassa vegetal são desenvolvidos ao redor do mundo: as talhadias de curta rotação ou *short-rotation woody crops* (SRWC) e as culturas energéticas herbáceas perenes ou *Herbaceous Energy Crops* (HEC). Para o primeiro caso, nos países de clima temperado, a produção de matéria seca alcança de 8 a 16 t ha⁻¹ ano⁻¹. Já para as herbáceas perenes, a agricultura moderna produz de 10 a 30 t ha⁻¹ ano⁻¹ de biomassa, dependendo da espécie vegetal, manejo da cultura e condições de solo e clima. Nos Estados Unidos e Europa, elas proporcionam as colheitas mais produtivas, como é o caso da *switchgrass* (*panicum virgatum*), o capim-amarelo (*phalaris arundinacea*) e miscanto (*miscanthus* spp.) (LÓPEZ-BELLIDO; WERY; LÓPEZ-BELLIDO, 2014; QUÉNO et al., 2011).

No Brasil, diversas espécies estão sendo estudadas para a produção de biocombustíveis sólidos e líquidos, incluindo a cana-energia para a produção de etanol de segunda geração (2G). Além dos resíduos de pinus e do bagaço de cana, que já são utilizados em várias regiões do país para a geração de calor, as principais culturas energéticas que tem potencial para geração de energia termoelétrica são: eucalipto, capim-elefante, sorgo e bambu (Figura 9).

Certas biomassas vegetais respondem melhor que outras às elevadas concentrações de CO₂, dependendo do processo fotossintético a que estão ligadas. Diversas classificações serviram para catalogar os vegetais, segundo critérios fisiológicos e morfológicos, mas no final dos anos 60, um tipo de classificação surgiu ligada ao mecanismo inicial de assimilação de CO₂ pela fotossíntese: as plantas de metabolismo C3 e C4 (Figura 10). As plantas C3 representam 95% da biomassa vegetal existente no planeta. Mas, as plantas com metabolismo C4 possuem melhor eficiência na fixação do dióxido de carbono do que as de C3 e, por isso, melhor capacidade de acumulação de matéria seca. Além disso, o elevado teor de fibras desses materiais indica potencial para a produção de bioenergia (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2008; KOÇAR; CIVAŞ, 2013).

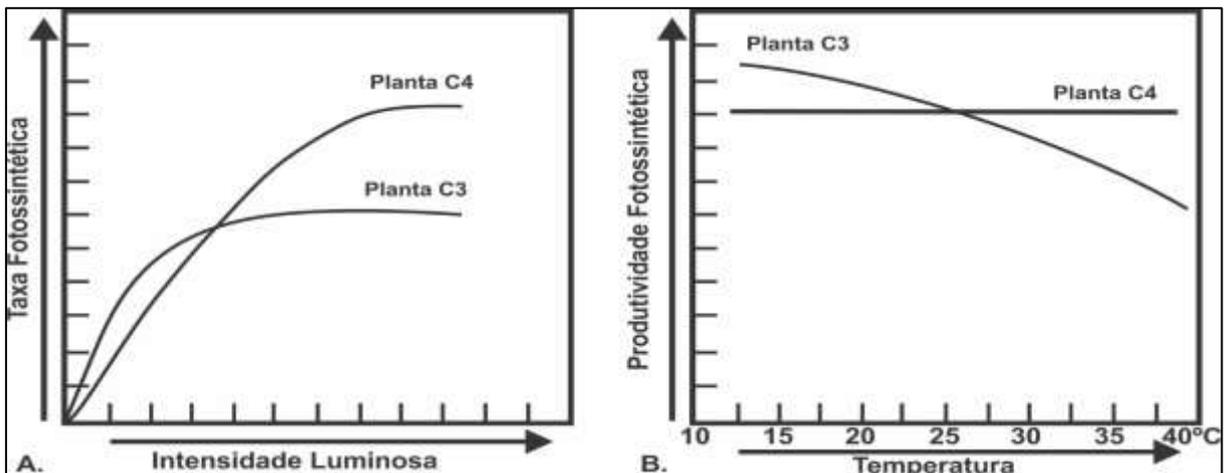
Figura 9: Biomassa vegetal para produção de energia: florestal e gramíneas



Fonte: o autor

Assim, das biomassas vegetais apresentadas, pinus e eucaliptos têm metabolismo do tipo C3 e o bambu, capim-elefante, sorgo e cana-energia realizam a fotossíntese por meio da rota mais eficiente C4 (Figura 10).

Figura 10: Eficiência fotossintética relativa entre planta C3 e C4 em função da variação da intensidade luminosa e da temperatura ambiente.



Fonte: (KOÇAR; CIVAS, 2013)

Os estudos de Koçar e Civas (2013), sobre vários tipos de culturas energéticas C4, mostraram que essas plantas têm uma taxa de fixação de dióxido de carbono mais elevada quando comparadas às C3, o que lhes permite elevada taxa fotossintética (Figura 10-A) e crescimento mais rápido. Além disso, a produtividade fotossintética das plantas com metabolismo C4 não é afetada pela temperatura (Figura 10-B). Essa característica permite plantios dessas biomassas vegetais em quase todas as regiões do Brasil, por exemplo. Eles concluíram que essas culturas energéticas de rota C4, por terem mais eficiência fotossintética, tendem a produzir mais biomassa do que as outras.

2.5.1 O eucalipto para energia

O eucalipto (*Eucalyptus* spp.) chegou ao Brasil em 1904 para suprir as necessidades de lenha, postes e dormentes das estradas de ferro na região Sudeste. Na década de 50, começou a abastecer fábricas de celulose e papel e, até meados da década de 80, recebeu incentivos fiscais para a expansão da área de plantios (VIEIRA, 2014). De lá para cá, um significativo avanço garantiu o aumento da produtividade das árvores plantadas, com a adoção do melhoramento genético. Os plantios de árvores de eucalipto representaram 72,0% do total de área com reflorestamentos no Brasil e o pinus, 20,7%. Seu principal destino são as grandes indústrias de celulose e papel (IBÁ, 2016).

As espécies mais cultivadas na formação de florestas para fins energéticos são: *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus camaldulensis*, *Eucalyptus urophylla* e sua popularidade é consequência do seu rápido crescimento, boa capacidade de formação de copa, bem como elevada densidade básica da madeira. As características mais comuns dessas espécies são a alta produtividade, ampla diversidade de espécies e clones, rusticidade, alta capacidade de rebrota, adaptabilidade e diversificação quanto aos usos da madeira (GADELHA et al., 2015; LEMOS et al., 2015). Mas, por outro lado, considerando o caráter intensivo na utilização do solo, colheita e transporte da madeira de eucalipto, em um sistema de curta rotação, apresenta a desvantagem de proporcionar a exaustão dos solos, por meio da exportação de nutrientes (MÜLLER; COUTO; NEVES, 2005).

A ampla variedade de espécies e híbridos de eucaliptos, com distintas capacidades de adaptação edafoclimática, possibilita plantios na maioria das regiões tropicais e subtropicais do

Brasil. Tem um incremento médio anual que varia entre 40 e 45 m³ ha⁻¹ ano⁻¹ de madeira com casca, dependendo do material genético (GONÇALVES et al., 2014).

Os rendimentos da produção de biomassa seca do eucalipto tem ampla faixa de valores referenciais, que vão de 14,04 a 30,33 t ha⁻¹ ano⁻¹, conforme pode-se comprovar na Tabela 7.

Tabela 7: Valores referenciais da produção de biomassa seca dos eucaliptos

Espécie	Espaçamento	UF	Produção de biomassa seca (t ha ⁻¹ ano ⁻¹)	Fontes:
			23,45	
			24,09	
			30,31	
8 clones <i>Eucalyptus urograndis</i>	3x3,0	ES	28,72	(NEVES, 2000)
			27,53	
			24,95	
			30,33	
			25,19	
clones <i>Eucalyptus</i> spp.	3x3,0	ES	18,00	(VIEIRA, 2014)
			16,70	
clones	3x3,0	MG	14,04	
<i>Eucalyptus</i> spp.	3x0,5	MG	27,08	(MÜLLER et al., 2005)

No entanto, o aumento das plantações de eucalipto no país gera impactos, tanto na área ambiental como na social. A monocultura traz problemas ambientais como degradação do solo, perda excessiva de água, acarretando em prejuízo na biodiversidade, tanto da fauna quanto da flora. É considerada uma planta invasiva, que inibe o crescimento de outras espécies. Propostas que aliam a produção florestal com o respeito aos modos de vida locais e conservação ambiental enfatizam que a solução para esses problemas são os plantios em pequena escala. Mas, o maior desafio é o desenvolvimento sustentável, que precisa integrar viabilidade econômica, preservação do meio ambiente e desenvolvimento social. Para as grandes indústrias de celulose e papel, maiores consumidores do eucalipto no país, essa equação não está bem resolvida ainda (FARINACI et al., 2013; SAPIECINSKI et al., 2013; SEARLE; MALINS, 2014).

2.5.2 O capim-elefante para energia

O capim-elefante (*Pennisetum purpureum*) é uma gramínea tropical de origem africana, que chegou ao Brasil em 1920, e está adaptada às condições edafoclimáticas de quase todo o país (QUÉNO, 2009). É uma herbácea perene que apresenta potencial para uma produção anual de grande quantidade de biomassa. Tem quase todas as características de uma boa cultura energética: alta eficiência no processo de conversão da energia solar pela fotossíntese, uso econômico da água no solo, necessidade limitada de nutrientes e alta produção de biomassa seca (QUEIROZ et al., 2000; QUÉNO et al., 2011).

Essa gramínea apresenta a capacidade de produzir até 45 t ha⁻¹ ano⁻¹ de matéria seca, com alto teor de fibras e lignina, que lhe confere potencial para uso energético, segundo os apontamentos de Costa et al. (2012). Já os estudos de Quéno et al. (2011), comparando eucalipto e capim-elefante, mostraram produção de 35 e 40 t ha⁻¹ ano⁻¹ para o capim híbrido Carajás, sem e com adubação nitrogenada, respectivamente. Para a região dos cerrados em Gurupi/TO, onde o manejo dos cortes é um desafio por conta da estiagem, a produção máxima chegou a 34 t ha⁻¹ ano⁻¹ de acordo com os estudos de Flores et al. (2012).

O capim-elefante é uma herbácea de ciclo curto, que pode ser utilizada em combustão direta, na gaseificação, no carvoejamento e na hidrólise do bagaço, para se transformar em etanol de segunda geração (2G). Mazzarella (2006) relata os dois desafios técnicos para a obtenção da biomassa seca deste material: elevada umidade verde com teores de umidade de até 80% e baixa densidade aparente. Portanto, há a necessidade de rápida secagem no campo para que a biomassa não se deteriore. Além disso, necessita de eficiente sistema de compactação para otimizar o seu transporte.

Os estudos de viabilidade da utilização do capim-elefante como fonte energética, realizados por Paterlini et al. (2013), apontaram o teor de cinzas como outra limitação inconveniente na utilização energética do material. Os autores analisaram os talos e as folhas da gramínea e os resultados mostraram teores de cinzas médios de 7,33%. Eles concluíram que o capim-elefante possuem boas características para aplicações energéticas e apontaram o teor de cinzas (7,33%) como **baixo** (grifo do autor). Por outro lado, outros autores relatam que um material que possua um alto teor de cinzas prejudica o balanço térmico da combustão, produzindo problemas operacionais por causa da sinterização dos elementos minerais (PATERLINI et al., 2013; PINHEIRO et al., 2006; SEYE et al., 2003).

2.5.3 O sorgo para energia

O sorgo sacarino (*Sorghum*), também chamado milho-zaburro no Brasil, tem porte alto superior a dois metros sendo caracterizado principalmente por apresentar colmo doce e succulento como o da cana-de-açúcar. Tem sua origem africana e foi introduzido no Brasil em meados do século XX, escolhendo a região Centro-Oeste como a principal do Brasil, com 60% da produção nacional. Ele pode ser utilizado no período da entressafra da cana-de-açúcar, tendo função de matéria-prima complementar para operação das microdestilarias e alternativa para a redução da ociosidade industrial neste período (TABOSA et al., 2010).

O sorgo pode ser explorado em larga escala, pois tem ciclo curto de produção (quatro meses), menor exigência em água do que a cana-de-açúcar e o milho e boa tolerância à seca (GOMES et al., 2010). É um cereal conhecido no mundo todo e pode ser utilizado para alimentação animal. Por isso, o termo “sorgo biomassa” refere-se a espécie utilizada para a produção de energia. Assim, visando atender a grande demanda por biomassa para geração de energia, um programa de melhoramento genético da Embrapa Milho e Sorgo desenvolveu híbridos de sorgo biomassa, com alto potencial produtivo de massa seca (CARLESSO et al., 2012).

A capacidade de adaptação a climas tropicais e temperados, elevada eficiência na utilização da água, baixo custo de produção, tolerância à estiagem e sua capacidade potencial de produzir grandes quantidades de biomassa vegetal são alguns dos pontos fortes dessa cultura energética. Apresenta qualidade tanto para cogeração, com PCS similar ao do bagaço de cana, do eucalipto e do capim-elefante, quanto para produzir etanol de segunda geração (MAY et al., 2013).

Para a produção de massa seca, os estudos de Carlesso et al. (2012) apontaram resultados, com híbridos de sorgo na região de Sete Lagoas/MG, que variaram de 18,5 a 35,8 t ha⁻¹ ano⁻¹. Os resultados obtidos por May et al. (2013), da Embrapa de Sete Lagoas/MG, apontaram produção de, aproximadamente, 35 t ha⁻¹ ano⁻¹. Da mesma forma, em área irrigada na cidade de Araripina/PE, os resultados médios obtidos de matéria seca ficou entre 10 e 27 t ha⁻¹ ano⁻¹ (TABOSA et al., 2010).

O sorgo biomassa pode apresentar altos teores de umidade ($\geq 50\%$) após a colheita, mas a influência desta característica deverá ser minimizada por meio de técnicas adequadas de cultivo, escolha de melhor época e método de colheita e seleção de variedade melhorada para fins de cogeração. Depois de seco, o material pode ser encaminhado para um processo de

compactação para a produção de *pellets* ou briquetes, transformando-o em produtos com maior densidade energética, viabilizando o seu transporte para longas distâncias (MAY et al., 2013).

Destaca-se o programa de melhoramento genético da Embrapa Milho e Sorgo, que desenvolve híbridos de sorgo que poderá reduzir, em até 50%, o teor de lignina na planta, visando à melhoria da qualidade da biomassa, sobretudo minimizar o teor de cinzas do biocombustível (PARRELLA et al., 2010).

Entretanto, um dos gargalos da produção de sorgo tem sido o controle de pragas, que intensifica outro problema bastante comum, o acamamento das plantas em função do grande porte que estas alcançam. Destaca-se, então, a necessidade de atenção às pragas que atacam o colmo, por expor ainda mais essa fragilidade do cultivo dessa gramínea (MAY et al., 2013).

2.5.4 O bambu para energia

O bambu (*Bambusa*) é uma planta não-arbórea pertencente à família *gramínea*, com mais de 1250 espécies e, aproximadamente, 45 gêneros espalhados pelo mundo e, destas, 252 espécies são nativas no país. Os portugueses introduziram as espécies tropicais exóticas, sendo populares a *Bambusa vulgaris*, *Dendrocalamus giganteus* e *Dendrocalamus latiflonnus* (COSTA, 2004; SCURLOCK et al., 2000). Há diversas aplicações e usos para o bambu, com muitos setores que podem utilizá-lo, como os de papel e celulose, construção, varas de pescar, móveis, artesanato e laminação. Uma aplicação que merece destaque é na produção de energia térmica e elétrica a partir de sua biomassa seca, de acordo com os estudos de Mognon et al. (2014).

Embora exista grande potencial desta biomassa, Marinho et al. (2014) apontaram que ela é ainda pouco utilizada industrialmente em decorrência do desconhecimento das variedades de suas espécies, das suas características e à falta de pesquisas específicas com a finalidade de explorar mais o seu lado energético.

Dos poucos dados sobre a produção de massa seca de bambu, Netto et al. (2008) estimaram, em São Paulo, limite entre 11,3 a 21,8 t ha⁻¹ ano⁻¹. Já os estudos de SANTI (2015), no sudoeste da Amazônia, mostraram produção de 20,7 t ha⁻¹ ano⁻¹. Porém, há relatos de plantação tropical de bambu, no Sudeste da Índia, cultivadas com adubação e irrigação, que atingiu produtividade média de 47 t ha⁻¹ ano⁻¹ (SCURLOCK et al., 2000).

Segundo os dados de Korte (2015), o Brasil tem 1,5 milhão de hectares de bambu plantado e nativo. O Estado de Mato Grosso do Sul tem um terço dessa área e a espécie nativa *Guadua chacoensis* é a mais popular, considerada uma das melhores comercialmente. O autor destaca que da planta de bambu, o produtor pode comercializar a biomassa, que é usada para produção de energia térmica, como também é fonte de fibra para a indústria de celulose e papel, de varas na criação de móveis artesanais, de carvão para a siderurgia e o seu broto ainda pode ser usado como alimento.

2.5.5 O pinus para energia

A palavra pinus tem origem do latim "Pinu", gênero que é conhecido como pinheiro em português e que reúne mais de 100 espécies. Muitas delas são cultivadas no Brasil há mais de um século. As espécies mais difundidas neste período foram o *Pinus elliottii* e *Pinus taeda*, introduzidas dos Estados Unidos e, em uma escala menor, *Pinus caribea* e *Pinus oocarpa*. A madeira de *Pinus* spp. possui uso diversificado, destinando-se principalmente para as indústrias de papel e celulose, serrarias, laminadoras e indústrias de aglomerados (ANTONELLI, 2013).

No Brasil o pinus é cortado na idade entre 20 e 25 anos, com produtividades média que variam de 25,0 a 35 m³ ha⁻¹ ano⁻¹, nos plantios destinados à extração de madeira (DOSSA et al., 2002). O país conta com 1,6 milhão de hectares de florestas plantadas com essa conífera. Deste montante, mais de 98% estão concentrados nos estados das regiões Sul e Sudeste do Brasil (IBÁ, 2016). Não por coincidência, as treze indústrias que estão produzindo *pellets* atualmente, também se localizam nestas mesmas regiões. A afinidade logística, das maiores áreas de plantios de pinus com a localização das indústrias de *pellets*, ocorre porque 100% delas utilizam os resíduos dessa biomassa vegetal (serragem, maravalha, pó de serra) para produzir os biocombustíveis densificados.

De acordo com o IBÁ (2016), 65,9% dos subprodutos das indústrias madeireiras são destinados à geração de energia por meio da queima em caldeiras, que geram vapor e energia elétrica para o processo produtivo, diminuindo a utilização de combustíveis derivados do petróleo. Desse montante, 24,6% dos resíduos de madeira, sobretudo da produção de serrados (cavacos, maravalha, serragem e pó de serra), são reutilizados como matéria-prima por outras empresas do setor.

Garcia et al. (2016) informa que todas as 19 indústrias, que já produziram *pellets* no Brasil, utilizaram os resíduos de pinus como principal matéria-prima. Os produtores preferem a madeira dessa conífera em função da grande disponibilidade destes resíduos vindos das indústrias madeireiras que fabricam móveis no Centro-Sul do Brasil e por ser madeira macia (*softwood*) e de baixa densidade, ocasionando menos desgastes nos equipamentos de peletização (GARCIA; CARASCHI; VENTORIM, 2016).

2.6 ANÁLISE MULTIVARIADA DE DADOS

Atualmente os negócios devem ser mais lucrativos, reagir mais rapidamente e oferecer produtos e serviços de maior qualidade, e ainda fazer tudo isso com menos pessoas e a um menor custo. Uma exigência essencial nesse processo é a criação e o gerenciamento de conhecimento eficaz porque não há falta de informação, mas escassez de conhecimento. As técnicas de análise multivariada estão se tornando populares porque atuam nessa direção, permitindo que organizações criem conhecimento, melhorando assim suas tomadas de decisões (HAIR et al., 2009). Esses autores definem a análise multivariada como sendo uma técnica estatística que analisa múltiplas variáveis sobre indivíduos e objetos.

Desse modo, na seleção da biomassa vegetal para a produção de biocombustíveis na forma de *pellets*, pode ser fundamental empregar técnicas estatísticas multivariadas para reconhecer as propriedades químicas, físicas e térmicas mais importantes para um bom rendimento energético e entender as semelhanças entre as diferentes biomassas avaliadas.

Uma das funções, porém, dos métodos multivariados é, ao apresentar os resultados, ser capaz de reduzir a dimensão dos dados tornando possível um melhor entendimento gráfico a duas ou três dimensões. Entre os diversos métodos existentes, os mais utilizados na área de bioenergia são a análise de agrupamentos e a análise das componentes principais (LANDIM, 2010; SANTCHURN et al., 2012).

2.6.1 Análise de *Cluster* Aglomerativa Hierárquica

A Análise de *Cluster* Aglomerativa Hierárquica (HCA - *Hierarchical Clustering Agglomerative*) é uma técnica de análise multivariada cuja finalidade principal é agregar as variáveis com base nas características e nas relações entre elas. A classificação é realizada de modo que cada variável seja semelhante a outra no agrupamento com base em um conjunto de características escolhidas. Assim, se a classificação for bem-sucedida, os objetos dentro dos agrupamentos estarão próximos quando representados graficamente, e diferentes agrupamentos estarão distantes (HAIR et al., 2009; LANDIM, 2010; MINGOTI, 2005; RUHOFF et al., 2009). Esses autores ressaltam que esta técnica multivariada não estima a variável estatística empiricamente, mas em vez disso, usa a variável como especificada pelo pesquisador e isso torna a definição da variável estatística um passo crítico na análise, porque pode comprometer todos os resultados posteriores.

A análise de agrupamentos pode ser usada com dois objetivos: (a) simplificação de dados, porque a habilidade de analisar grupos de observações semelhantes é maior do que as observações individuais; e (b) identificação de relação por meio da estrutura simplificada da análise de agrupamentos, que retrata vínculo entre as variáveis não reveladas de outra forma (LANDIM, 2010; SANTCHURN et al., 2012). Na prática, as variáveis das amostras serão divididas em grupos de forma que os elementos pertencentes a um mesmo grupo sejam similares entre si em relação às características que nelas foram avaliadas. Além disso, espera-se que os elementos de grupos diferentes sejam heterogêneos (ou dissimilares) em relação a essas mesmas características (HAIR et al., 2009; PROTÁSIO et al., 2013b).

De acordo com Hair et al. (2009), a medida de similaridade é fundamental na análise de agrupamentos, pois é um indicador empírico de correspondência e de semelhança entre as variáveis. A mais utilizada é a da distância, que representa similaridade como proximidade de observações umas com as outras. Nesse caso, a distância é convertida em uma medida de similaridade pelo uso de uma relação inversa, ou seja, valores maiores denotam menor similaridade e vice-versa.

Embora esta proximidade possa parecer um conceito simples, diversas medidas de distância estão disponíveis, cada uma com características específicas: distância euclidiana, distância *city-block*, distância de *Chebychev*, distância de Mahalanobis entre outras. A distância euclidiana é mais comumente utilizada para medir a similaridade ou dissimilaridade entre duas amostras. Essencialmente, é uma medida do comprimento de um segmento de reta desenhado

entre dois objetos, quando representados graficamente (HAIR et al., 2009; LANDIM, 2010; MINGOTI, 2005; SANTCHURN et al., 2012; RUHOFF et al., 2009).

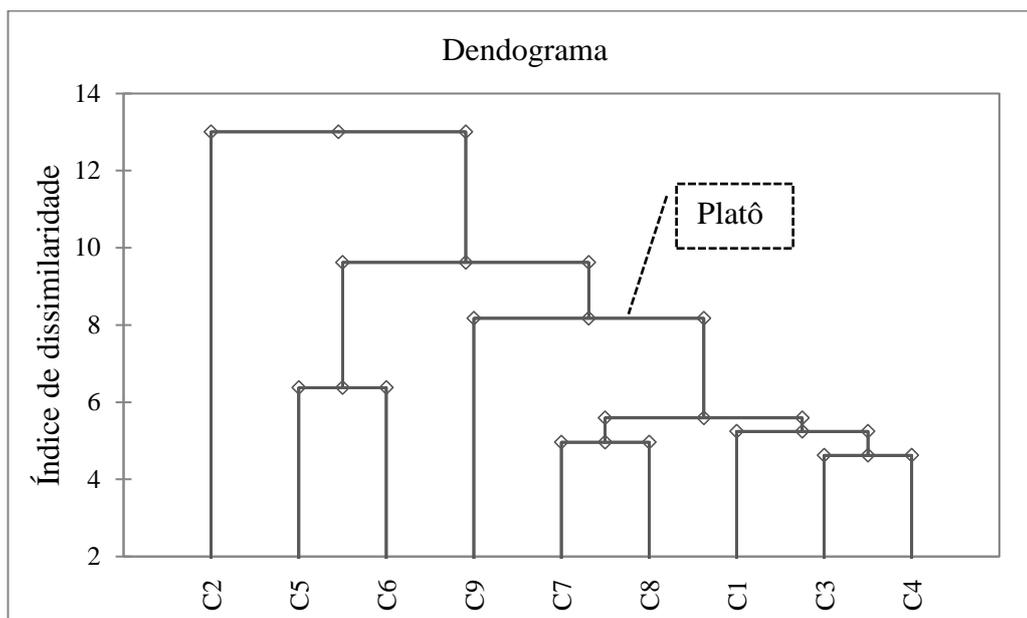
Os procedimentos hierárquicos de agrupamentos (tipo árvore) são os tipos de estruturas mais utilizadas e podem ser aglomerativos ou divisivos. Nos aglomerativos, utiliza-se o dendograma que é um tipo específico de diagrama que organiza determinadas variáveis depois de uma análise estatística de dados. Emprega-se um método quantitativo, que leva a agrupamentos e a sua ordenação hierárquica ascendente, que em termos gráficos se assemelha aos ramos de uma árvore, que se dividem em outros sucessivamente. Nele estão dispostas linhas ligadas segundo os níveis de similaridade, que agrupam pares de amostras (COUTO et al., 2013; GENOTYPES, 2006; GONÇALVES et al., 2014; LANDIM, 2010; PEDREIRA et al., 2003; PROTÁSIO et al., 2013b).

A escala vertical de um dendograma indica o nível de similaridade (Figura 11), assim quanto mais elevado este indicador, mais heterogênea são as partes agrupadas. No eixo horizontal, são marcados os agrupamentos em uma ordem conveniente. No deslocamento para a direita, no diagrama de árvore, aumenta-se as distâncias de conexão e agrupamentos cada vez maiores são formados, com cada vez mais diversidades intra-agrupamentos. Se este gráfico mostra um platô claro, isto significa que muitos *Clusters* se formaram, aproximadamente, à mesma distância de conexão (LANDIM, 2010; MINGOTI, 2005; SANTCHURN et al., 2012).

O algoritmo de agrupamento em um procedimento hierárquico determina como a similaridade é definida entre agrupamentos de múltiplos membros, ou seja, é a forma de medir a distância entre as variáveis nos agrupamentos. Entre numerosas metodologias, apresentadas por Hair et al. (2009), os métodos de aglomeração mais populares são: ligação individual simples, ligação completa, ligação média (UPGMA - *Unweighted Pair Group Method with Arithmetic Mean*), método centroide e método de *Ward*.

O método de ligação média (UPGMA) utiliza a média das distâncias entre todos os pares de amostras de um agrupamento e do outro para a formação de cada grupo. É um método de agrupamento não-ponderado, que utiliza médias aritméticas das medidas de dissimilaridade, evitando caracterizá-las por valores extremos (máximo e mínimo), por isso, muitos pesquisadores consideram-no o mais apropriado para inúmeras aplicações, inclusive em bioenergia (COUTO et al., 2013; GENOTYPES, 2006; HAIR et al., 2009; PROTÁSIO et al., 2013b; SANTCHURN et al., 2012).

Figura 11: Dendograma modelo resultante da análise de agrupamento



Fonte: o autor

Afinal, entre tantos métodos e algoritmos para o cálculo da HCA, Vicini e Souza (2005) demonstraram que um método é melhor que outro quando o dendrograma fornece uma imagem menos distorcida da realidade. Pode-se avaliar o grau de deformação provocado pela construção do dendrograma por meio do coeficiente de correlação cofenético (ccc), que pode medir o grau de ajuste entre a matriz de dissimilaridade e a matriz resultante da simplificação proporcionada pelo método de agrupamento proposto por Sokal e Rohlf (1962).

Hair et al. (2009) disseram que o coeficiente cofenético (ccc) é uma medida direta de heterogeneidade na qual os maiores valores indicam a solução de agrupamento final. Ele é calculado com os índices de similaridade da matriz original e os índices reconstituídos com base no dendrograma. Logo, quanto maior for o coeficiente cofenético, menor será a distorção.

Sokal e Rohlf (1962) consideram os ajustes do coeficiente de correlação cofenético bom quando o mesmo apresentar valores $\geq 0,8$. Estes resultados indicam que houve um bom ajuste entre as matrizes originais de distâncias e as distâncias da matriz cofenética, ou seja, quanto mais próximo de 1, menor a distorção provocada ao agrupar os objetos.

A análise de agrupamentos pode ser usada em muitas áreas do conhecimento: na economia, em pesquisa de mercado, na identificação do posicionamento de produtos em relação aos concorrentes e na segmentação de clientes de acordo com perfis de consumo (BERRY; LINO, 2000; MINGOTI, 2005); em ecologia, na classificação de espécies (MCGARIGAL et al., 2000); em ergonomia, na seleção de assentos para uso em determinadas atividades (WERNER et al., 2003); em biologia, na investigação das semelhanças e diferenças entre as

partes de girassol (KÖTSCHAU et al., 2014); em agronomia, na organização das espécies em grupos de similaridade, a partir de características reprodutivas, vegetativas e agronômicas (TOTTI; VENCOVSKY; BATISTA, 2001); em bioenergia, na avaliação de diversos resíduos lignocelulósicos para sua produção (PROTÁSIO et al., 2013b) e na seleção de clones de *Eucalyptus* com finalidades energéticas (PROTÁSIO et al., 2013c).

Hair et al. (2009) complementam que pacotes computacionais e softwares amigáveis trouxeram a HCA para a era do aponte e clique, assim, pode-se rapidamente analisar dados complexos com relativa facilidade usando programas como o XLSTAT da *Addinsoft* (2016).

2.6.2 Análise de Componentes Principais

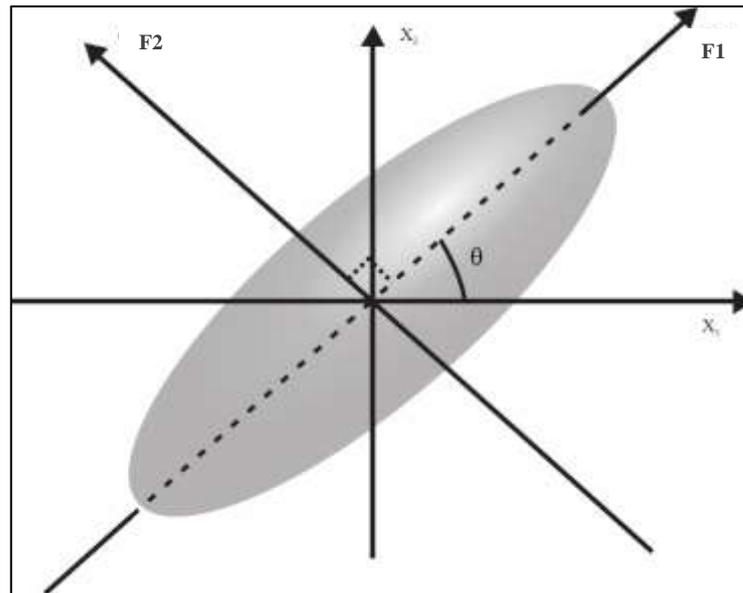
A Análise de Componentes Principais, popularmente chamado de PCA (*Principal Component Analysis*), é um método estatístico multivariado que permite transformar um conjunto de variáveis inicialmente correlacionadas entre si, num outro conjunto de variáveis não correlacionadas, independentes e ortogonais, chamadas de componentes principais, que resultam de combinações lineares do conjunto inicial. O propósito desta análise exploratória multivariada, de acordo com Ruhoff et al. (2009), é determinar as componentes principais de forma a explicar o máximo possível da variação total dos dados com o menor número possível de componentes. O método resume a informação de muitas variáveis correlacionadas, em uma ou mais combinações lineares independentes (as componentes principais), que representem a maior parte da informação presente nas variáveis originais.

As componentes principais são calculadas por ordem decrescente de importância, isto é, a primeira explica o máximo possível da variância dos dados originais, a segunda explica o máximo possível da variância ainda não explicada pela primeira, e assim por diante. A última componente principal será a que menor contribuição dá para a explicação da variância total dos dados originais. Isso acontece porque cada combinação linear explica o máximo possível da variância não explicada e terá de ser ortogonal a qualquer outra combinação já definida, assim, o conjunto de todas as combinações encontradas constitui uma solução única (LANDIM, 2010; MINGOTI, 2005; SANTCHURN et al., 2012; VICINI; SOUZA, 2005).

A PCA pode ser representada geometricamente sob a forma de uma nuvem de pontos individuais no espaço das variáveis (Figura 12). Os fatores ou eixos principais saídos da PCA fornecem imagens aproximadas dessa nuvem de pontos que se propõe a medir a qualidade dessa

aproximação. O método apresenta melhores resultados se, originalmente, já existir alguma correlação entre variáveis ou grupo de variáveis e se o número de variáveis é significativo (LANDIM, 2010; NEYSES; HAGMAN, 2015). No entanto, não há consenso entre os estatísticos sobre o tamanho da amostra, mas os melhores resultados ocorrem em análises de amostras grandes (MINGOTI, 2005).

Figura 12: Componentes principais (F_1 e F_2) em uma análise de duas variáveis (X_1 e X_2)



Fonte: (VICINI; SOUZA, 2005)

Os estudos de Vicini e Souza (2005) mostraram que a PCA é sensível às correlações pobres entre as variáveis, pois, neste caso, elas não apresentarão uma estrutura de ligação e a correlação será fraca, prejudicando as análises e inviabilizando o uso da técnica.

Para o correto entendimento dessas componentes, o primeiro componente principal corresponde ao maior eixo da elipse (F_1) e o eixo de menor variância (F_2) é perpendicular a este. Assim, a análise das componentes principais toma os eixos X_1 e X_2 e os coloca na direção de maior variabilidade. De acordo com Cazar (2003), a HCA e a PCA são técnicas de análise multivariada com fundamentos teóricos bem diferentes, mas que podem ser aplicadas independentemente porque são técnicas complementares na informação sobre um conjunto de dados. Ambas fornecem a visão mais global possível das amostras dentro desse conjunto de valores. Silva et al. (2015), elencaram alguns pressupostos necessários para se utilizar a PCA:

→ Os dados da matriz de correlação devem ser altamente correlacionados, mas não independentes;

- A matriz de correlação e de covariância não pode ser matriz diagonal (dados independentes) nem identidade (coeficientes de correlação serão zero);
- As variáveis observadas não dependem de qualquer suposição sobre distribuição de probabilidade;
- O desenvolvimento dos componentes principais não requer uma aceitação normal multivariada e sim da matriz de correlação;
- Os componentes principais devem ter autovalores maiores que um (Regra de Kaiser);
- Devem ser utilizados somente os primeiros componentes principais, desde que a soma das variâncias seja uma porcentagem alta, ou seja, acima de 80%;
- As cargas dos componentes principais representam o seu poder de explicação da variância (coeficiente de determinação – R^2).

As variáveis observadas são decompostas em seus autovalores (representa a quantia de variância explicada por um fator) e autovetores (valores dos coeficientes padronizados que representam a contribuição de cada variável para a componente principal) em equações de combinações lineares. Todas as variáveis observadas são padronizadas e incluídas nas equações dos escores de desempenho dos componentes principais.

Muitos pesquisadores (COUTO et al., 2013; GENOTYPES, 2006; GONÇALVES et al., 2014; HAIR et al., 2009; NEYSES; HAGMAN, 2015; PROTÁSIO et al., 2011, 2012, 2013a, 2013b, 2013c; SANTCHURN et al., 2012) utilizaram estas técnicas de análise multivariada em seus estudos de bioenergia:

- Couto et al. (2013), analisaram vinte e cinco clones de *Eucalyptus* com finalidades energéticas e utilizaram as técnicas multivariadas de componentes principais (PCA) e de agrupamento (HCA). Eles concluíram que as análises multivariadas foram eficientes e são apropriadas para a avaliação e seleção dos clones de *Eucalyptus* para a produção de bioenergia.
- Protásio et al. (2013b) avaliaram oito resíduos lignocelulósicos para a produção de bioenergia e as técnicas de análise multivariada possibilitaram a avaliação dos seus fatores energéticos mais relevantes. Eles concluíram que as técnicas de PCA e HCA foram eficientes no objetivo de avaliar os resíduos, porque observaram similaridades entre os grupos de

biomassa e ainda criaram um índice de desempenho global para avaliar a viabilidade do aproveitamento energético delas.

→ Gonçalves et al. (2014) avaliaram a influência de fatores edafoclimáticos sobre a produtividade da primeira e da segunda rotação de cultivo do eucalipto, manejadas nos sistemas de alto fuste e talhadia. Os autores tiveram resultados satisfatórios utilizando o teste T pareado, a análise de conglomerados e a regressão multivariada para a análise estatística dos dados.

→ Santchurn et al. (2012) utilizaram as técnicas de análise de dados multivariados na seleção de diferentes tipos de canas para biomassa e concluíram que elas são efetivas para a tomada de decisão porque transformou dezoito variáveis amostrais em cinco componentes principais, facilitando a interpretação dos resultados, tais como que o gráfico biplot foi muito útil para visualizar as variações existentes na população.

→ Neyses; Hagman (2015) aplicaram a análise multivariada de dados para combinar as diversas espécies de madeira e suas propriedades mais adequadas para a produção de móveis. O método estatístico mostrou-se eficiente pois apresentou várias alternativas possíveis de utilização e determinou o conjunto de propriedades necessárias.

Como se observa nesses exemplos, as técnicas multivariadas e suas poderosas capacidades analíticas e preditivas, são populares porque viabilizam aos pesquisadores e as empresas a criarem conhecimentos e melhorarem suas tomadas de decisões (Hair et al., 2009).

3. MATERIAL E MÉTODOS

As análises desta pesquisa foram realizadas em duas instituições, a maior parte no Laboratório de Energia da Biomassa e no Laboratório de Tecnologia de Celulose e Papel da UNESP, no Câmpus de Itapeva, com exceção da análise elementar, que foi realizada no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do INPE, em São José dos Campos.

3.1 MATERIAL

Foram produzidas e analisadas nove amostras de *pellets* de biomassa produzidas em uma planta industrial de peletização na cidade de Itapeva/SP. O equipamento de peletização é da marca chinesa Nanjing Pellet Mill e tem capacidade para produzir 1,0 t h⁻¹. Como algumas amostras de *pellets* analisadas referem-se a produtos comerciais, estas foram identificadas por um código e a descrição de sua origem. Desta forma, procurou-se evitar a promoção positiva ou negativa de empresas e marcas comerciais nesse estudo.

Para a produção das amostras dos *pellets* agrofloretais mostrados na Figura 13, todas as biomassas originais passaram por moagem para se obter partículas com dimensões menores que 3,0 mm, considerados ideais para a produção. Em seguida, os materiais foram submetidos a secagem ao ar livre (secagem natural), em ambiente coberto, até atingir teor de umidade próximos de 15%, como recomenda a literatura para a produção dos biocombustíveis. A origem de cada biomassa é descrita abaixo e complementada na Tabela 8:

-P.PIN: A maravalha de pinus foi obtida junto a uma indústria de móveis localizada no estado do Paraná. O material já se encontrava nas dimensões adequadas e com baixa umidade, portanto, pronto para a produção dos *pellets*.

-P.EUC: A serragem do eucalipto foi obtida de uma indústria fabricante de paletes (estrado de madeira) no estado de São Paulo. O material estava no formato de pequenos cavacos e com teor de umidade elevado, por isso, foi submetido a secagem ao ar livre e moagem, para uniformização das partículas, antes da compactação no formato de *pellets*.

-P.BAG: As fibras do bagaço de cana foram obtidas de uma Usina de açúcar e Álcool no estado de São Paulo. O material residual foi coletado diretamente na pilha de bagaço da

Figura 13: *Pellets* de biomassa vegetal florestal e de gramíneas

P.PIN



P.EUC



P.BAG



P.BAM



P.SOR



P.CAP



P.CA5



P.CA10



P.CA15

Fonte: O autor.

usina. O material foi submetido a secagem ao ar livre e moagem, para uniformização das partículas antes do processo de peletização.

-P.BAM: As fibras de bambu, com os colmos e sem as folhas, foram obtidas de uma empresa florestal no estado de Goiás. O material estava com baixa umidade, mas apresentava algumas fibras longas misturadas, por isso, foi submetido a moagem, para uniformização das partículas antes da peletização.

-P.SOR: As partículas de sorgo (*Sorghum bicolor*), com caule, flores e folhas, foram obtidas de uma empresa agrícola que o produz comercialmente para utilização em caldeiras, no estado de Minas Gerais. O material apresentava heterogeneidade de tamanhos e formatos de partículas, por isso, foi submetido a secagem ao ar e moagem antes da peletização.

-P.CAP: As partículas de capim-elefante, com folhas e caules, foram provenientes de uma empresa agroflorestal que o utiliza para energia térmica no estado da Paraíba. O material recebido apresentava heterogeneidade de formas e diferentes tamanhos de partículas, por isso, foi submetido a moagem antes da peletização.

Tabela 8: Caracterização inicial das amostras de *pellets* agroflorestal do estudo

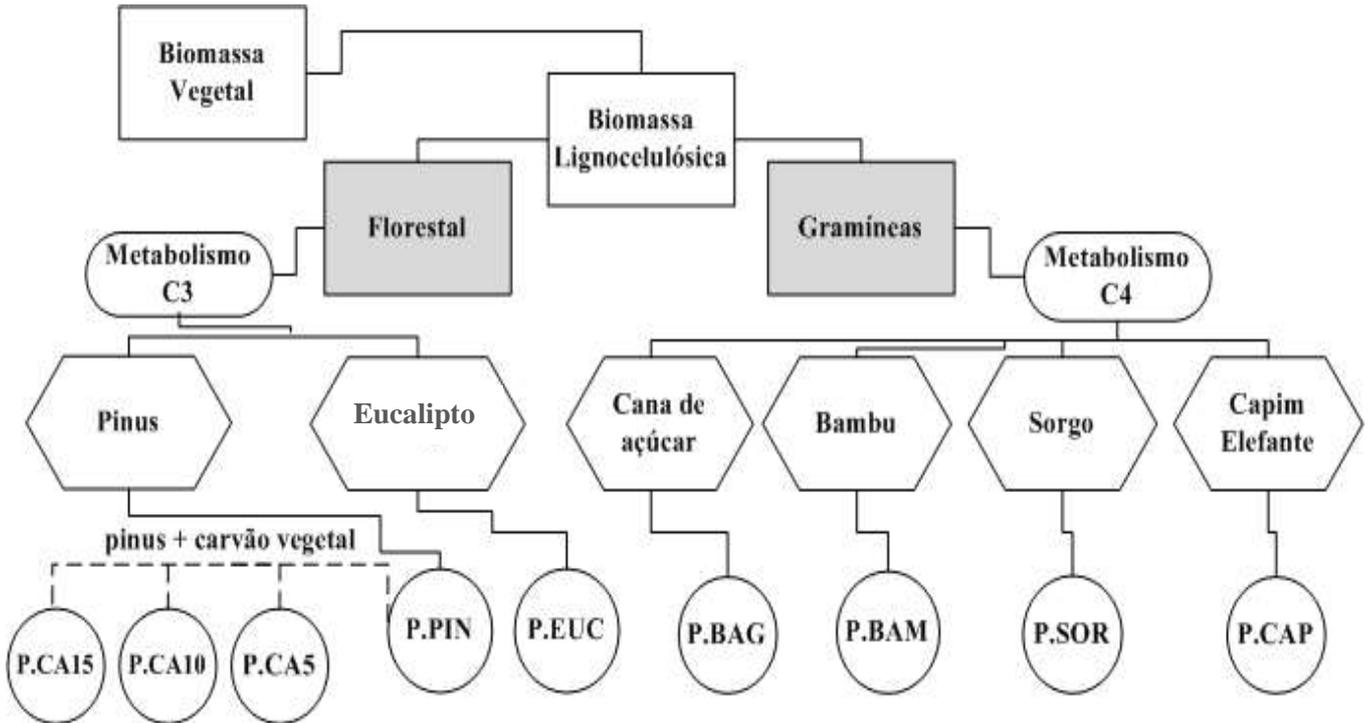
<i>Pellets</i>	Biomassa vegetal	Gênero / Espécie	Origem da matéria-prima	Local de Produção
P.PIN	Pinus	<i>Pinus</i> spp.	Sengés/PR	
P.EUC	Eucalipto	<i>Eucalyptus</i> spp.	Itapeva/SP	
P.BAG	Bagaço de cana	<i>Saccharum officinarum</i>	Itaí/SP	
P.BAM	Bambu	<i>Dendrocalamus asper</i>	Goiânia/GO	
P.SOR	Sorgo	<i>Sorghum bicolor</i>	Sete Lagoas/MG	Itapeva/SP
P.CAP	Capim-elefante	<i>Pennisetum purpureum</i>	João Pessoa/PB	
P.CA5	Pinus + 5% carvão vegetal	<i>Pinus</i> spp. com carvão vegetal de <i>Eucalyptus</i> spp.	Itapeva/SP	
P.CA10	Pinus + 10% carvão vegetal			
P.CA15	Pinus + 15% carvão vegetal			

-P.CA5; P.CA10; P.CA15: O mesmo material utilizado na fabricação dos *pellets* P.PIN foi misturado com 5%, 10% e 15% (em massa) de finos de carvão vegetal de *Eucalyptus* spp. Este material, com baixa umidade, foi adquirido em supermercado da região de Itapeva. As amostras

foram armazenadas em local seco, à temperatura ambiente e caracterizadas quanto às suas propriedades químicas e energéticas.

Assim, as amostras foram divididas em dois grupos de acordo com a biomassa vegetal e as características do seu tipo de metabolismo celular C3 ou C4, conforme apresentados na Figura 14.

Figura 14: Divisão dos *pellets* de biomassa conforme metabolismo C3 e C4



Fonte: o autor

Tem-se então, cinco amostras com metabolismo celular realizado pela rota C3 e quatro amostras com metabolismo do tipo C4.

3.1.1 Caracterização das biomassas composta da mistura de pinus e carvão vegetal

Para a produção dos *pellets* P.CA5, P.CA10 e P.CA15 utilizou-se a maravalha de pinus e carvão vegetal de eucalipto na forma de finos. Estudos de Lehtikangas (2001) mostraram que a distribuição de tamanho das partículas é importante para os mecanismos de adesão. Porém, optou-se por partículas menores que 3,0 mm de tamanho, tanto para a maravalha de pinus como para o carvão vegetal. Para melhor clareza nas discussões dos resultados, a maravalha e o carvão

vegetal foram caracterizados isoladamente e os resultados dessas análises são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Caracterização inicial das biomassas compostas da mistura de pinus e carvão vegetal

Análises realizadas nas biomassas vegetais	Finos de carvão Vegetal (<i>Eucalyptus</i> spp.)	Maravalha e pó de (<i>Pinus</i> spp.)
Teor de Umidade [%]	4,40	7,54
Teor de Cinzas [%]	2,36	0,32
Materiais Voláteis [%]	30,44	81,71
Carbono Fixo [%]	67,20	17,97
Poder Calorífico Superior [MJ/kg]	28,78	19,78

Para a produção dessas misturas, os materiais foram pesados e manualmente revolvidos até a formação de uma mistura homogênea. A porcentagem de cada biomassa foi calculada com base na massa seca de cada material. Foram produzidos 20,0 kg de *pellets* com essas misturas, sendo: nos *pellets* com 5% de carvão, utilizou-se 1,0 kg de carvão vegetal e 19,0 kg de maravalha; para os de 10% de carvão vegetal, utilizou-se 2,0 kg de carvão e 18,0 kg de maravalha e para os *pellets* com 15% de carvão vegetal foi utilizado 3,0 kg de carvão e 17,0 kg de maravalha. Os finos de carvão vegetal têm 7,37 vezes mais cinzas do que a maravalha de pinus e, por isso, é melhor aproveitado em aplicações industriais.

Para o carbono fixo, o carvão vegetal apresentou-se 3,74 vezes superior à maravalha. Quanto a quantidade de energia, o poder calorífico superior do carvão vegetal é 45,5% maior do que a maravalha. Os teores de cinzas, materiais voláteis, carbono fixo e poder calorífico do carvão vegetal, estão coerentes com os valores encontrados na literatura (PÉREZ et al., 2004; PINHEIRO et al., 2006; SOARES et al., 2014), assim como para a maravalha de pinus (FURTADO et al., 2012).

3.2 MÉTODOS

No Brasil, não há norma específica para padronização e caracterização dos *pellets* de biomassa agroflorestal. Assim, algumas normas brasileiras para o carvão vegetal são adaptadas

para uso com este biocombustível. Entretanto, muitos ensaios foram realizados com base em normas americanas e europeias de classificação de *pellets* de biomassa lenhosa e não lenhosa, como da Organização Internacional de Padronização (ISO - *International Organization for Standardization*), Associação Técnica da Indústria de Polpa e Papel (TAPPI - *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*), Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM - *American Society for Testing and Materials*) e do Comitê Europeu de Normatização (CEN - *European Committee for Standardization*).

3.2.1 Determinação do comprimento dos *pellets*

O comprimento dos *pellets* foi determinado com um paquímetro digital (Figura 15), por meio da medida individual de 100 unidades selecionadas aleatoriamente. Já o diâmetro foi determinado pela matriz perfurada da peletizadora e as pequenas variações que podem ocorrer, por desgaste da peça ou expansão, são insignificantes para este estudo e não foram mensuradas.

Figura 15: Medição das dimensões dos *pellets*



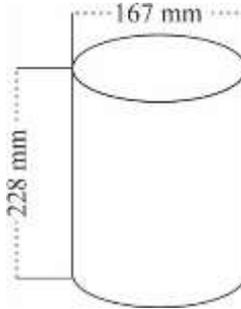
Fonte: o autor

3.2.2 Determinação da densidade a granel dos *pellets*

A densidade a granel dos *pellets* foi determinada de acordo com os procedimentos da norma CEN/TS 15103 (2005), que se aplica aos biocombustíveis sólidos. Para os testes, foi

utilizado um recipiente cilíndrico de PVC (Figura 16), com volume de 5,0 litros ($5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$), e com relação entre a altura e o diâmetro de $\approx 1,37$ (228 mm / 167 mm). Os testes foram replicados cinco vezes e os cálculos obtidos pela equação (6).

Figura 16: Dimensões padronizadas do recipiente cilíndrico para o ensaio



$$D_g = \frac{m}{V_{(0,005)}} \quad [\text{kg m}^{-3}] \quad (6)$$

Onde D_g é a densidade a granel dos *pellets*, dados em kg m^{-3} ; m é a massa, dado em kg e V é o volume ocupado, dado em m^3 .

3.2.3 Teor de umidade dos *pellets*

Esta determinação foi realizada de acordo com a norma CEN/TS 14774 (2005). Em cadinhos, previamente tarados, adicionou-se 1,0000 g de amostra que foram levados à estufa ($103 \pm 2^\circ\text{C}$) por 24 horas. Realizou-se três repetições para cada amostra. O teor de umidade da madeira foi determinado pela equação (7):

$$\text{TU}_{\text{bs}} = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot 100 \quad [\% \text{ de massa}] \quad (7)$$

Onde o TU_{bs} (%) é o teor percentual de umidade, em base seca, dado em % mássico; m_1 é a massa inicial da amostra úmida (em gramas) e m_2 é a massa final da amostra seca (em gramas).

3.2.4 Determinação da durabilidade mecânica dos *pellets*

A durabilidade mecânica (*DU*) dos *pellets* de biomassa foi determinada de acordo com as especificações técnicas da norma CEN/TS 15210 (2005). Colocou-se 500,0 g de cada amostra dentro de uma caixa com dimensões de 300 mm x 300 mm x 125 mm em uma rotação de 50 rpm, durante o tempo de 10 minutos, completando assim 500 rotações (Figura 17).

Figura 17: Dispositivo utilizado para o teste de durabilidade mecânica dos *pellets*



Fonte: o autor

Uma peneira de 3,0 mm foi utilizada para reter os *pellets* depois da execução do experimento. A durabilidade mecânica foi expressa através do percentual médio da massa retida na peneira (m_r) e a massa inicial (m_i), segundo a equação (8):

$$DU = \frac{m_r}{m_i} \cdot 100 \quad [\% \text{ de massa}] \quad (8)$$

Onde *DU* é a durabilidade mecânica, dado em % mássica; m_r é a massa das partículas menores que 3,0 mm retidas na peneira (em gramas) e m_i é a massa inicial total da amostra de *pellets* (em gramas). O ensaio foi realizado em triplicata para cada amostra.

3.2.5 Determinação da análise imediata dos *pellets*

As amostras de *pellets* passaram por moagem em um moinho de facas tipo Willey e o material selecionado com peneira de 3,0 mm de diâmetro. Efetuou-se análise imediata, com as

determinações do teor de umidade (TU), materiais voláteis (MV), teor de cinzas (CZ) e carbono fixo (CF), mediante a metodologia expressa na norma NBR 8112 (ABNT, 1986), adaptada para as características dos *pellets* de biomassa agroflorestal, sendo três repetições para cada amostra de material. O teor de cinzas foi determinado com a equação (9):

$$CZ = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \quad [\% \text{ de massa}] \quad (9)$$

Onde CZ é o teor de cinzas, dado em percentual mássico; m_1 é a massa de cinzas residual (em gramas) e m_2 é a massa da amostra seca (em gramas).

O teor de carbono fixo é uma medida indireta e pode ser calculado de acordo com a equação (10):

$$CF = 100 - CZ - MV \quad [\% \text{ de massa}] \quad (10)$$

Onde CF é o teor de carbono fixo do material; CZ é o teor de cinzas e MV é o teor de materiais voláteis, tudo dado em percentual mássico.

O teor de materiais voláteis (MV) foi determinado pelo aquecimento do material a $900 \pm 10^\circ\text{C}$, em forno mufla, com as amostras tampadas em cadinhos. As amostras foram inicialmente levadas à porta da mufla por três minutos, para aclimação, e ficaram por mais 7 min no interior do equipamento com a porta fechada.

O teor de materiais voláteis foi calculado de acordo com a equação (11):

$$MV = \frac{m_2 - m_3}{m} \cdot 100 \quad (11)$$

Onde MV são os materiais voláteis, em %; m_2 é a massa inicial do cadinho mais a amostra, em g; m_3 é a massa final do cadinho mais a amostra, em g; m é a massa da amostra, em g.

3.2.6 Determinação da análise elementar dos *pellets*

A análise elementar fornece os percentuais mássicos dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre contidos na amostra da biomassa energética. Foram utilizadas as normas E775/87 (ASTM, 2008a), E777/08 (ASTM, 2008b) e E778/08 (ASTM, 2008c), para as análises. Foi utilizado o equipamento de análise elementar da marca *Perkin Elmer*, modelo 2400 série II CHNS/O *Analyzer* e a balança micrométrica da marca *Mettler* modelo M3. Utilizou-se cerca de 1,5 a 2,5 mg de *pellets* com granulometria inferior a 1 mm e isenta de umidade. A análise foi realizada em triplicata para cada amostra. O cálculo para a quantificação de oxigênio na biomassa foi obtido por diferença de acordo com a equação (12):

$$O = 100 - (CZ + C + H + N + S) \quad [\% \text{ de massa}] \quad (12)$$

Onde O é o teor de oxigênio, em percentual mássico; CZ o teor de cinzas; C o teor de carbono; H o teor de hidrogênio; N o teor de nitrogênio e S o teor de enxofre, todos dados em percentual mássico.

3.2.7 Determinação do poder calorífico superior, inferior, útil e densidade energética dos *pellets*

Determinou-se o PCS em uma bomba calorimétrica digital isotérmica marca IKA WORKS modelo C-5000, por meio da metodologia estabelecida na norma CEN/TS 14918 (2005) que prescreve o método de determinação do poder calorífico dos combustíveis sólidos a volume constante. Realizaram-se três repetições para cada amostra coletada. Além disso, o poder calorífico superior também foi calculado com base na análise elementar dos *pellets*, com objetivo de compará-lo com os resultados obtidos por meio da bomba calorimétrica. Para isso, a equação (13), que envolve todos os componentes da análise elementar (CHNS/O, mais o teor de cinzas) foi utilizada, de acordo com a metodologia utilizada por Korus e Szłek (2015) e Obernberger e Thek (2010):

$$\text{PCS} = 0,3491.C + 1,1783.H + 0,1005.S - 0,0151.N - 0,1034.O - 0,0211.CZ \quad (13)$$

Onde o PCS é o poder calorífico superior, dado em MJ kg⁻¹; e os valores de C, H, S, N, O e CZ são dados em percentual mássico, obtidos da análise elementar das biomassas. Para a conversão de unidades, utilizou-se que 1,0 caloria = 4,1868 Joules.

Já o valor do PCI foi calculado de acordo com a equação (14), utilizando os valores do teor de Hidrogênio da análise elementar da biomassa.

$$\text{PCI} = \text{PCS} - \left(600 \times \frac{9H}{100} \right) \quad [\text{kcal kg}^{-1}] \quad (14)$$

Onde PCI é o poder calorífico inferior, dado em kcal kg⁻¹; PCS é o poder calorífico superior, convertido para kcal kg⁻¹ e H é o teor de hidrogênio, dado em percentual mássico.

O poder calorífico útil (PCU), foi definido conforme equação (15), utilizada por Gonçalves et al. (2009).

$$\text{PCU} = \text{PCI} \cdot (1 - \text{TU}) - 600 \cdot \text{TU} \quad [\text{kcal kg}^{-1}] \quad (15)$$

Onde PCU é o poder calorífico útil, dado em kcal kg⁻¹; PCI é o poder calorífico inferior, dado em kcal kg⁻¹ e TU é o teor de umidade dos *pellets* de biomassa agroflorestal, dado em percentual mássico.

A densidade energética (D_e) é a quantidade de energia por unidade de volume de um combustível sólido e foi obtida com a equação (16), multiplicando o PCI com a D_g das amostras de *pellets* agroflorestal.

$$D_e = \text{PCI} \cdot D_g \quad [\text{GJ m}^{-3}] \quad (16)$$

Onde D_e é a densidade energética, dado em GJ m⁻³; PCI é o poder calorífico inferior, dado em MJ kg⁻¹, usando na conversão de unidades que 1,0 caloria = 4,1868 Joules e D_g é a densidade a granel, dado em kg m⁻³.

3.2.8 Análise química das biomassas vegetais com determinação dos teores de extrativos totais, lignina e holocelulose

Para a caracterização química das biomassas vegetais, primeiramente todas as amostras foram reduzidas a partículas menores que 1,0 mm, em moinho tipo Willey e, em seguida, foram classificadas para obtenção da fração 40/60 *mesh* (0,420 mm/0,250 mm), recomendada segundo as normas para análise química. A partir desta, foi efetuado o procedimento padrão de caracterização química, discriminados a seguir:

→ O teor de extrativos totais (ET) foi determinado segundo a norma TAPPI T264 (1997)

Os extrativos são substâncias removidas da madeira por extração em solventes orgânicos neutros como o etanol/tolueno (1:2, V:V) e água. A primeira substância extrai graxas, gorduras, algumas resinas e gomas. Já a água extrai taninos, gomas, açúcares, amido e pigmentos. As amostras foram pesadas, para uma quantia de 2,0000 g (seco), em papel filtro e colocadas no condensador da bateria de extração. No balão, adicionou-se aproximadamente 250,0 mL da solução etanol/tolueno e a partir da primeira sifonada, manteve-se o conjunto de extração por um período de 5,0 horas (garantindo 24 sifonadas). Removeu-se a solução etanol/tolueno do balão e adicionou-se 250,0 mL de etanol.

A partir da primeira extração contou-se 4,0 horas. Em seguida, filtrou-se o material com 1,0 L de água deionizada aquecida. Nesta filtragem em água quente, foi utilizado cadinho filtrante número dois, seco e previamente tarado. Depois de filtrado o material, o cadinho foi levado em estufa ($103 \pm 2^\circ\text{C}$) por 24,0 horas, resfriado em dessecador e pesado para determinação do teor de extrativos totais conforme a equação (17).

$$\text{ET} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad [\% \text{ de massa}] \quad (17)$$

Onde ET é o teor de extrativos totais da amostra de *pellets* agroflorestais, dados em % de massa; m_f é a massa final da amostra e m_i é a massa inicial da amostra.

→ O teor de lignina klason insolúvel foi determinado segundo a norma TAPPI T222 (1998)

Para determinação do teor de lignina insolúvel em meio ácido (Lignina Klason), pesou-se 0,3000 g de serragem livre de extrativos, que foram acondicionados em tubos de ensaio (60 mm de comprimento e 7,5 mm de diâmetro), posteriormente adicionou-se 3,0 mL de H₂SO₄ a 72 %, com o auxílio de uma pipeta. O material contido nos tubos de ensaio foi macerado com auxílio de bastões de vidro e foram colocados em banho-maria a 30°C durante 1,0 hora.

Para garantir a hidrólise em meio ácido, mexeu-se a mistura a cada dez minutos. Transcorrido o período de 1,0 hora, removeu-se o tubo de ensaio do banho e adicionou-se 84,0 mL de água deionizada, e a mistura foi então colocada em frasco tipo "penicilina" de 100,0 mL, fechado hermeticamente e levado à panela de pressão (6,0 L) por 1,0 h, a partir do momento da ebulição. As amostras foram filtradas em cadinho filtrante número 3, recobertos com papel filtro (previamente seco em estufa, resfriado e pesado) e o licor de filtragem foi coletado e completado com água deionizada para um balão volumétrico de 250,0 mL. O material contido nos cadinhos filtrantes (lignina insolúvel) foi seco em estufa, resfriado e pesado, para determinação do teor de lignina insolúvel, conforme a equação (18).

$$Li = \frac{m_{Li}}{m_i} \cdot 100 \quad [\% \text{ de massa}] \quad (18)$$

Onde Li é o teor de lignina insolúvel da amostra de *pellets* (%); m_{LI} é a massa de lignina insolúvel da amostra (g) e m_i é a massa inicial da amostra (g).

→ O teor de lignina klason solúvel foi determinado segundo norma TAPPI T249 (1985)

O teor de lignina solúvel foi obtido através do recolhimento do licor filtrado durante os procedimentos para a determinação da lignina insolúvel. Ele foi analisado nos comprimentos de onda de 215 e 280 nm (nanômetros), com auxílio de um espectrofotômetro ultravioleta. A partir das equações (19), (20) e (21) obteve-se o teor de lignina solúvel.

$$TLS = \frac{m_{Ls}}{m_i} \cdot 100 \quad [\% \text{ de massa}] \quad (19)$$

$$m_{LS} = C_{LS} \cdot V_f \quad (20)$$

$$C_{LS} = \frac{(4,53 \cdot \text{abs}_{215}) - (\text{abs}_{280})}{300} \quad (21)$$

Onde TLS é o teor de lignina solúvel da amostra, dado em % de massa; m_{LS} é a massa de lignina solúvel, dado em gramas; m_i é a massa inicial, dado em gramas; C_{LS} é a concentração de lignina solúvel, dado em % de massa; V_f é o volume final da solução; abs_{215} é a absorvância em 215 nm (nanômetros) e abs_{280} é a absorvância em 280 nm (nanômetros).

→ O teor de holocelulose (Ho) foi obtido por diferença, conforme equação (22)

$$\text{Ho} = 100 - \text{ET} - \text{LT} - \text{CZ} \quad (22)$$

Onde Ho (%) é o teor de holocelulose, dado em % de massa; ET é o teor de extrativos totais; LT é o teor de lignina total que representa a soma da lignina insolúvel com a solúvel e CZ é o teor de cinzas, dados em % de massa.

3.2.9 Análises estatísticas

A análise estatística dos dados originais foi processada no software Excel versão 2013 (MICROSOFT, 2013). Em particular, buscou-se avaliar a variabilidade dos dados e o comportamento das variáveis originais com:

- Análise descritiva dos *pellets*, com a determinação de parâmetros de tendência central e de dispersão;
- A correlação de Pearson (r), que mede o grau da correlação e a direção dessa correlação - se positiva ou negativa;
- Cálculo do coeficiente de determinação (R^2), para medir o grau de ajustamento de uma variável em relação aos valores observados.

Para a análise multivariada, com a geração do dendograma e os cálculos das componentes principais e secundárias, utilizou-se o software estatístico XLSTAT (ADDINSOFT, 2016).

Na HCA, utilizou-se a distância euclidiana como medida de proximidade e o método da ligação média UPGMA como técnica hierárquica aglomerativa, ou seja, a distância entre grupos

foi calculada pela distância média entre todos os pares de objetos dos dois diferentes grupos. A qualidade do dendograma obtido foi avaliada por meio do coeficiente de correlação cofenética (ccc), que mede a correlação entre as distâncias recuperadas do dendograma com a matriz de distâncias originais entre as biomassas lignocelulósicas. Foram consideradas as médias aritméticas de todas as variáveis originais mensuradas nas biomassas agroflorestais.

Para a PCA, utilizou-se apenas a média de cada variável e considerou-se a matriz de correlação dos dados, conforme proposto por Protásio et al. (2013b), que afirmam que as componentes principais, obtidas via matriz de covariâncias (grau com que cada variável está linearmente correlacionada com outra), são influenciadas pelas variáveis de maior variância ou pelo efeito da escala dessas variáveis, sendo que esse problema pode ser amenizado se essas componentes forem obtidas por meio da matriz de correlação dos dados originais. Eles afirmam ainda que este procedimento equivale a padronizar as variáveis, pelas respectivas médias e desvios-padrão, permitindo maior precisão na análise. Uma vez determinadas as componentes principais, os seus valores numéricos e as coordenadas de cada variável, denominados de escores, podem ser calculados para cada elemento amostral. Desse modo, os valores de cada componente podem ser analisados, usando-se técnicas de estatísticas usuais como a análise de variância e a análise de regressão, dentre outras (MINGOTI, 2005; SANTCHURN, 2012).

O número de componentes principais consideradas e interpretadas foi determinado pelo gráfico denominado *scree plot*, onde na abscissa encontram-se as componentes principais e na ordenada os autovalores, que representam a variância estimada para cada componente principal. Por meio da interpretação das componentes principais e criação de índices bioenergéticos de interesse, estima-se os escores das três primeiras componentes principais como forma de classificar as biomassas vegetais produzidos na forma de *pellets*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão abordados e discutidos os resultados obtidos nas análises físicas, químicas e térmicas dos *pellets* de biomassa agroflorestal.

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS *PELLETS* DE BIOMASSA VEGETAL

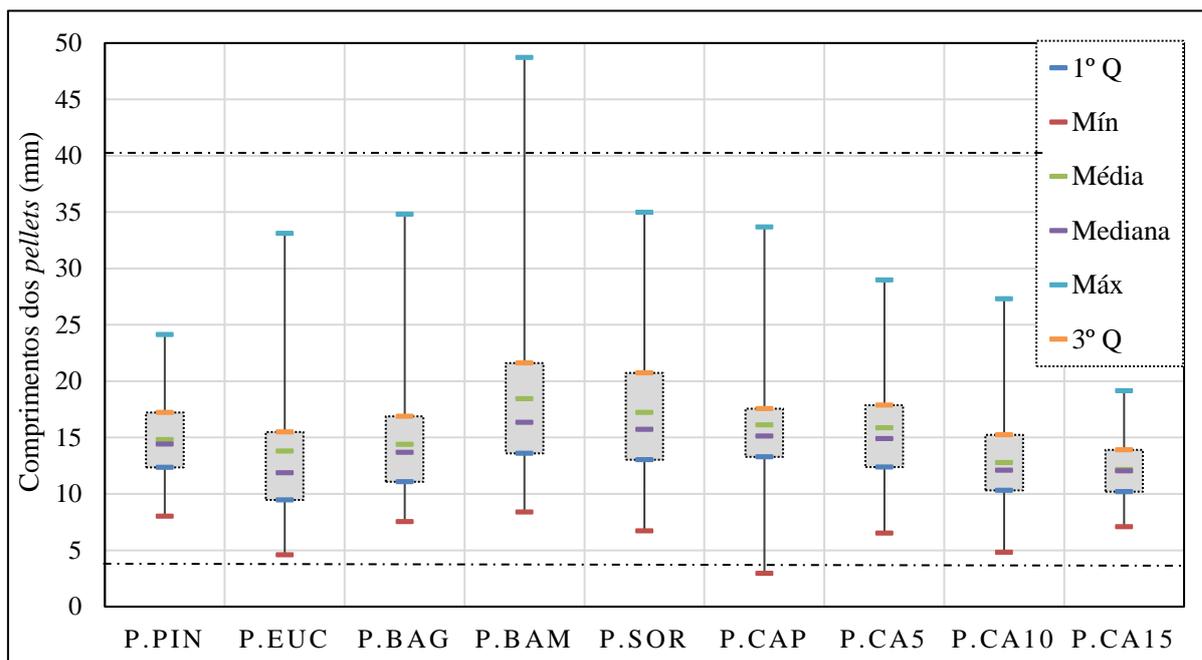
O tamanho e a forma das partículas de um biocombustível normalmente determinam a escolha correta das tecnologias de alimentação e do tipo de queimador, uma vez que interferem no sistema de transporte e combustão.

4.1.1 Comprimento dos *pellets* de biomassa vegetal

Os resultados do comprimento das nove amostras de *pellets* de biomassa agroflorestal produzidas neste estudo são apresentados na Figura 18.

Os diâmetros finais não tiveram variações significativas porque todas as amostras foram produzidas na mesma matriz peletizadora, com diâmetro padronizado de 6,0 mm. A norma 17225 (ISO, 2014) estabelece comprimentos entre 3,15 - 40,0 mm (linha pontilhada no gráfico), como valores ideais para todas as aplicações do biocombustível.

Observando os resultados na Figura 18, pode-se inferir que quase todas as amostras de *pellets* se enquadram nessa exigência normativa, com exceção dos P.CAP (que apresentaram algumas unidades com medidas menores que 2,94 mm) e P.BAM (que tiveram alguns *pellets* com comprimentos acima do especificado, 48,71 mm). Entretanto, ressalta-se que *pellets* muito quebradiços podem gerar maior quantidades de finos e riscos de explosões, como relatados por vários pesquisadores (AHN et al., 2014; CARONE; PANTALEO; PELLERANO, 2011; KALIYAN; MOREY, 2009; TEMMERMAN et al., 2006; TUMULURU, 2014).

Figura 18: Diagrama de caixa dos comprimentos dos *pellets* de biomassa vegetal

Obs: Linha pontilhada representa comprimentos mínimos e máximos de acordo com a norma ISO 17225 (2014)

Em aplicações comerciais e de pequeno porte, como equipamentos de pizzaria e lavanderias, movidos à *pellets*, exige-se comprimentos menores que 20,0 mm por conta do diâmetro do canal da rosca sem fim. As partículas cilíndricas demasiadamente compridas podem obstruí-lo e causar parada do equipamento e, em um caso extremo, queima do motor elétrico da rosca sem fim. Nesse caso, percebe-se que a mediana e a média dos comprimentos de todas as amostras estão abaixo deste valor e poderiam ser utilizados. No entanto, os *pellets* P.BAM, P.BAG, P.SOR, P.EUC e P.CAP por terem maior variabilidade de comprimentos acima do terceiro quartil (limite superior com haste maior), deveriam ser evitados aplicações de pequeno porte. O desenvolvimento de sistemas de aquecimento à *pellets* só foram possíveis porque assimilou-se rapidamente essa necessidade de mercado e introduziu os biocombustíveis com essas dimensões específicas (OBERNBERGER; THEK, 2004).

Com relação aos dados desta pesquisa em relação à literatura indicada na Tabela 10, pode-se inferir que:

→ Média aritmética: Os *pellets* P.BAM e P.SOR apresentaram médias maiores que os autores citados. No entanto, em geral, os resultados apresentaram comprimentos médios abaixo das médias indicadas na literatura de referência. O ajuste do equipamento de peletização com o tipo de biomassa vegetal, evidenciada na taxa de compressão (equação 5), conforme relataram Chen et al. (2015) e Obernberger e Thek (2004; 2010), explicam esses pequenos comprimentos dos

pellets, uma vez que as ligações entre as partículas não foram fortes para permitir maior resistência mecânica nos *pellets* produzidos.

Tabela 10: Comparativo dos comprimentos dos *pellets* e as medidas de tendência central

<i>Pellets</i>	Média aritm. (mm)	Desvio Padrão	Mínimo (mm)	Mediana (mm)	Máximo (mm)	Fonte
P.PIN	14,82	3,62	8,01	14,41	24,12	
P.EUC	13,80	6,39	4,58	11,86	33,10	
P.BAG	14,39	4,31	7,54	13,68	34,80	
P.BAM	18,44	6,86	8,38	16,34	48,71	
P.SOR	17,22	5,96	6,71	15,71	34,99	o autor
P.CAP	16,11	4,90	2,94	15,14	33,68	
P.CA5	15,85	4,63	6,52	14,89	28,97	
P.CA10	12,77	3,52	4,83	12,09	27,30	
P.CA15	12,16	2,63	7,08	12,05	19,14	
88 wood <i>pellets</i>	17,20	2,40	11,90	17,10	24,40	Toscano et al. (2013)
38 wood <i>pellets</i>	16,10	5,20	8,60	NA	29,60	Obernberger e Thek (2004)

Obs: NA = não avaliado

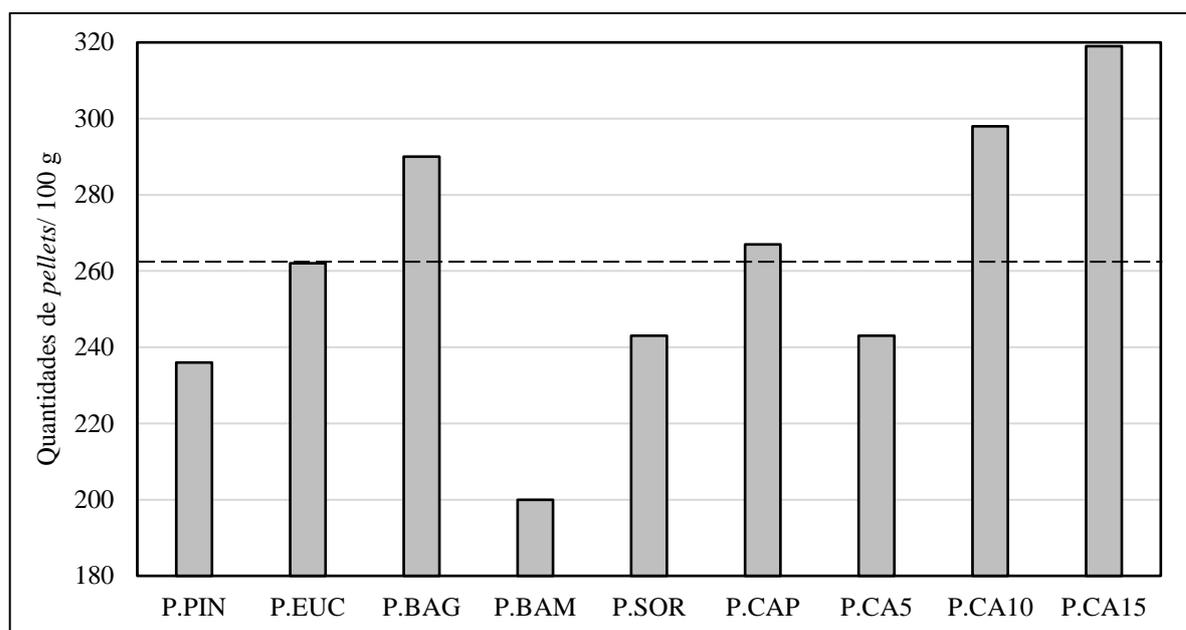
→ Desvio Padrão: Os pellets P.BAM, P.EUC e P.SOR apresentaram a maior dispersão dos dados em relação à média aritmética. Isso fica evidenciado quando se observa a amplitude entre o terceiro quartil (3ºQ) e os maiores comprimentos (Máx) na Figura 18. Fatores como tecnologia dos equipamentos pode ser a explicação para essa variabilidade de dimensões dos *pellets* de biomassa vegetal dessa pesquisa. As 88 amostras de *wood pellets*, analisados por Toscano et al. (2013), foram produzidos com equipamentos que tem tecnologia comprovada na fabricação desses biocombustíveis, garantindo: produção contínua, características físicas, químicas e térmicas uniformes e padrão de qualidade, por essa razão, a baixa dispersão de 2,4 das medidas dos comprimentos em torno da média.

→ Limite mínimo: Os menores comprimentos encontrados para as amostras de *pellets* desta pesquisa são todos inferiores aos relacionados por Toscano et al. (2013) e Obernberger e Thek (2004). São muitos os fatores que podem causar variação no comprimento dos *pellets* como o teor de umidade, teor de lignina, temperatura e pressão do processo, tamanho das partículas, entre outros. No entanto, nessa pesquisa, suspeita-se que as características tecnológicas do equipamento de peletização e a taxa de compressão tiveram maior parcela de interferência.

→ Mediana: Os comprimentos medianos de todas as amostras de *pellets* também estiveram abaixo dos indicados por Toscano et al. (2013) pelos mesmos motivos relatados no item anterior: características tecnológicas do equipamento de peletização e a taxa de compressão.

→ Limite máximo: Os maiores comprimentos encontrados para as amostras de *pellets* tiveram amplitude de 29,57 mm (48,71-19,14 mm). Os resultados de cinco amostras (P.BAM, P.SOR, P.BAG, P.CAP e P.EUC) foram maiores que as medianas indicadas por Toscano et al. (2013) e Obernberger e Thek (2004). A amostra P.CA15 demonstrou ter o menor comprimento máximo entre todas. Os *pellets*, com essa mistura de maravalha de pinus com 15% de carvão vegetal de eucalipto, mostraram-se quebradiços e com rachaduras superficiais. Desta forma, pode-se inferir que houve baixa adesão entre as partículas desses materiais, uma vez que o carvão vegetal tem baixa umidade e baixo teor de lignina, esta última, devido à degradação parcial no processo de carbonização (GARCIA; CARASCHI; VENTORIM, 2016). Nota-se ainda que, o comprimento máximo alcançado pelos *pellets* P.BAM foi o dobro dos P.PIN. Liu et al. (2016) estudaram esses mesmos materiais e concluíram que os *pellets* de bambu eram mais resistentes do que os P.PIN. Essa variação, segundo os autores, deve-se às diferenças nas características físicas e químicas das biomassas.

Nos *pellets* P.CA5, P.CA10 e P.CA15, produzidos com as misturas de carvão vegetal, observou-se rachaduras e pequenas fendas na superfície lateral deles. Filbakk et al. (2010) constataram que isso é uma evidência da não homogeneidade das partículas (maravalhas e finos de carvão) que provocam fraca adesão entre as partículas. Segundo estes autores, isso pode ser um problema ainda maior quando casca de árvores e madeira são misturadas, podendo resultar em baixa durabilidade mecânica. Assim, a contagem da quantidade de *pellets* em 100 g de material (Figura 19) é um indicador de qualidade importante, pois mostram quão quebradiços e resistentes estão as amostras do material compactado em virtude dessa fraca adesão entre as partículas.

Figura 19: Quantidade de *pellets* a cada 100g do material

Obs: A linha pontilhada representa o valor médio (262) de todas as amostras, para simples comparação.

Quanto maior a quantidade de *pellets* em 100g de material, mais quebradiço é o biocombustível. Desta forma, pode-se inferir que os P.CA15, P.CA10 e P.BAG apresentaram-se como muito quebradiços, podendo gerar maior quantidade de poeiras, com riscos de explosões nos compartimentos de carga, conforme foram relatados por Verma et al. (2012). Neste mesmo aspecto, os *pellets* P.BAM e P.PIN foram os mais bem-sucedidos nesse quesito, demonstrando que possuem baixa formação de pó quando movimentados.

4.1.2 Densidade a granel dos *pellets*

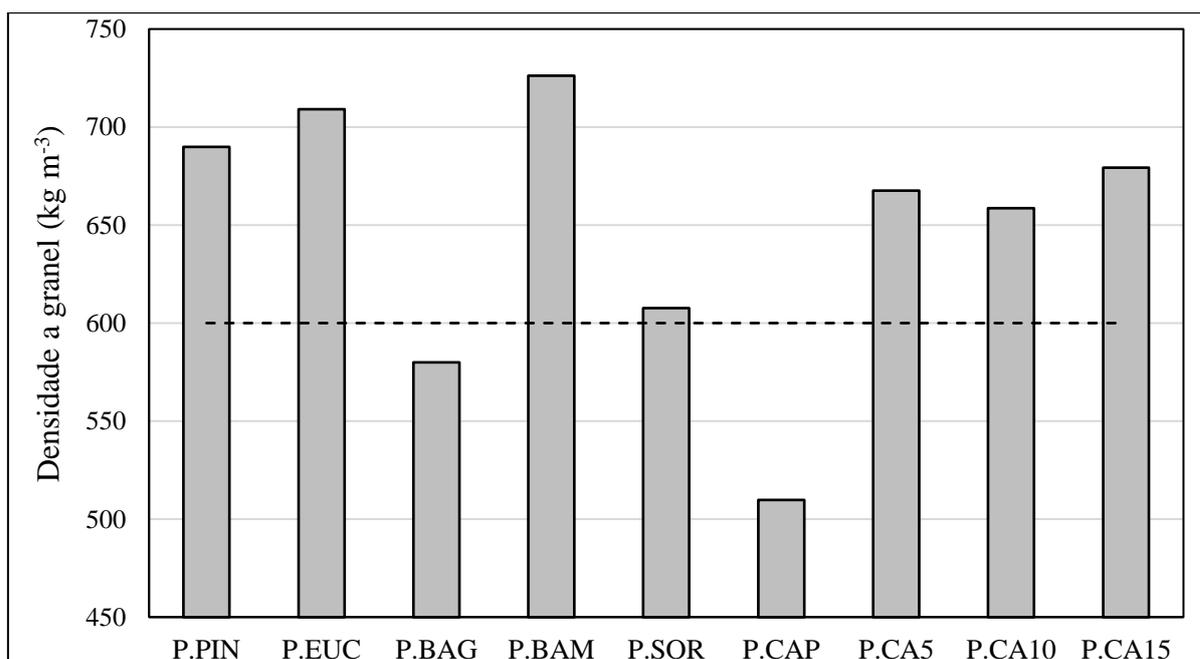
A densidade a granel e o volume específico são importantes variáveis para quantificar volumes de produtos com formas irregulares, pois fornece informações que poderão ser úteis para a logística, transportes e armazenagem dos produtos compactados, uma vez que considera os espaços vazios entre as partículas e fornece dados reais dos volumes para o transporte. Os dados da densidade a granel e do volume específico das biomassas vegetais, na forma de serragens, que foram utilizadas para a produção dos *pellets* estão especificados na Tabela 11. A densidade a granel e o volume específico dos biocombustíveis *pellets* produzidos são apresentados nas Figuras 20 e 21, respectivamente.

Tabela 11: Densidade a granel média e volume específico médio das biomassas vegetais pós moagem

Biomassa Vegetal	Pinus (P.PIN)	Eucaliptos (P.EUC)	Bagaço (P.BAG)	Bambu (P.BAM)	Sorgo (P.SOR)	Capim (P.CAP)
D_g (kg m^{-3})	229,44	128,28	107,02	100,58	117,26	104,06
V_e ($\text{m}^3 \text{t}^{-1}$)	4,36	7,80	9,34	9,94	8,53	9,61

A maravalha de pinus foi o que apresentou a maior densidade, comparativamente com as outras biomassas. Por outro lado, a serragem do bambu apresentou-se como o material menos denso, necessitando do maior volume (em espaço) para ser armazenado ou transportado.

A densidade a granel dos *pellets* de biomassa variou entre 509,75 (P.CAP) e 726,15 kg m^{-3} (P.BAM), conforme pode ser observado na Figura 20.

Figura 20: Densidade a granel média dos *pellets* de biomassa vegetal

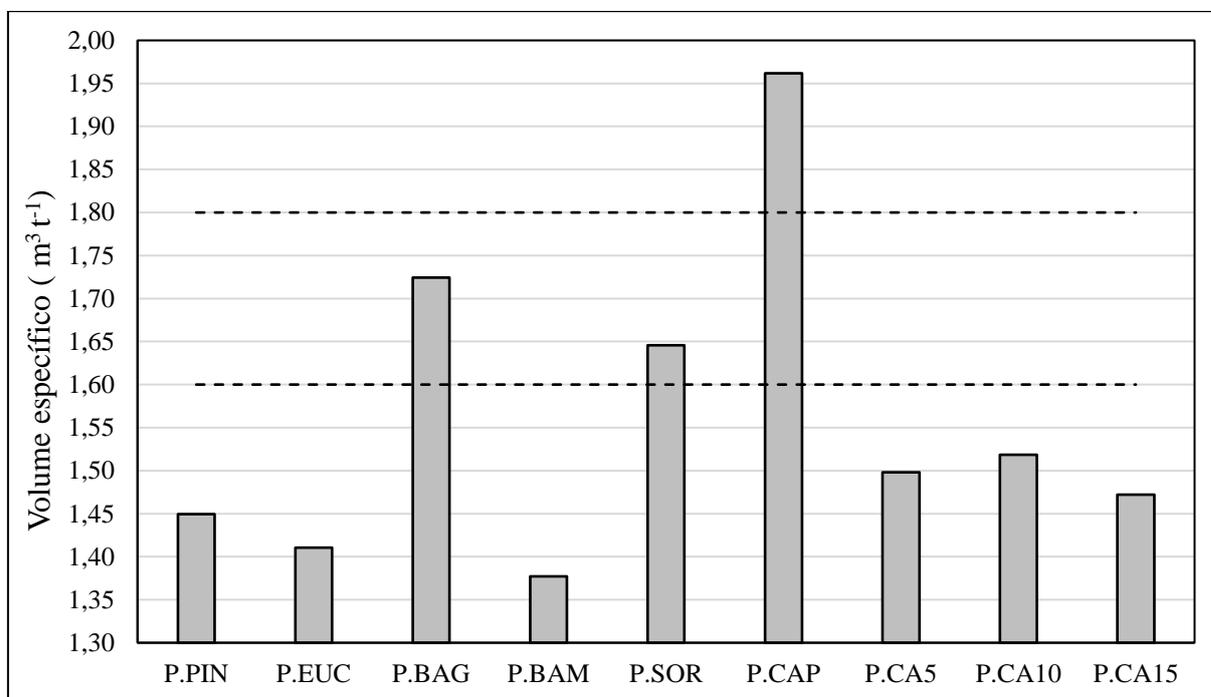
Obs: Linhas pontilhadas = Densidade a granel mínima estabelecida na Norma ISO 17225 (2014).

A norma ISO 17225 (2014) estabelece como limite mínimo valores maiores que 600,0 kg m^{-3} . Os resultados mostram que duas amostras analisadas, P.BAG e P.CAP, não estariam em conformidade com a referida norma. Os resultados da densidade a granel da Tabela 11 evidenciam que o bambu, o capim-elefante e o bagaço de cana-energia são biomassas de baixa densidade a granel e, conseqüentemente, possuem os maiores volumes específicos de 9,94; 9,61 e 9,34 $\text{m}^3 \text{t}^{-1}$, respectivamente.

Assim, nos *pellets* agroflorestais produzidos, o maior valor de densidade a granel foi alcançado pelo P.BAM, com $726,15 \text{ kg m}^{-3}$. Esse resultado contrasta com Liu et al. (2016) que peletizaram bambu em Lousiana, nos Estados Unidos, e tiveram densidade a granel, de apenas, $540,0 \text{ kg m}^{-3}$. É coerente afirmar que há uma influência da máquina peletizadora nesta compactação. As suas regulagens de pressão, temperatura, distância entre rolo e a matriz peletizadora, entre outras variáveis, como o teor de umidade, podem alterar o processo de compactação dos *pellets* agroflorestais.

É importante pontuar que, conforme informaram Obernberger e Thek (2004), baixos valores de densidade a granel tem um efeito negativo na densidade energética do combustível ($\text{PCI} \times D_g$) e, portanto, também nos custos de transportes que afetam tanto os produtores quanto os consumidores finais desses biocombustíveis. É o que ocorre com os *pellets* de capim-elefante, com volume específico de $1,96 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$ (Figura 21) e baixa densidade a granel, que foi a amostra com a maior discrepância, comparativamente, podem inviabilizar sua utilização energética, na forma de *pellets*, por ter baixa densidade energética, ou seja, o custo do transporte desse combustível a média distância pode não ser viável economicamente.

Figura 21: Volume específico dos *pellets* de biomassa vegetal produzidos



Obs: As linhas tracejadas indicam a faixa de maior frequência dos dados, conforme Obernberger e Thek (2010).
Fonte: o autor

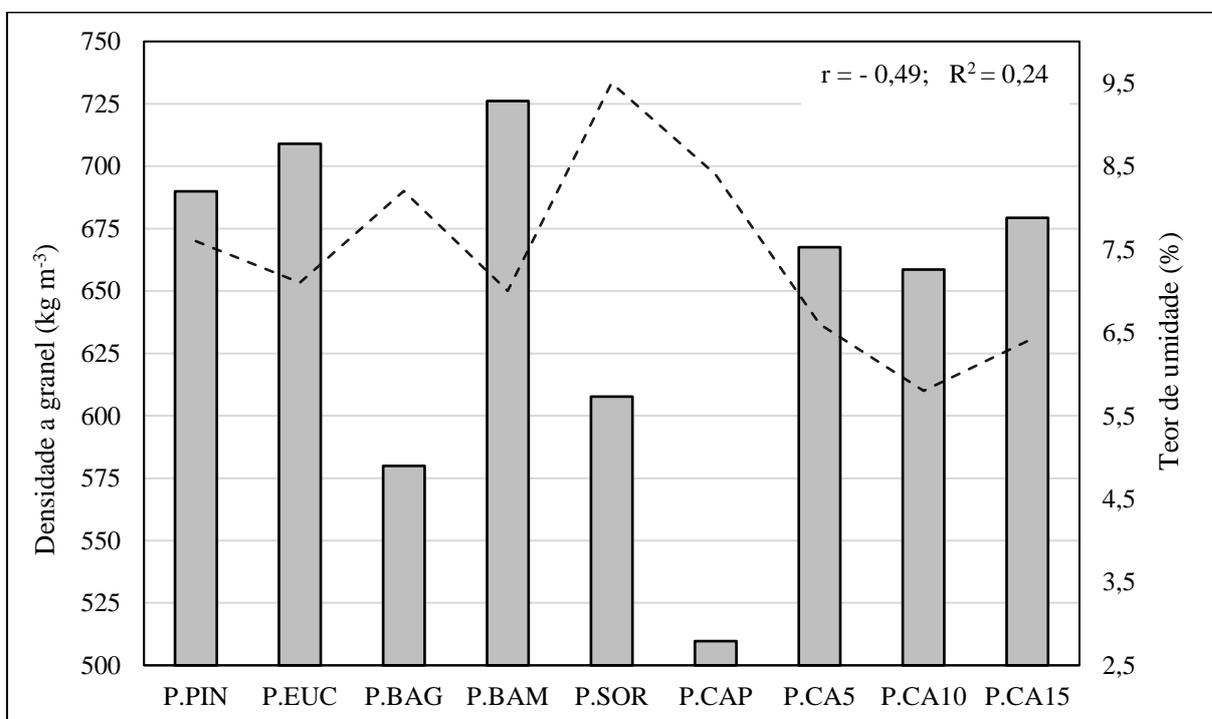
No geral, uma única amostra teve volume específico fora dos padrões determinados por Obernberger e Thek (2010); duas estavam na faixa padrão de resultados esperados e seis

amostras superaram o volume específico determinado. Em aplicações práticas, com exceção da P.CAP, essas amostras possuem um bom fator de cubagem, isto é, grandes quantidades de *pellets* de biomassa podem ser transportadas em um pequeno espaço.

O teor de umidade das amostras de *pellets* produzidos encontrava-se de acordo com os valores considerados ótimos para a produção, ou seja, com teores menores que 23%, de acordo com diversos autores (CHANEY; LIU; LI, 2012; DEMIRBAS, 2004; NIELSEN et al., 2009; SERRANO et al., 2011). Assim sendo, na Figura 22, a correlação de Pearson (r) e o coeficiente de determinação (R^2) foram calculados para medir o grau do relacionamento entre a densidade a granel e o teor de umidade dos *pellets* produzidos.

Os resultados mostraram uma correlação negativa fraca, com $r = -0,49$, entre as variáveis teor de umidade e densidade a granel. Da mesma forma, o coeficiente de determinação R^2 mostrou que cerca de 24% da variabilidade dos dados podem ser explicados pela relação entre essas variáveis, mas o restante, 76% não. Ou seja, existem outros fatores externos que são importantes e interferem nessa relação, assim como previram Obernberger e Thek (2010). Esses fatores podem estar relacionados a regulagem das máquinas, pressão, temperatura, tempo, taxa de compactação, entre outros.

Figura 22: Correlação de Pearson entre densidade a granel x teor de umidade



4.1.3 Durabilidade mecânica dos *pellets*

A lignina é o ligante natural de qualquer biomassa vegetal. Com temperatura de até 180°C e pressão de até 300 MPa, de acordo com Stelte et al. (2011); Kaliyan; Morey (2009); Nguyen et al. (2015), no processo de fabricação dos *pellets*, ela se reorganiza internamente oferecendo a adesão necessária entre as partículas para se ter maior resistência a impactos, que são medidos por meio da durabilidade mecânica.

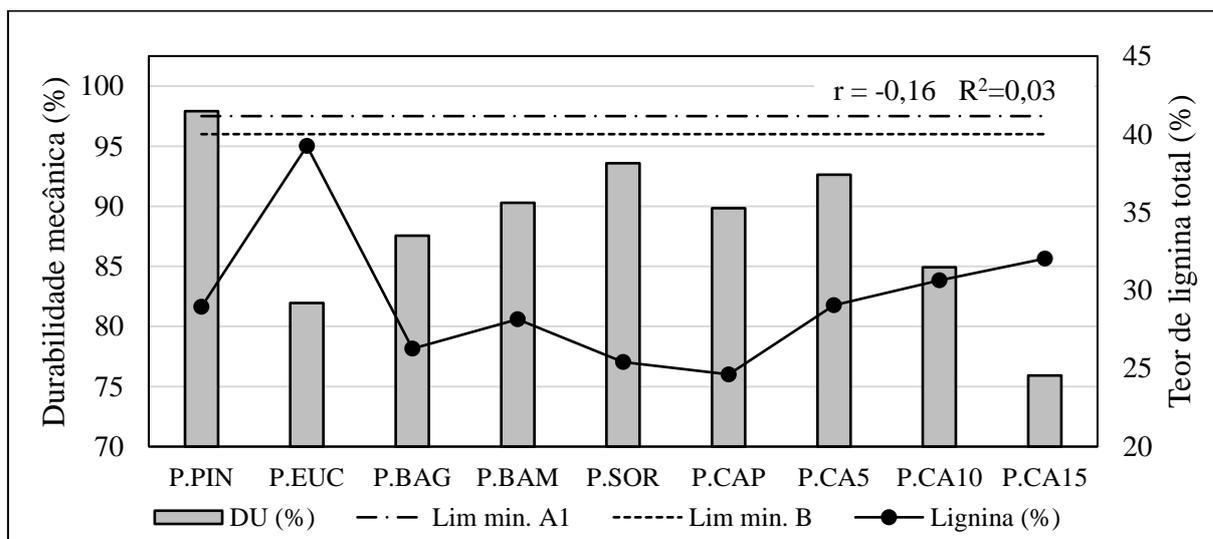
Sabendo da influência da pressão e da taxa de compactação nesta variável e na resistência dos *pellets* produzidos, há que se reforçar a limitação no processo de produção dos *pellets* desse estudo: não houve ajuste das condições de peletização de acordo com as características da biomassa vegetal, ou seja, todos foram produzidos na mesma matriz, com o mesmo diâmetro de canal, com a mesma espessura da matriz, velocidade de rotação periférica, taxa de compactação e distância entre o rolo e a matriz. As condições ótimas de ajuste da peletizadora estavam calibradas para o material maravalha de pinus que produziu o P.PIN, que é mesmo produto produzido na empresa comercialmente, com relação entre comprimento do canal da matriz e diâmetro (taxa de compressão ou compactação) de 6,0.

É difícil ajustar as condições de peletização à matéria-prima das amostras porque esse processo de tentativa/erro/acerto, na indústria de *pellets*, segundo relatos dos próprios produtores, consome de seis a doze meses de trabalho para cada tipo de biomassa vegetal.

Assim, analisando a ótima durabilidade mecânica dos *pellets* tipo P.PIN (97,9%), observadas na Figura 23, é possível deduzir que esta amostra foi beneficiada pelo ajuste otimizado do equipamento de peletização da empresa, uma vez que ela já produzia *pellets* de madeira com esse material. Porém, a DU ótima não aconteceu com as misturas com carvão vegetal nas amostras de *pellets* P.CA5, P.CA10 e P.CA15, que foram produzidos com a mesma matéria-prima: maravalha de pinus das amostras de P.PIN. Pode-se inferir, portanto, que a diferença está na quantidade percentual de carvão adicionado.

Observando o comportamento dos P.CA5, P.CA10 e P.CA15 na Figura 23, nota-se uma correlação inversa entre as variáveis, ou seja, quanto maior o percentual de finos de carvão vegetal adicionado (5%, 10% ou 15%), menor a durabilidade mecânica dos *pellets* formados.

Por conta da dureza do eucalipto e a taxa de compactação não ajustada com o equipamento de peletização, os *pellets* P.EUC apresentaram baixa durabilidade mecânica, apesar do alto teor de lignina dos *pellets* desses materiais.

Figura 23: Correlação entre a durabilidade mecânica e a lignina dos *pellets* de biomassa vegetal

Obs: Linhas tracejadas = Limites mínimos de DU para os *pellets* classe A1 e B (ISO 17225, 2014).

A produção de briquetes de carvão vegetal é sempre viabilizada com a ajuda de ligantes que tem a função de fazer a adesão entre as partículas (PIRRAGLIA et al., 2012). Ainda de acordo com estes autores, na carbonização se reduz o número de fibras naturais da madeira, diminuindo a área de contato entre elas que são fundamentais para a superfície de adesão. Além disso, o carvão vegetal, em forma de pó, também contribuiu para a fraca adesão entre as partículas, que resultou em decrescente resistência mecânica.

Lehtikangas (2001) concluiu em seus estudos, que há relação direta entre o teor de lignina e a durabilidade mecânica dos *pellets*, mas foi contestado pelos estudos de Obernberger e Thek (2004). Nesse estudo, a correlação de Pearson entre as variáveis lignina *versus* DU foi negativa e fraca, com $r = -0,16$, indicando que os resultados são inconclusivos nesse sentido. Já o coeficiente de determinação R^2 , foi de apenas 3,0% e confirmou que 97% da variabilidade dos dados apontam para a interferência de variáveis externas nesta correlação.

4.3 ANÁLISE IMEDIATA DOS PELLETS DE BIOMASSA VEGETAL

Na Tabela 12 são apresentados os dados das principais biomassas estudadas, para as possíveis comparações entre elas.

Tabela 12: Análise imediata e elementar de algumas biomassas para uso como referência

Biomassa Vegetal	Análise Imediata (% massa)				Análise Elementar (% massa)					Fonte
	MV	CF	TU	CZ	C	O	H	N	S	
<i>Pinus</i> (<i>softwood</i>)	83,10	16,80	15,30	0,10	51,00	42,90	6,00	0,10	0,01	Vassilev et al. (2013a)
	81,20	18,30	6,70	0,50	52,30	41,20	6,10	0,30	0,10	
<i>Eucalyptus</i> (<i>Hardwood</i>)	83,60	16,20	-	0,20	49,37	42,01	6,40	-	-	Shen et al. (2010)
	82,50	17,00	-	0,50	49,50	41,20	6,20	0,40	-	Demirbas (2004)
Bagaço de cana	85,50	12,40	10,40	2,10	45,30	47,10	6,80	0,50	0,30	Seye et al. (2003)
	73,78	14,95	10,51	4,00	46,70	46,50	5,90	0,90	-	Ramos e Paula et al. (2011)
Bambu biomassa	81,60	17,50	13,00	0,90	52,00	42,50	5,10	0,40	0,04	Vassilev et al. (2013a)
	86,80	11,24	-	1,95	48,76	42,77	6,32	0,20	-	Shen et al. (2010)
Sorgo <i>sorghum</i>	62,00	21,00	6,10	17,00	37,89	55,23	5,94	0,73	0,21	García et al. (2015)
	69,11	18,45	5,97	6,47	43,32	38,20	5,42	0,37	0,25	Tao et al. (2012)
Capim- elefante	61,86	16,41	10,39	11,34	40,95	51,76	5,59	1,70	-	Seye et al. (2003)
	67,34	15,54	12,20	4,92	41,16	45,91	5,55	1,78	-	Perez et al. (2004)

Os resultados da análise química imediata dos *pellets* de biomassa vegetal desse estudo e os desvios padrão são apresentados na Tabela 13.

Os nove tipos de *pellets* estudados mostraram níveis de teores de umidade que não excederam 10%. Como pode ser verificado na Tabela 4 (pág. 31), dos padrões da norma, esses valores atendem as classes de *pellets* da norma europeia tanto residencial como industrial.

Tabela 13: Análise imediata das amostras de *pellets* de biomassa vegetal.

Biomassa Vegetal	Análise Imediata dos <i>pellets</i> (% massa)							
	Materiais Voláteis	Desvio Padrão	Carbono Fixo	Desvio Padrão	Teor de Umidade	Desvio Padrão	Teor de Cinzas	Desvio Padrão
P.PIN	81,71	0,23	17,97	0,22	7,62	0,09	0,32	0,03
P.EUC	82,08	0,31	17,77	0,18	7,13	0,08	0,16	0,14
P.BAG	79,61	1,60	15,62	1,64	8,20	0,09	4,78	0,06
P.BAM	80,60	0,59	16,44	0,67	6,97	0,12	2,95	0,10
P.SOR	78,47	6,34	18,10	6,29	9,45	0,13	3,42	0,12
P.CAP	79,09	5,49	14,11	5,76	8,37	0,21	6,80	0,30
P.CA5	78,35	0,25	21,18	0,19	6,55	0,23	0,48	0,07
P.CA10	80,24	4,25	18,96	4,36	5,84	0,02	0,80	0,16
P.CA15	73,97	0,50	25,46	0,34	6,37	0,13	0,57	0,16

De maneira geral, os *pellets* fabricados a partir de biomassa vegetal florestal apresentaram baixos teores médios de cinzas (0,16-0,80%), mas os *pellets* produzidos a partir das gramíneas (P.BAG, P.BAM, P.SOR e P.CAP), com metabolismo do tipo C4, tiveram valores mais altos (2,95-6,80%). Analisando os valores extremos de teores de cinzas das amostras, observa-se que

o P.CAP tem teor de cinzas 42,5 vezes maior do que o P.PIN. O teor de cinzas da biomassa vegetal indica a quantidade de material inorgânico presente na forma de óxidos e são proporcionados pela parte inorgânica das biomassas vegetais, sobretudo os elementos minerais, que não entram em combustão (ORECCHIO et al., 2016; TOSCANO et al., 2013).

Os maiores teores de cinzas foram encontrados nos *pellets* de biomassas não lenhosas: P.CAP>P.BAG>P.SOR>P.BAM. Os *pellets* de biomassa lenhosa (P.PIN e P.EUC) e as misturas com carvão vegetal (P.CA5, P.CA10, P.CA15) apresentaram baixos teores de cinzas, como previsto, em virtude dos baixos teores encontrados nos resultados iniciais das biomassas (Tabela 9), e estão coerentes com aqueles encontrados na literatura de referência, para *Pinus* e *Eucalyptus*, apresentadas na Tabela 12.

Analisando os limites dos teores de cinzas determinados pela norma ISO 17225 (2014) e de acordo com Vassilev et al. (2013a), que demonstraram que a quantificação do percentual de cinzas é fundamental para a correta utilização da biomassa como combustível e assim, para o teor de cinzas, pode-se inferir os *pellets* P.PIN e P.EUC alcançariam os padrões para a classe tipo A1, que somente aceitam teores menores que 0,7% (Tabela 4). As misturas de madeira com carvão vegetal ainda não têm classificação definida nessa norma. Com base na Parte 6 da norma ISO 17225 (2014), mostrados na Tabela 4, pode-se classificar os *pellets* não lenhosos como: P.BAM (2,95%), P.SOR (3,42%) e P.BAG (4,78%) como classe A e os P.CAP (6,80%), como classe B. Isto é, esses *pellets* só poderiam ser usados em aplicações industriais.

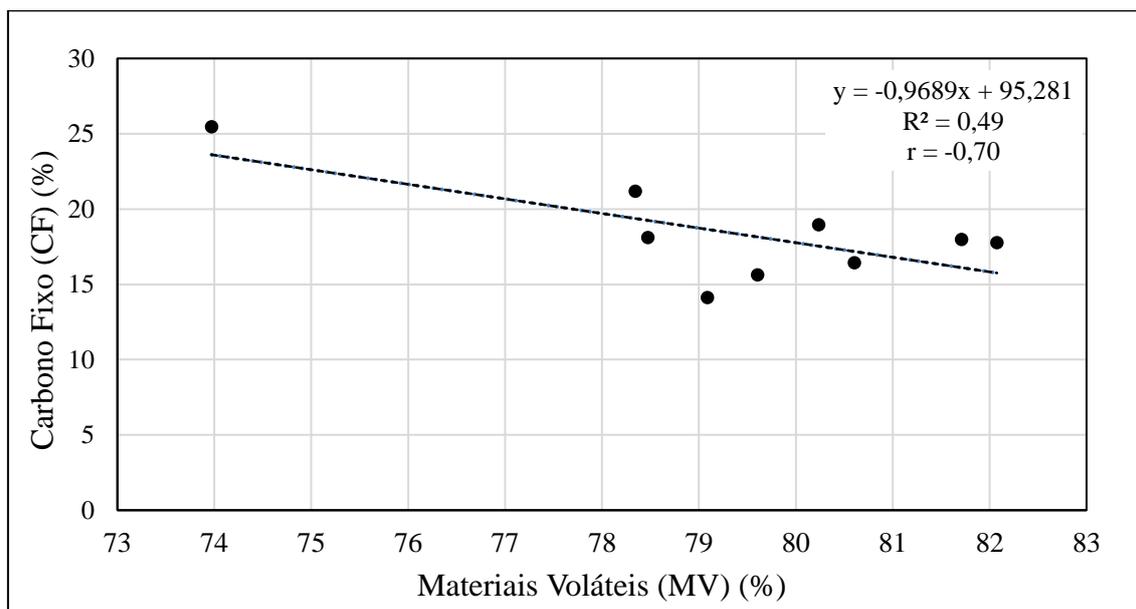
Na Figura 24 estão correlacionados os MV com o CF, assim como fizeram alguns autores (SOARES et al., 2014; TELMO; LOUSADA; MOREIRA, 2010; TIMUNG et al., 2015). Nesse estudo, essa correlação também foi obtida e o resultado mostrou correlação forte e negativa entre elas, com $r = -0,70$, mostrando que o aumento do teor de materiais voláteis causa um abaixamento do teor de carbono fixo. Esses resultados são convergentes com aqueles dos autores citados.

Os *pellets* com as misturas de carvão tiveram os valores de MV e CF alterados, como se previa por conta do carvão vegetal. Mas, destaca-se comparativamente, o alto teor de materiais voláteis dos P.BAM e o baixo teor de materiais voláteis dos *pellets* P.SOR, ambos legitimados pelos dados da literatura de referência da Tabela 12. A proporção entre esses componentes interfere nas características de queima do combustível, pelo fato dos materiais voláteis, quando aquecidos, saírem da biomassa vegetal e se queimarem rapidamente na forma gasosa, enquanto o carbono fixo queima-se vagarosamente na fase sólida. Nesse sentido, Azevedo (2012) e Rendeiro et al. (2008) afirmam que combustíveis sólidos com teores de carbono fixo alto, em geral, apresentam combustão mais lenta. Na combustão, isso implica em maior tempo de

residência dos *pellets* nos queimadores de biomassa e isso pode acontecer com os *pellets* P.CA5, P.CA10, P.CA15, por conta do carvão vegetal.

Soares et al. (2014), ao analisarem amostras de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, observaram a presença de compostos oxigenados, como ácidos carboxílicos e graxos, compostos fenólicos e álcoois. Esses autores encontraram correlação forte e positiva entre o teor de materiais voláteis e teor de oxigênio, com coeficiente de correlação $r = 0,89$.

Figura 24: Correlação entre MV e CF para os *pellets* de biomassas



Fonte: o autor

Da mesma forma, para os *pellets* de biomassa vegetal deste trabalho, o teor de materiais voláteis provém de componentes oriundos dos extrativos e, em razão da presença desses com alto teor de oxigênio, observou-se correlação moderada e positiva entre essas variáveis ($r = 0,68$), ou seja, quanto maior o teor de materiais voláteis da biomassa vegetal, maiores também são os teores de oxigênio do material.

4.4 ANÁLISE ELEMENTAR DOS *PELLETS* DE BIOMASSA VEGETAL

Na Tabela 14 são apresentados os resultados da análise elementar dos *pellets* de biomassa vegetal. Pode-se inferir que de forma geral, os biocombustíveis provenientes da biomassa florestal apresentaram maiores teores de carbono quando comparados aos *pellets* de gramíneas.

Já os teores de oxigênio das amostras de biomassa florestal estão próximos dos determinados para a biomassa das gramíneas. Observa-se, ainda, que o teor de hidrogênio apresentou pouca variação para as biomassas avaliadas, sendo o maior valor e o menor valor encontrados para os *pellets* P.PIN (6,48%) e os P.CAP (5,88%), respectivamente. Em aplicações práticas do biocombustível, teores de carbono e hidrogênio são características importantes para a seleção de biomassa vegetal para a produção de bioenergia, em razão do valor energético desses elementos e da correlação positiva com o poder calorífico, enquanto que valores de oxigênio e nitrogênio decrescem o poder calorífico de acordo com os estudos de Ramos e Paula et al. (2011) e Protásio et al. (2012).

Para o teor de nitrogênio, a ordem se inverte: *pellets* de biomassa florestal tem os menores valores (0,75-0,88) e os *pellets* de gramíneas, os maiores teores (1,21-1,68). Os resultados da literatura de referência dados na Tabela 12, em geral, também mostram esse comportamento, mas não há um consenso sobre esse elemento nas amostras analisadas. Pela norma ISO 17225-2 (2014), todos os *pellets* florestais não estão em conformidade quanto aos teores de nitrogênio e só teriam classificação adequada para os *pellets* classe B. Em relação as classes dos *pellets* das gramíneas, parte 6 da referida norma, os P.SOR teriam classificação B, porém os teores de nitrogênio dos *pellets* P.BAG, P.CAP e P.BAM ainda alcançariam classificação A (Tabela 4).

Tabela 14: Análise química elementar (CHNS e O por diferença) dos *pellets* de biomassa

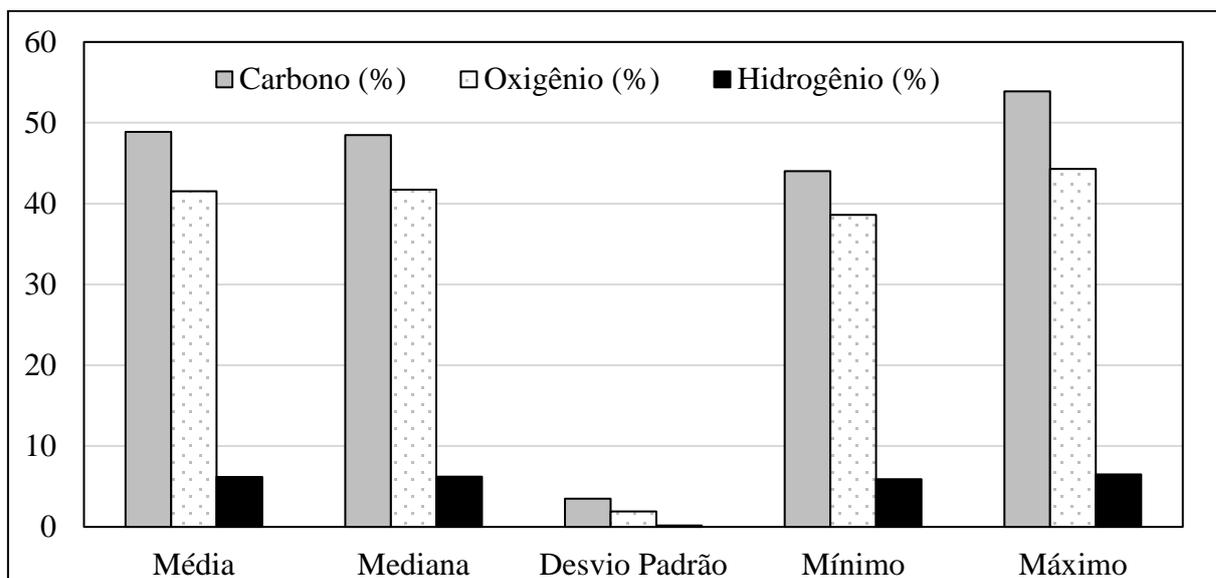
Biomassa Vegetal	C (%)	Desvio Padrão	H (%)	Desvio Padrão	N (%)	Desvio Padrão	S (%)	Desvio Padrão	O (%)
P.PIN	49,44	0,25	6,48	0,08	0,82	0,10	0,075	0,08	42,87
P.EUC	48,46	0,47	6,26	0,08	0,75	0,52	0,077	0,05	44,29
P.BAG	46,00	0,31	6,21	0,14	1,21	0,07	0,078	0,05	41,72
P.BAM	47,02	0,35	6,11	0,01	1,22	0,08	0,066	0,07	42,63
P.SOR	46,10	0,47	6,24	0,10	1,68	0,52	0,075	0,05	42,49
P.CAP	44,00	0,58	5,88	0,06	1,51	0,08	0,067	0,07	41,74
P.CA5	51,44	0,04	6,27	0,10	0,88	0,32	0,073	0,06	40,86
P.CA10	53,56	0,01	6,12	0,06	0,83	0,05	0,070	0,10	38,62
P.CA15	53,88	0,08	6,02	0,05	0,79	0,13	0,067	0,08	38,67

Os nove *pellets* apresentaram valores entre 0,066 (P.BAM) e 0,078 (P.BAG). Nota-se que todas as amostras apresentaram valores menores que 0,1% e estão de acordo com os resultados de Pirraglia et al. (2012) e Vassilev et al. (2010). Comparando com os limites estabelecidos pela norma ISO 17225 (2014), dados na Tabela 4, todos os *pellets* de biomassa florestal (P.PIN, P.EUC, P.CA5, P.CA10 e P.CA15) não estariam conformes em nenhuma classe, nem mesmo

a industrial, que só permitem valores de enxofre menores que 0,05%. Já os *pellets* produzidos com gramíneas (P.SOR, P.BAM, P.BAG e P.CAP), que tem limites de até 0,20%, todas as amostras estariam de acordo com a referida norma internacional.

Na Figura 25 encontram-se as estatísticas descritivas aplicadas aos teores de oxigênio, carbono e hidrogênio das biomassas lenhosas e não lenhosas. Os valores médios dos teores de C, O e H foram de 48,88; 41,54 e 6,18%, respectivamente. Há acentuada distinção entre os teores médios de C das biomassas florestais (48,95%), gramíneas (45,78%) e as misturas com carvão (52,96%), que demonstram que os principais elementos constituintes da biomassa vegetal são o carbono e o oxigênio, sendo encontrados baixos valores de hidrogênio, em uma faixa que vai de 5,88 a 6,48%. Esses constituintes elementares juntamente com os teores de lignina, extrativos totais e cinzas são fundamentais para a seleção de biomassas vegetais para a produção de energia, pois influenciam diretamente o PCS, seja positivamente ou negativamente (DEMIRBAS, 2004, 2001; PROTÁSIO et al., 2011a, 2013; RAMOS E PAULA et al., 2011).

Figura 25: Estatística descritiva aplicada ao C, H e O dos *pellets* de biomassas



Os *pellets* P.CAP apresentaram o menor teor de C (44,0%) e os P.CA15 o maior teor (53,88%), por conta da mistura com carvão vegetal que possui maiores teores de carbono fixo. O carbono é um dos principais constituintes da biomassa e essencial para a produção energética.

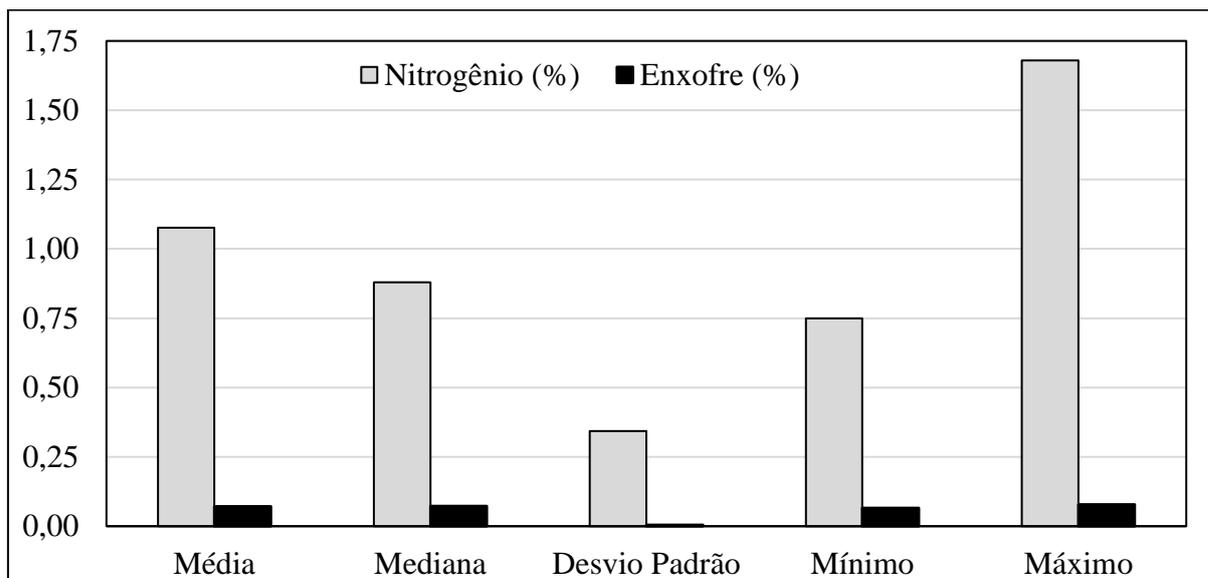
O menor teor (38,62%) e o maior teor (44,29%) de oxigênio foram encontrados para os *pellets* P.CA10 e P.EUC, respectivamente, sendo essa característica importante para a seleção de biomassas vegetais para a produção de bioenergia, uma vez que elevados teores de oxigênio

decrecem o poder calorífico dos materiais, como observaram Protásio et al. (2013b) e Ramos e Paula et al. (2011).

Na Figura 26 encontram-se as estatísticas descritivas aplicadas aos teores de enxofre e nitrogênio das biomassas vegetais avaliadas nesse estudo. Altos teores de N e S são indesejáveis, pois não contribuem para o PCS e ainda resultam em problemas ambientais como a formação de óxidos de nitrogênio que são poluentes tóxicos, formação de chuva ácida e corrosão nos equipamentos (GARCIA-MARAVÉ et al., 2014; PA; BI, 2010; TAO et al., 2012).

Reis et al. (2012) afirmaram, em seus estudos com biomassa florestal, que o teor de nitrogênio não apresenta relação positiva com o poder calorífico superior desse recurso energético. Sendo assim, os baixos teores de nitrogênio encontrados para os *pellets* P.PIN, P.EUC, P.CA5, P.CA10 e P.CA15 não comprometem a sua utilização bioenergética.

Figura 26: Estatística descritiva aplicadas ao N e S dos *pellets* de biomassas vegetais



O valor médio encontrado para o teor de enxofre foi baixo, apenas 0,07%. No entanto, elevados teores médios de nitrogênio foi observado, com média de 1,08%. Nota-se que o desvio padrão para o teor de nitrogênio foi elevado, bem como o coeficiente de variação calculado (31,91%), o que indica alta variabilidade dos dados dos *pellets* de biomassa quanto a essa característica química. Já o enxofre teve menor coeficiente de variação (6,40%), o que indica a baixa variabilidade dos teores desse elemento nas amostras analisadas.

4.4.1 A razão elementar H:C e O:C no diagrama de Van Krevelen

Como pode-se observar na Tabela 14, a concentração de carbono e hidrogênio na biomassa florestal é maior do que na biomassa das gramíneas. Já a relação percentual de massa entre C/H observadas nos *pellets* de biomassa vegetal (Tabela 15) teve valores entre 7,39-8,95, semelhante ao encontrado por Reis et al. (2012) com o *E. urophylla* (7,62). Segundo Protásio et al. (2011), baixos valores de hidrogênio na composição da biomassa vegetal resultam em uma alta relação percentual C/H. Para a produção de bioenergia este fato é indesejável, pois pequenos acréscimos no teor de hidrogênio promovem ganhos no poder calorífico dos combustíveis de biomassa vegetal. A explicação para esse fato é que o aumento da relação C/H está diretamente ligado à maior aromaticidade do material e, portanto, à maior quantidade de ligações insaturadas de carbono. A energia de ligação entre dois carbonos é da ordem de 348 kJ mol⁻¹ (para ligações simples C-C), 518 kJ mol⁻¹ (para ligações duplas de C=C) e para os compostos aromáticos é de, aproximadamente, 612 kJ mol⁻¹. As ligações químicas que possuem maior energia de ligação, quando rompidas, liberam mais energia e, conseqüentemente, caracterizam um material com maior PCS (ATKINS; JONES, 2006; SOARES et al., 2014).

Tabela 15: Razão elementar (H:C; O:C) e percentual em massa (C/N; C/H) dos *pellets* de biomassa vegetal

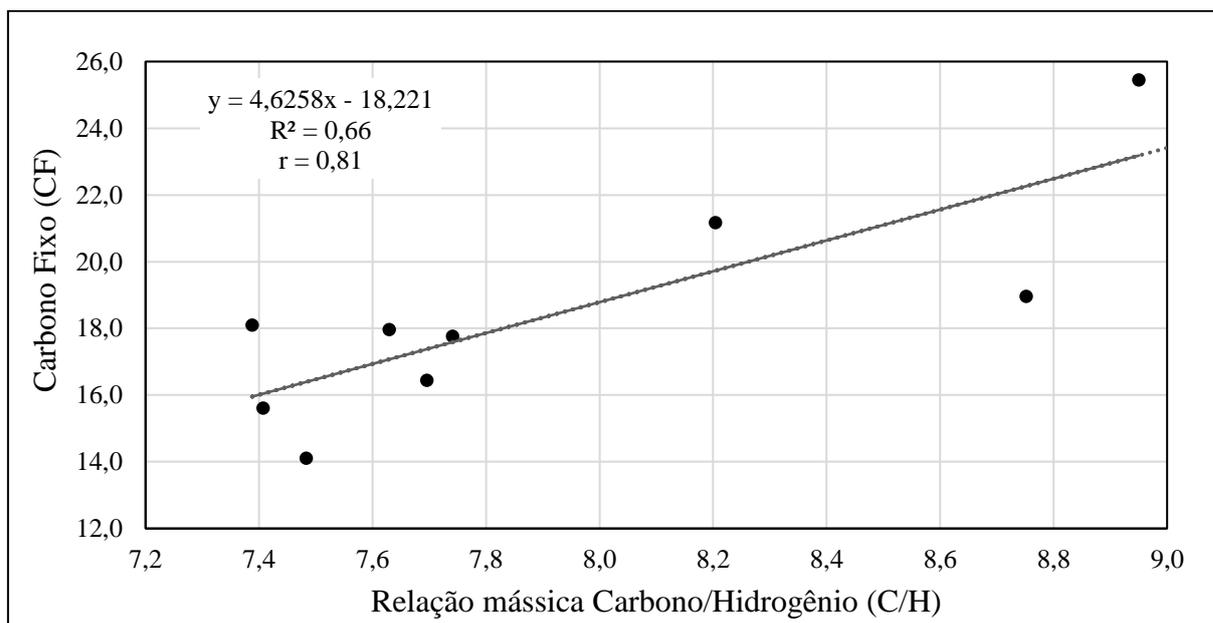
<i>Pellets</i>	Vegetal	Rota fotossintética	H:C	O:C	C/N	C/H
			Razão elementar ⁴		Razão percentual mássico	
P.PIN	Florestal	C3	1,57	0,66	60,29	7,63
P.EUC	Florestal	C3	1,55	0,69	64,61	7,74
P.BAG	Gramíneas	C4	1,62	0,76	38,02	7,41
P.BAM	Gramíneas	C4	1,56	0,73	38,54	7,70
P.SOR	Gramíneas	C4	1,62	0,75	27,44	7,39
P.CAP	Gramíneas	C4	1,60	0,83	29,14	7,48
P.CA5	Florestal	C3	1,46	0,60	58,45	8,20
P.CA10	Florestal	C3	1,37	0,55	64,53	8,75
P.CA15	Florestal	C3	1,34	0,55	68,20	8,95

⁴ Razão elementar = Percentual mássico/número de massa : Percentual mássico/número de massa

Quanto à rota fotossintética, não há distinção evidente entre os *pellets* de biomassa florestal C3 e as gramíneas C4 na relação C/H, exceto com os *pellets* das misturas com o carvão P.CA5, P.CA10 e P.CA15 que obtiveram valores superiores a 8,20, destacando-se entre as biomassas florestais analisadas. Como pode-se observar na Tabela 14, esses materiais possuem teor de carbono elementar mais elevado do que as outras biomassas, em virtude do maior percentual de carbono trazidos do carvão vegetal.

O poder calorífico do carvão vegetal é maior que o da madeira, pois, durante o processo de pirólise, parte dos componentes menos energéticos da madeira foi degradada, ficando preservadas as estruturas que contêm carbonos insaturados, tais como os anéis aromáticos presentes na estrutura da lignina. Soares et al. (2014) afirmaram que o aumento de compostos aromáticos que possuem maior relação C/H, eleva o teor de carbono fixo do material energético. Para averiguar essa informação realizou-se a correlação de Pearson (r) entre carbono fixo *versus* percentual de C/H dos *pellets* (Figura 27).

Figura 27: Estatística descritiva com aplicação da correlação de Pearson entre CF x C/H



Os resultados mostraram correlação positiva entre as variáveis CF x C/H, com $r = 0,81$, confirmando que quanto maior a correlação entre C/H, maior também o teor de carbono fixo. Porém, somente 66% da proporção da variabilidade em uma variável é explicada pela variabilidade da outra. Portanto, aproximadamente, 34% da variabilidade não pode ser explicada por essa relação, sugerindo a interferência de variáveis externas como espécie vegetal, teor de extrativos, oxigênio entre outras.

Por outro lado, a relação C/N encontrada para a biomassa vegetal deste estudo (29,14-68,20) foi inferior à relatada por Reis et al. (2012) para o eucalipto (413,38-448,68). Os autores mencionaram que elevada razão percentual C/N implica em menor quantidade de nitrogênio liberada para o ambiente após a combustão da biomassa. Assim, no caso dos materiais peletizados nesse estudo, a menor relação C/N proporcionará liberação mais rápida de CO₂ para a atmosfera durante a combustão, fato este indesejável, pois este gás é um dos responsáveis pelo efeito estufa.

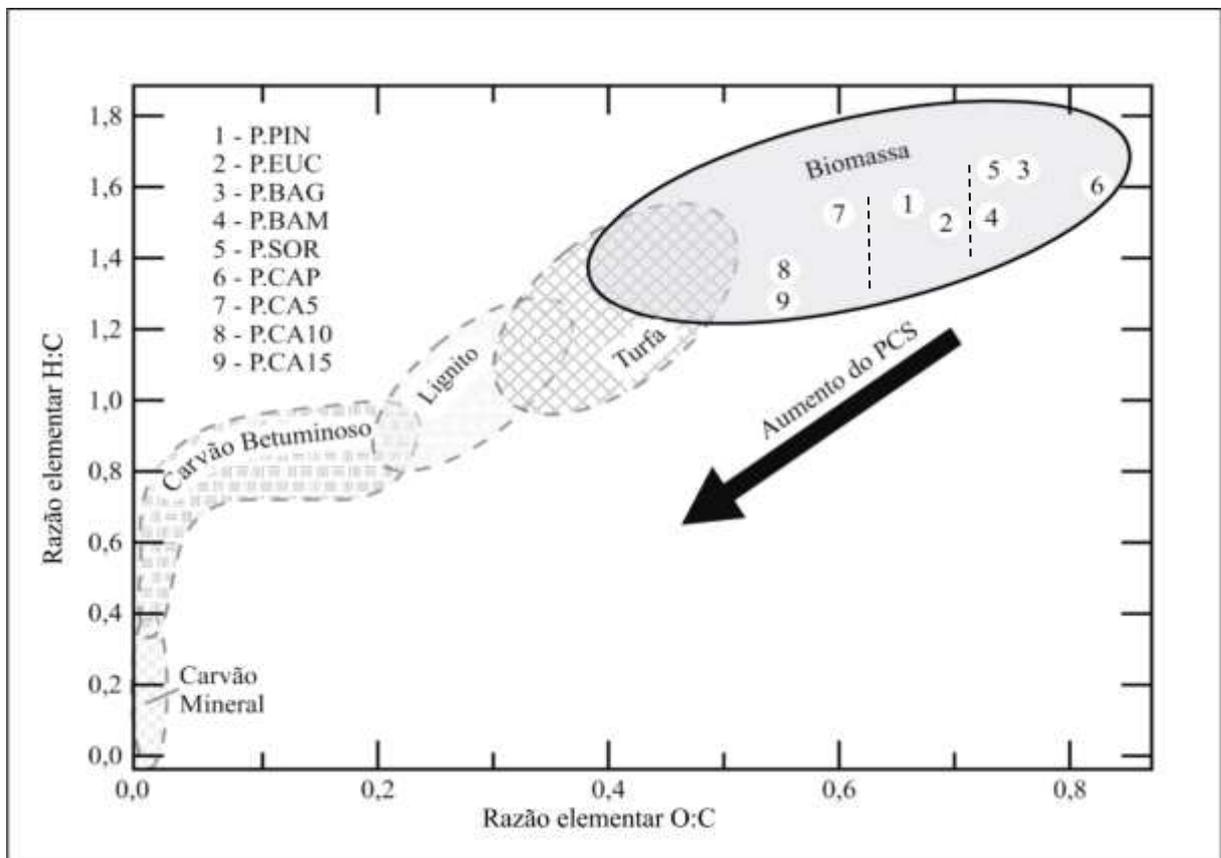
O diagrama de Van Krevelen é utilizado para comparar a biomassa vegetal desse estudo com outros combustíveis sólidos e inferir sobre a estrutura química e alguns aspectos da combustão. A análise elementar de todas as amostras de *pellets* é mostrada na Tabela 14. Os coeficientes da razão elementar, razão percentual mássica entre o hidrogênio/carbono, oxigênio/carbono estão na Tabela 15 e o diagrama de Van Krevelen na Figura 28. A premissa desta classificação é que fontes de biomassa que se enquadram dentro da mesma região no diagrama terão propriedades semelhantes, independentemente da sua categoria. Observa-se que as amostras de *pellets* de biomassa florestal e gramíneas estão na mesma região do diagrama, como também já identificaram (GREENHALF et al., 2013; WILLIAMS et al., 2012). A razão elementar H:C foi encontrada para os *pellets* de biomassa vegetal, principalmente na região entre 1,34 e 1,62, e a razão elementar entre O:C entre 0,55 e 0,83. Observa-se na Figura 28, que há a formação de três grupos distintos na região de biomassa vegetal: *pellets* de biomassa florestal (1 e 2), no centro; de gramíneas (3,4,5 e 6), à direita; e as misturas com o carvão vegetal (7, 8 e 9), mais a esquerda.

Na comparação dos biocombustíveis desse estudo com o carvão mineral, por exemplo, percebe-se que a maior proporção de oxigênio e hidrogênio na biomassa vegetal, em comparação com o carbono, reduz o valor energético de um combustível, em virtude da energia mais baixa contida em ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio, que em ligações carbono-carbono. Assim, os *pellets* de gramíneas P.BAG, P.BAM, P.SOR, P.CAP, tem os menores PCS. Já os florestais P.PIN e P.EUC, que estão na região tradicional para biomassas florestais, e os *pellets* P.CA5, P.CA10, P.CA15 (alterados pela mistura com o carvão vegetal), possuem os maiores PCS. Em outras palavras, o poder calorífico destes biocombustíveis aumenta (conforme sentido da seta) com a diminuição da razão elementar de O:C e H:C. Desta forma, os dados desse estudo estão condizentes com os estudos de Mckendry (2002) e Licursi et al. (2015).

Analisando as outras regiões do diagrama de Van Krevelen, percebe-se que ambas as razões elementares de H:C e O:C dos combustíveis fósseis são inferiores às das correspondentes

biomassas. No movimento de um ponto a partir do canto superior direito em direção ao canto inferior esquerdo do gráfico, o resultado mostrará uma redução de ambos os teores de oxigênio e hidrogênio, mas mantendo-se o teor de carbono. Nesse caso, as regiões indicam o grau de alteração da biomassa em relação ao carbono elementar. Na carbonização, por exemplo, a combustão incompleta da madeira, submetida ao calor elevado, remove grande parte de hidrogênio e oxigênio de modo que a matéria restante é composta principalmente de carbono e depois carvão (SOARES et al., 2014). Isso é o que ocorre também no processo de torrefação dos *pellets*, por exemplo, em que se aumenta o carbono fixo do combustível diminuindo H e O, mas em contrapartida, alterando positivamente o PCS.

Figura 28: Diagrama de Van Krevelen para a razão elementar entre H:C e O:C dos *pellets*



Fonte: Adaptado de Mckendry (2002)

Conforme já proposto por Baxter (1993) e Jenkins et al. (1998), a biomassa vegetal, em geral, é rica em oxigênio e pobre em hidrogênio, porém o maior teor de H é geralmente acompanhado por um menor teor de carbono. Assim, o hidrogênio e o oxigênio contido na biomassa são propícios para a queima de combustível, mas reduz o poder calorífico da biomassa como um todo (CHEN et al., 2015). Na Figura 28, é possível observar que as biomassas vegetais com as menores relações elementares entre H:C e O:C tiveram os maiores PCS, confirmando

que o teor de oxigênio tem efeito negativo no valor do poder calorífico. Assim, pode-se inferir que os *pellets* de biomassa florestal (1,2, 7, 8 e 9), mais à esquerda da região de biomassa no diagrama, têm maior PCS que os *pellets* de gramíneas (3, 4, 5 e 6) e, portanto, têm características mais desejáveis para aplicações bioenergéticas.

4.5 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS *PELLETS* DE BIOMASSA VEGETAL

A partir dos resultados da análise elementar, foi possível medir o PCS dos *pellets* de biomassa vegetal, por meio da bomba calorimétrica e também calculá-lo com a equação (13). O PCI foi calculado com a equação (14) e o PCU com a equação (15), assim como realizaram Leite et al. (2014). A densidade energética foi calculada com a equação (16). Os resultados médios dessas análises termoquímicas podem ser visualizados na Tabela 16.

De acordo com Obernberger e Thek (2010), a aplicabilidade dessas matérias-primas para a peletização não sofre influência direta da composição elementar, mas a concentração desses elementos tem efeito direto no poder calorífico superior, inferior e útil dos biocombustíveis, assim como, os materiais voláteis no comportamento da combustão.

Os valores encontrados para PCS dos *pellets* de biomassa florestal (P.PIN e P.EUC) estão na faixa de valores de Telmo e Lousada (2011a) com PCS entre 19,05-20,81 MJ kg⁻¹, para madeiras tropicais.

Tabela 16: Caracterização energética dos *pellets* agroflorestais

Biomassa Vegetal	PCS (MJ kg ⁻¹)	Desvio Padrão	PCI (MJ kg ⁻¹)	TU (%)	PCU (MJ kg ⁻¹)	D _g (kg m ⁻³)	Desvio Padrão	D _e (GJ m ⁻³)
P.PIN	20,65	0,19	19,18	7,62	17,83	689,91	5,16	13,24
P.EUC	19,76	0,24	18,34	7,13	17,12	709,03	3,43	13,01
P.BAG	18,52	0,03	17,12	8,20	15,82	579,98	10,08	9,93
P.BAM	19,64	0,05	18,26	6,97	17,07	726,15	7,15	13,26
P.SOR	19,34	0,04	17,93	9,45	16,38	607,66	14,56	10,89
P.CAP	18,51	0,07	17,18	8,37	15,85	509,75	2,62	8,76
P.CA5	20,42	0,05	19,00	6,55	17,83	667,61	10,03	12,69
P.CA10	20,81	0,09	19,43	5,84	18,35	658,64	9,28	12,80
P.CA15	20,95	0,09	19,59	6,37	18,42	679,26	10,48	13,31

Protásio et al. (2012) relataram que os extrativos e a lignina apresentam baixo grau de oxidação e alto calor de combustão podendo influenciar positivamente no PCS das biomassas vegetais. Outros autores também relataram a influência desses componentes (DEMIRBAS,

2004; TELMO; LOUSADA, 2011a). Nesse estudo, os extrativos podem ter aumentado o PCS dos *pellets* P.PIN. Porém, apesar do maior teor de lignina do P.EUC de 39,24%, o pinus teve o maior PCS em razão do seu maior teor de extrativos (6,36%), apresentados na Tabela 17. As misturas de maravalha de pinus com carvão vegetal (P.CA5, P.CA10 e P.CA15), por causa do maior PCS do carvão vegetal (Tabela 9), também apresentaram maior poder energético.

Já para os *pellets* das gramíneas (P.BAG, P.BAM, P.SOR e P.CAP), os valores de PCS desse estudo divergiram, para mais e para menos, dos valores encontrados pelos autores (CHEN et al., 2015; MAY et al., 2013; PROTÁSIO et al., 2011b; SARAIVA; KONIG, 2013), que obtiveram 18,8; 18,70; 18,4; 17,27 MJ kg⁻¹, respectivamente, para as mesmas biomassas. Essa variação pode ser explicada pela variabilidade dessas biomassas as questões como tipos de solos, nutrientes e outras questões edafoclimáticas que já foram apontadas (FLORES et al., 2012; GONÇALVES et al., 2014; QUÉNO, 2009).

Entre todas as amostras *pellets*, o P.CAP e o P.BAG apresentaram os menores PCS. Os *pellets* de capim-elefante e bagaço de cana, como se observa pela Tabela 13, apresentaram os menores teores de carbono e hidrogênio e maiores teores de nitrogênio, que são os principais elementos potencializadores do PCS. Isso pode ser comprovado verificando o comportamento desses elementos na proporção dos resultados, com a equação (13) do PCS. Além disso, para a produção de bioenergia, é desejável que a madeira apresente altos teores de carbono e hidrogênio e baixos teores de oxigênio e cinzas, em decorrência das relações existentes entre esses componentes elementares e o poder calorífico (DEMIRBAS, 2004; HUANG et al., 2009; PAULA et al., 2011; PROTÁSIO et al., 2011).

O PCS foi calculado com base na análise elementar das amostras dos *pellets agroflorestais*, com objetivo de compará-lo com os resultados obtidos por meio da bomba calorimétrica, utilizando a equação (13), assim como fizeram outros autores (KORUS; SZŁĘK, 2015; OBERNBERGER; THEK, 2010).

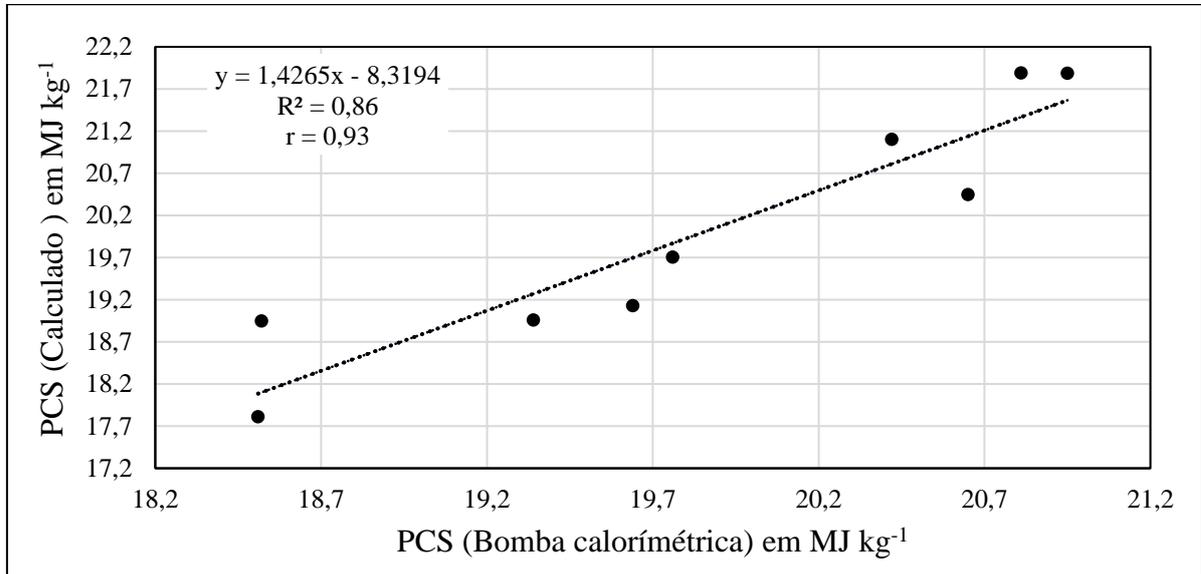
A correlação de Pearson (r) entre o PCS medido na bomba calorimétrica e o calculado pode ser visualizado na Figura 29.

Essas variáveis mostraram um grau de relacionamento positivo, com intensidade de $r = 0,93$. Já o coeficiente de determinação (R^2) mostrou um bom ajustamento linear entre as variáveis, mostrando que o modelo consegue explicar, aproximadamente, 86% dos valores observados para esta correlação.

O poder calorífico inferior dos *pellets* de biomassa vegetal teve valores entre 17,12-19,59 MJ kg⁻¹. De acordo com a Tabela 4, dos padrões da norma ISO 17225 (2014), exige-se que o PCI de qualquer biomassa florestal ou gramíneas, valores superiores a 16,5 e 13,2 MJ kg⁻¹,

respectivamente. Sendo assim, todas as amostras de *pellets* analisadas atenderiam, com folga, esse critério normativo internacional.

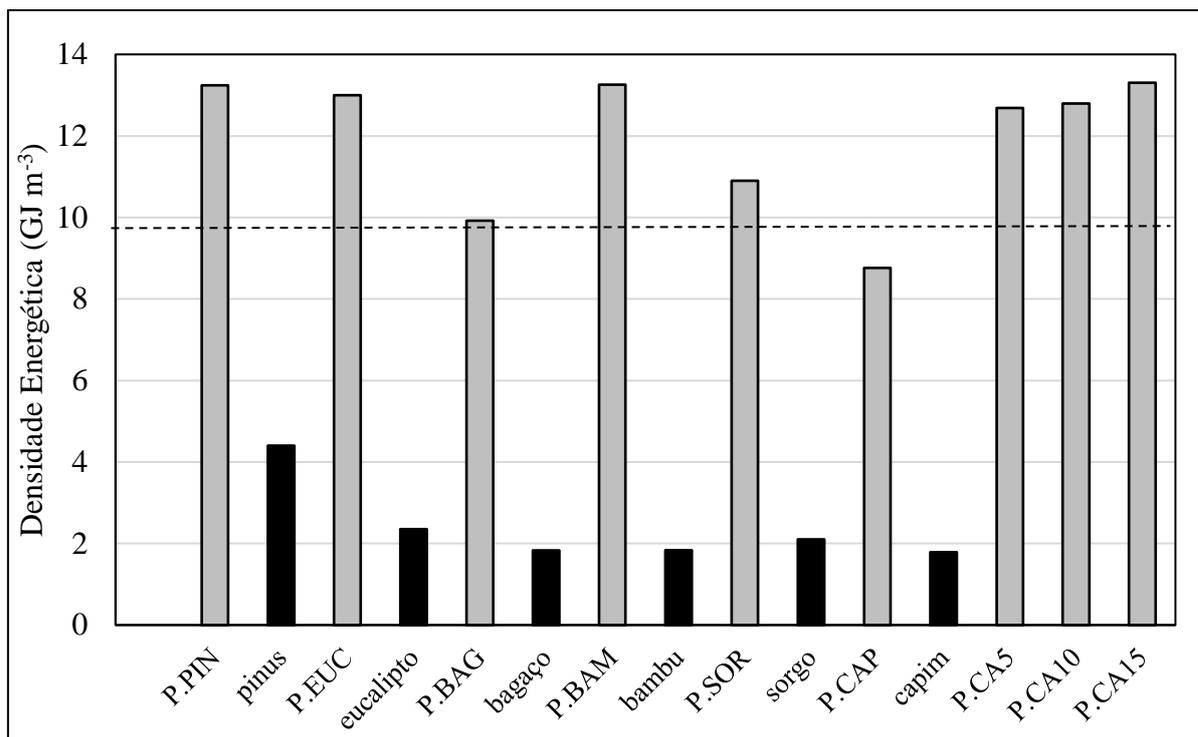
Figura 29: Correlação de Pearson para o PCS do calorímetro x PCS calculado



Os resultados da densidade energética das amostras de *pellets* e da biomassa vegetal (na forma de serragem) que os originou podem ser vistos na Figura 30.

Em análises de armazenamento e transporte, a densidade de energia relaciona a massa de um corpo com a energia nele armazenada. Quanto mais alta a densidade de energia, mais energia pode ser armazenada ou transportada pela mesma quantidade de massa. Nesse sentido, para os biocombustíveis desse estudo, a densidade energética é importante para o dimensionamento do local de estocagem e nos custos de transportes dos *pellets* (OBERNBERGER; THEK, 2010; VERMA et al., 2012).

A densidade energética foi obtida multiplicando-se a densidade a granel pelo PCI, de acordo com a equação (14). Os resultados demonstraram que os *pellets* P.CA15, P.BAM e P.PIN tiveram a maior D_e ($> 13 \text{ GJ m}^{-3}$) indicando tratarem-se das biomassas mais eficientes quanto ao armazenamento e transporte. Os *pellets* P.CA15 tiveram densidade energética elevada porque foram beneficiados pelo alto PCI da mistura com o carvão vegetal. O bom resultado do P.BAM, se deve a combinação de alta taxa de compactação e a alta densidade a granel do bambu ($726,15 \text{ kg m}^{-3}$), a maior entre todas as amostras analisadas. Já a boa densidade energética dos *pellets* P.PIN pode ser explicada pelos elevados teores energéticos e de densidade a granel dessa biomassa florestal. Percebe-se nesses resultados a forte influência da densidade a granel, como já foi mencionado por Pinheiro et al. (2005), ou seja, quanto mais compactado e denso o material maior será a densidade energética.

Figura 30: Densidade energética dos *pellets* e da matéria-prima utilizada para produção

Obs: Linha pontilhada é a D_e mínima ($9,90 \text{ GJ m}^{-3}$) exigida pela norma ISO 17225 (2014)

Observando os dados das biomassas vegetais originais que foram compactadas é possível perceber que a densidade energética dos *pellets* P.PIN é três vezes maior do que a serragem de pinus ($13,24/4,40$). Da mesma forma, o P.EUC =5,5; P.BAG=5,4; P.BAM=7,2; P.SOR=5,18 e P.CAP=4,9 vezes mais energia por unidade de volume do que a biomassa original. Na prática, esses resultados mostram que a compactação da biomassa vegetal, na forma de *pellets*, pode aumentar a densidade energética desses biocombustíveis em até 7,2 vezes, como é o caso dos *pellets* de bambu, melhorando as características do biocombustível quanto a armazenagem e diminuindo os custos com transportes (CHUNDAWAT et al., 2011; NGUYEN et al., 2015; OBERNBERGER; THEK, 2010).

De acordo com a norma ISO 17225-2 (2014), os *pellets* de biomassa florestal precisam ter densidade energética maior que $9,90 \text{ GJ m}^{-3}$. Assim, neste quesito, todas as amostras florestais analisadas, P.PIN, P.EUC, P.CA5, P.CA10 e P.CA15, atenderam a exigência normativa. Já para os *pellets* de gramíneas, P.BAG, P.BAM, P.SOR e P.CAP, a norma ISO 17225-6 (2014) estabelece que a densidade energética seja maior que $8,46 \text{ GJ m}^{-3}$ (para os *pellets* tipo A) e $7,92 \text{ GJ m}^{-3}$ (para os *pellets* tipo B). Com isso, conclui-se que todas as amostras também atenderiam a exigência da norma.

4.6 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS *PELLETS* DE BIOMASSA VEGETAL

Os resultados das análises químicas dos *pellets* de biomassa são apresentados na Tabela 17. As variações na composição química da biomassa, ou seja, na proporção de holocelulose, lignina, extrativos e cinzas, assim como as mudanças na conformação anatômica e nas características físicas influenciam as propriedades energéticas das biomassas vegetais (FURTADO et al., 2012).

Tabela 17: Análises químicas das amostras de *pellets* de biomassa vegetal.

Biomassa Vegetal	Cinzas (%)	Desvio Padrão	Extrativos (%)	Desvio Padrão	Holocelulose (%)	Lignina Total (%)	Desvio Padrão
P.PIN	0,32	0,03	6,36	0,14	63,71	29,61	1,43
P.EUC	0,16	0,14	3,76	0,33	59,98	36,10	2,62
P.BAG	4,78	0,06	3,93	0,10	63,71	27,58	3,54
P.BAM	2,95	0,10	6,23	0,24	61,24	29,58	1,20
P.SOR	3,42	0,12	9,12	0,05	60,47	26,99	0,60
P.CAP	6,80	0,30	9,49	0,04	57,33	26,38	0,61
P.CA5	0,48	0,07	6,22	0,08	64,25	29,05	0,22
P.CA10	0,80	0,16	6,26	0,32	62,29	30,65	0,48
P.CA15	0,57	0,16	6,23	0,34	61,17	32,03	0,51

Os *pellets* de biomassa florestal (P.PIN e P.EUC) tiveram valores de holocelulose, lignina, extrativos e cinzas que variaram de 59,98-63,71%, 29,61-36,10%, 3,76-6,36 e 0,16-0,32%, respectivamente. Telmo e Lousada (2011a), analisando as *softwoods* encontrou teores de holocelulose entre 55,5-60,0%, teores de lignina total entre 30,0-34,5% e teores de extrativos entre 6,1-12,7%. Já as madeiras duras tropicais possuem 48,6-61,3% de holocelulose, 32,6-41,4% de lignina Klason e 4,3-13,2% de extrativos. Desta forma, pode-se inferir que os dados das análises químicas da biomassa florestal divergem da literatura, porém estão próximos das faixas de referência em questão.

Entre os *pellets* de gramíneas (P.BAG, P.BAM, P.SOR e P.CAP), de maneira geral, os valores divergiram da literatura de referência apresentada na Tabela 18. Em especial, o teor de cinzas dos *pellets* P.BAG desse estudo (4,78%) foi 2,30 vezes inferior ao encontrado por Macêdo (2012). Com o teor de extrativos, os *pellets* P.CAP desse estudo (9,49%) apresentou-se 54,31% superior ao valor de referência. A holocelulose (celulose + hemiceluloses) de todos os *pellets* de gramíneas apresentou diferenças, tendo valores menores na maioria das vezes,

comparativamente com a literatura de referência, com destaque para os *pellets* P.CAP que obteve o menor teor com 57,33%. Esse valor é inferior ao encontrado por Macêdo (2012).

Tabela 18: Dados da literatura de teor de cinzas, extrativos, holocelulose e lignina dos *pellets* de gramíneas

Biomassa Vegetal	Cinzas (%)	Extrativos (%)	Holocelulose (%)	Lignina Total (%)	Fonte
P.BAG	11,03	6,85	70,31	24,86	(MACÊDO, 2012)
P.BAM	2,14	5,56	73,67	25,79	(MACÊDO, 2012)
P.SOR	2,5-8,5 ²	13,4-25,5 ¹	50-70 ³	7,6-14,3 ³	¹ (JUNG; KIM; CHUNG, 2015) ² (TENORIO et al., 2015) ³ (PEDREIRA et al., 2003)
P.CAP	5,23	6,15	74,15	23,21	(MACÊDO, 2012)

Em relação ao teor de lignina, a maior diferença notada ficou por conta dos *pellets* P.CAP com 26,38%, levemente superior ao valor de referência. Essas divergências percebidas podem ser interferência dos tipos de solos, nutrientes e outras questões edafoclimáticas já apontadas por alguns autores (FLORES et al., 2012; GONÇALVES et al., 2014; QUÉNO, 2009). Além disso, ressalta-se que os métodos utilizados para essas análises são específicos para a biomassa florestal - madeira, e podem ser inapropriados para as características das gramíneas.

Entre os *pellets* produzidos com a mistura de 5, 10 e 15% de carvão vegetal, em geral, os resultados se mostraram coerentes com os *pellets* P.PIN, que tem a mesma matéria-prima base. Esperava-se que, com o aumento do percentual de carvão vegetal, por exemplo, diminuísse os teores de extrativos, lignina e aumentasse os teores de cinzas e o poder calorífico, como ocorre com essas características no carvão vegetal. Porém, como os resultados não mostraram nenhum padrão lógico, não é possível fazer inferências.

Telmo e Lousada (2011b) perceberam, em seus estudos com dezessete espécies de madeira (coníferas e folhosas), em Portugal, que o PCS de um combustível lignocelulósico é uma função do seu teor de lignina. Nesse estudo, os resultados não foram contundentes nesse sentido, pois encontrou-se baixa correlação linear entre essas variáveis, com $r = 0,51$.

Quanto ao metabolismo das plantas, não é possível fazer inferência, sobre a maior ou menor produção de massa seca, a partir do tipo C3 ou C4, como prevê alguns autores (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2008; KOÇAR; CIVAŞ, 2013). Porém, os autores relatam que as biomassas, com metabolismo C4, tem elevado teor de fibras que indicam potencial para a produção de bioenergia. Analisando o teor de holocelulose para as biomassas vegetais na Tabela 17, é possível inferir que os valores têm alta variabilidade entre os *pellets* de gramíneas C4 (P.BAG, P.BAM, P.SOR, P.CAP) e os *pellets* florestais C3 (P.PIN, P.EUC, P.CA5, P.CA10,

P.CA15). Porém, as normas internacionais não estabelecem critérios mínimos para teor de lignina, holocelulose e extrativos dos *pellets* de biomassa.

4.7 QUALIDADE DOS *PELLETS* DE ACORDO COM A NORMA ISO 17225

Neste tópico será apresentado um resumo das características de qualidade dos *pellets*, florestal e de gramíneas, quanto aos critérios estabelecidos pela norma internacional ISO 17225 (2014).

O diâmetro e o comprimento dos *pellets* são características fáceis de atender, pois os parâmetros estabelecidos na norma têm uma ampla faixa de aceitação. O diâmetro dos *pellets* é o mesmo do cilindro da matriz de peletização e raramente tem variação. Já no comprimento o limite superior $\leq 40,0$ mm é o principal foco de atenção, para não causar entupimento da rosca sem fim do equipamento queimador. Desta forma, as amostras estão de acordo com a norma quanto ao diâmetro e comprimento dos *pellets* de biomassa vegetal, com exceção dos *pellets* de bambu.

Na densidade a granel, dois dos *pellets* de gramíneas estariam reprovados: P.CAP e P.BAG. Eles não atenderam a densidade mínima exigida que é de 600 kg m^{-3} . Ressalta-se as limitações do processo produtivo (ajustes de otimização do equipamento à biomassa) podem ter interferido na compactação dessas amostras.

O teor de umidade dos biocombustíveis é um critério relativamente fácil de ser atendido. Todas as amostras de *pellets* florestal e gramíneas se mostraram conformes. Já o teor de cinzas, é uma das mais importantes características para aplicações energéticas. Os *pellets* de biomassa florestal, com exceção das misturas com carvão vegetal, atenderam as exigências normativas e estariam classificados como Tipo A1, padrão de uso interno residencial, que em geral, obtém as melhores cotações do mercado. Já os *pellets* P.CA10, com 0,80% de teor de cinzas, seria classificado como Tipo I-1 disponível para aplicações industriais. Os *pellets* de gramíneas, mais apropriados para uso industrial por conta do alto teor de cinzas, teriam classificação A, com exceção dos P.CAP com 6,80% de teor de cinzas que seria classificado com tipo B.

O poder calorífico inferior (PCI) não ofereceu restrição aos *pellets* analisados e, tanto os florestais como os de gramíneas, estariam em conformidade por esse critério normativo.

Quanto ao teor de enxofre das amostras de *pellets*, que tem limites rígidos por conta das emissões poluentes, os dados das análises mostram que todos os produtos florestais não

estariam de acordo com a norma e seriam reprovados por não conformidade. Já os *pellets* de gramíneas, com limites quatro vezes maior que os florestais (0,20%), todas as amostras atenderiam a esse critério da norma e poderiam ter aplicações industriais.

O nitrogênio, assim como o enxofre, é um elemento controlado pelas autoridades internacionais em consequência das possíveis emissões poluentes. Todas as amostras testadas, para o teor de nitrogênio, apresentaram problemas que os restringem para aplicações mais nobres e melhor remuneradas. De acordo com os critérios da norma, os *pellets* de biomassa florestal estariam classificados como Tipo B, liberado apenas para aplicações comerciais. Para os *pellets* de gramíneas, os P.BAG e P.BAM estariam classificados como Tipo A e os P.CAP e P.SOR, com teores de nitrogênio acima de 1,5%, teriam classificação Tipo B na norma. Ambos com disponibilidade para aplicações industriais, apenas.

Para o critério de durabilidade mecânica das amostras analisadas, os resultados mostraram que somente os *pellets* de pinus P.PIN teriam classificação mínima de qualidade para exportação e teriam classificação Tipo A1. Os outros não alcançaram a resistência mecânica mínima exigida e não seriam enquadrados nem mesmo na classe industrial.

Cabe esclarecer que não foram utilizados nenhum tipo de aditivo, natural ou artificial, na produção dos *pellets*. Sabe-se que essas substâncias melhoram as condições de adesão interna das partículas, porém, não foi percebido traços de substâncias provenientes de aditivos sintéticos nos *pellets* analisados.

Ressalta-se, que existem outros critérios de qualidade que não foram analisados nesse estudo, no entanto, pode-se concluir de maneira geral que todas as amostras seriam reprovadas por um ou por outro critério da norma. A amostra que mais se aproximou do atendimento das exigências normativas foram os *pellets* P.PIN, para a classe A1, com não conformidade para nitrogênio e enxofre.

4.7.1 Biomassa vegetal e os padrões da norma ISO 17225

O surgimento de normas para medir a qualidade dos diferentes tipos de *pellets* foi um passo essencial para a consolidação de um mercado estruturado na Europa. As normas são ferramentas poderosas para apoiar a inovação, buscar o aumento da produtividade e promover a concorrência leal entre empresas. Elas estabelecem um padrão de qualidade mínimo, para o biocombustível sólido, em conformidade com critérios técnicos e ambientais, associando um

conjunto de diferentes atores envolvidos nessa cadeia energética como os produtores, os consumidores e os fabricantes de equipamentos (QUÉNO, 2015). Assim, para melhor discutir sobre as características das biomassas vegetais desse estudo e compará-las com os critérios normativos da norma ISO 17225 (2014), organizou-se os dados na Tabela 19.

Tabela 19: Classificação comparativa dos *pellets* com o padrão da norma ISO 17225 de 2014.

<i>Pellets</i>	Tipo de Biomassa	Norma ISO	Ø	L	Dg	TU	CZ	PCI	S	N	DU	Aditivos
P.PIN	FLOR-C3	17225-2	A1	A1	A1	A1	A1	A1	*	B	A1	A1
P.EUC			A1	A1	A1	A1	A1	A1	*	B	*	A1
P.CA5			I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	*	*	*	I-1
P.CA10			I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	*	*	*	I-1
P.CA15			I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	*	*	*	I-1
P.BAG	GRAM-C4	17225-6	A	A	*	A	A	A	A	A	*	A
P.BAM			A	*	A	A	A	A	A	A	*	A
P.SOR			A	A	A	A	A	A	A	B	A	A
P.CAP			A	A	*	A	B	A	A	B	*	A

* = Não atendeu aos critérios da Norma ISO 17225 (2014); A1=*pellets Premium*; A, B e I-1=*pellets industriais*; Ø=diâmetro; L= comprimento

Nota-se, que os *pellets* P.PIN e P.EUC tiveram classificação de qualidade tipo A1 para a maior parte das características. No entanto, não estariam conformes para o teor de enxofre e estariam classificados como tipo B, para o teor de nitrogênio. Para as amostras das misturas com carvão vegetal (P.CA5, P.CA10, P.CA15), a referida norma europeia ainda não permite essas misturas e nem existe critérios para elas. No entanto, como trata-se de material lignocelulósico natural, estariam classificados como *pellets* para uso industrial (I-1). Porém, ressalta-se que ainda assim, estariam não conformes para enxofre, nitrogênio e durabilidade mecânica.

Para os *pellets* produzidos com gramíneas, dado o elevado teor de cinzas característicos dessas biomassas, a norma ISO 17225-6 (2014) prevê apenas aplicações industriais. Entre as gramíneas, destaca-se o P.SOR que não estaria conforme, apenas, para o nitrogênio. Os *pellets* P.BAG e P.BAM estariam reprovados, principalmente, por conta da durabilidade mecânica. No entanto, como este critério é um problema técnico de processo, que se resolve com ajustes dos equipamentos, assim como o comprimento dos *pellets* e a densidade a granel, não compromete a sua utilização energética.

Já os *pellets* produzidos com capim-elefante (P.CAP) teve o pior desempenho entre todas as amostras analisadas. Estaria não conformes para densidade a granel e durabilidade mecânica. Além disso, teria classificação B para teor de nitrogênio e cinzas, demonstrando ser um biocombustível industrial de segunda classe.

No entanto, de maneira geral, as biomassas de origem florestal, metabolismo do tipo C3, mostraram-se com características bioenergéticas mais interessantes do que as gramíneas. O teor de cinzas, por exemplo, é uma característica de qualidade muito importante para a utilização energética dessas biomassas e as lenhosas tiveram destaque, com baixos teores desses elementos inorgânicos.

Apesar das gramíneas realizarem a fotossíntese por meio da rota mais eficiente (C4), possuir maior taxa de fixação de CO₂, crescimento mais rápido e ter maior capacidade de acumulação de massa seca, relatados por pesquisadores (KOÇAR; CIVAŞ, 2013; BELTRÃO, 2008), no geral, suas características físicas, químicas e térmicas são inferiores às biomassas florestais para a produção de *pellets* de acordo com as normas internacionais.

4.8 ANÁLISES MULTIVARIADAS DOS DADOS

Neste estudo foram avaliadas 20 variáveis de cada amostra dos *pellets* de biomassa vegetal, mas para a análise multivariada, somente as 16 principais (MV, CF, CZ, C, O, H, N, S, ET, HO, LI, PCS, DU, Dg, Ve, De) foram utilizadas, como pode-se observar na Tabela 21. Variáveis secundárias, que surgiram a partir de uma principal, como o PCI e o PCU, que foram calculadas com base nos resultados do PCS, por exemplo, não foram consideradas.

4.8.1 Análises de *Cluster* Aglomerativa Hierárquica (HCA)

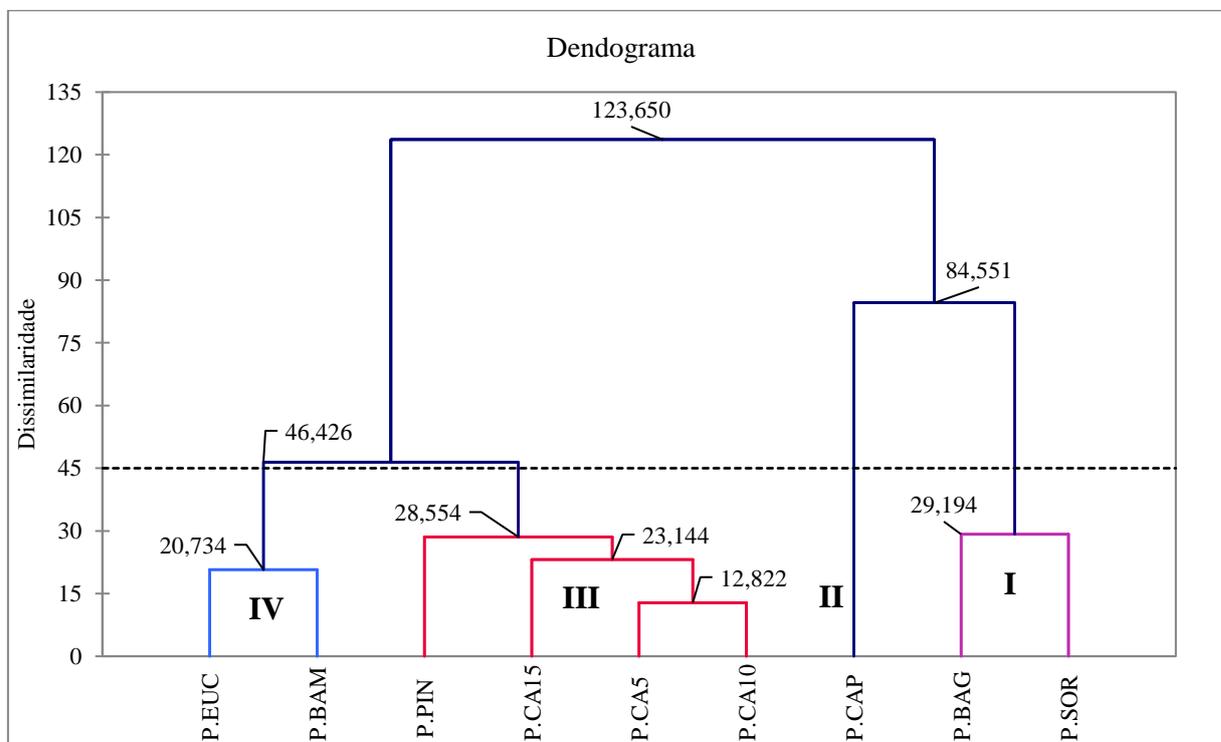
Na Figura 31 encontra-se o dendograma obtido pela análise de agrupamento realizada nos *pellets* de biomassa vegetal desse estudo. O resultado completo da HCA, com a estatística descritiva produzida pelo *software* XLSTAT (ADINSOFT, 2016), é apresentado no Apêndice A. Foi possível formar quatro grupos diferentes, considerando a média das distâncias de ligação como parâmetro. Desta forma, assim como Alves et al. (2015), o ponto de corte foi de 45,0.

Mas, existem outros critérios para determinar essa linha de corte como, por exemplo, o que considera 67% das distâncias euclidianas no dendograma, utilizados por outros autores (COUTO et al., 2013; PROTÁSIO et al., 2013b).

O primeiro grupo (I) foi formado pelos *pellets* P.SOR e P.BAG, gramíneas com metabolismo C4, enquanto que o segundo grupo (II) só teve um elemento, o P.CAP, que também é uma gramínea C4. Já o terceiro grupo (III), quatro *pellets* de biomassa florestal tiveram características similares (P.CA5, P.CA10, P.CA15 e P.PIN) e o quarto grupo (IV), reuniu biomassa com metabolismo tipo C3 com C4, com dois *pellets* de classificação diferente: o P.BAM (gramínea) e o P.EUC (florestal).

Obteve-se bom ajuste entre a representação gráfica do dendograma e a matriz original das distâncias euclidianas, com coeficiente de correlação cofenética $ccc=0,79$, permitindo a realização de inferências de interesse com base na avaliação visual da Figura 31. Silva et al. (2015) pontuaram que em análise de agrupamento, valores de ccc em torno de 0,80 já podem ser considerados como bons ajustes entre a matriz de distância original e a representação gráfica do agrupamento possibilitando a realização de inferências estatísticas.

Figura 31: Dendograma resultante da análise de nove tipos de *pellets* (com 16 variáveis), obtido pelo método de agrupamento UPGMA e utilizando a medida de distância Euclidiana



Obs: Linha tracejada é o ponto de corte (45), de acordo com a média das distâncias de ligação.

Pelo dendograma, é possível inferir que as nove amostras de *pellets* de biomassa vegetal, que apresentaram características semelhantes, formaram quatro agrupamentos (Tabela 20) por similaridade.

Tabela 20: Agrupamentos naturais formados pelo dendograma e suas características

Grupo	<i>Pellets</i> de Biomassa Vegetal	Matéria-prima	Metabolismo	Classificação
I	P.SOR P.BAG	Sorgo Bagaço de cana	C4	Gramínea
II	P.CAP	Capim-elefante	C4	Gramínea
III	P.CA5, P.CA10, P.CA15 e P.PIN	Pinus	C3	Florestal
IV	P.BAM P.EUC	Bambu Eucaliptos	C4 C3	Gramínea Florestal

A maior distância de conexão (eixo horizontal) verificada entre duas amostras de *pellets* foi determinada pelo P.SOR/P.BAG e o P.EUC/P.BAM. Isso significa que as características energéticas desses *pellets* de biomassa são divergentes e apresentam as maiores diversidades entre os agrupamentos. Isso se evidencia quando se compara as características dos dois *pellets* e percebe-se grandes divergências quanto ao teor de cinzas, nitrogênio, extrativos, lignina, durabilidade mecânica, densidade a granel e densidade energética. É possível inferir ainda, que os *pellets* do Grupo III, próximos um do outro no dendograma, tem características energéticas semelhantes, como era de se esperar por causa da matéria-prima que o formou: pinus.

No eixo vertical do dendograma é possível observar o nível de similaridade entre os agrupamentos formados. Assim, é possível dizer que os *pellets* P.CA5 e P.CA10 (índice de dissimilaridade de 12,822) têm a menor distância euclidiana e, portanto, maior grau de similaridade entre suas variáveis. Da mesma forma, os Grupos I ou II, dos *pellets* de gramíneas (com índice de dissimilaridade de 84,551), quando comparados com os Grupos III ou IV (com índice de dissimilaridade de 123,650) possuem menor grau de similaridade entre as características energéticas observadas. O platô com distância euclidiana de 46,426 (destacado entre os Grupos III e IV) demonstra que esses grupos possuem similaridade moderada.

Os valores médios das variáveis originais dentro desses grupos formados podem ser observados na Tabela 21. As cores, nessa tabela, têm o objetivo de auxiliar na distinção visual entre um grupo e outro, com a cor branca indicando ótimas características energéticas daquele grupo para a fabricação dos biocombustíveis *pellets*; cor cinza escuro, boas características energéticas; cor cinza claro indicando que este grupo possui características regulares e o preto

demonstrando que as características do grupo são desfavoráveis para os biocombustíveis *pellets*.

Os agrupamentos formados mostraram clara distinção entre as biomassas vegetais de origem florestal C3 e as gramíneas C4, com exceção dos *pellets* de bambu P.BAM, que se agrupou com os *pellets* de eucaliptos P.EUC, demonstrando ter características semelhantes.

Observando visualmente a classificação, por meio das cores, nota-se que o Grupo I apresentou características regulares para a produção de um biocombustível, com destaque negativo para o alto teor de cinzas desse grupo (4,10%) e o maior teor de enxofre. Em geral, as biomassas do tipo gramíneas têm maiores teores de cinzas do que a biomassa florestal. Esses elementos inorgânicos causam as incrustações nos equipamentos queimadores (GARCIA-MARAVÉ et al., 2014; LEITE et al., 2014; WERTHER et al., 2000) e o enxofre potencializa a formação de poluentes atmosféricos (JENKINS et al., 1998), mas ainda assim, não comprometem a utilização energética dos *pellets* de biomassa vegetal desse grupo em aplicações industriais.

Tabela 21: Valores médios das variáveis analisadas em cada grupo hierárquico formado

Variável		Grupos			
		I	II	III	IV
1-Materiais Voláteis - MV	%	79,04	79,09	78,57	81,34
2-Carbono Fixo - CF	%	16,86	14,11	20,89	17,10
3-Teor de Cinzas - CZ	%	4,10	6,80	0,54	1,56
4-Carbono - C	%	46,05	44,0	52,08	47,74
5-Oxigênio - O	%	42,10	41,74	40,25	43,46
6-Hidrogênio - H	%	6,23	5,88	6,22	6,19
7-Nitrogênio - N	%	1,45	1,51	0,83	0,99
8-Enxofre - S	%	0,077	0,067	0,071	0,072
9-Extrativos Totais - ET	%	6,53	9,49	6,26	5,00
10-Holocelulose - Ho	%	62,09	57,33	62,86	60,61
11-Lignina Klason - Li	%	27,28	26,38	30,34	34,84
12-Poder Calorífico Superior - PCS	MJ kg ⁻¹	18,93	18,51	20,71	19,70
13-Durabilidade Mecânica - DU	%	90,57	89,82	87,84	86,12
14-Densidade Energética - D _e	GJ m ⁻³	10,41	8,76	13,01	13,14
15-Volume Específico - V _e	t m ⁻³	1,69	1,96	1,49	1,40
16-Densidade granel - D _g	kg m ⁻³	593,8	509,8	673,9	717,6
Obs: Característica de qualidade para os combustíveis <i>pellets</i> - - >		Ótima	Boa	Regular	Ruim

Já as biomassas do Grupo II não apresentaram características favoráveis à produção de *pellets* para bioenergia, em virtude dos baixos teores de carbono, carbono fixo, hidrogênio, lignina, elevados teores de cinzas (6,80%) e nitrogênio. O teor de cinzas dos *pellets* de capim-elefante (P.CAP) desse grupo é quase 10 vezes maior do que o limite recomendado pela norma ISO 17225-2 (2014). Além disso, esse grupo tem baixo poder calorífico, densidade energética, volume específico e densidade a granel. No entanto, o baixo teor de enxofre e elevado teor de extrativos são características positivas para um biocombustível. Para a produção de *pellets* é desejável que a biomassa vegetal apresente elevados teores de carbono e hidrogênio e baixos teores de oxigênio e cinzas, em decorrência das relações existentes entre esses componentes elementares e o poder calorífico (DEMIRBAS, 2004; HUANG et al., 2009; PAULA et al., 2011; PROTÁSIO et al., 2011).

O Grupo III, dos *pellets* de biomassa florestal, com metabolismo C3, se destacaram com ótimas características (cor branca) que os credenciam como potencial para a produção de biocombustíveis sólidos como elevado poder calorífico, carbono, carbono fixo, holocelulose e baixos teores de cinzas. Além do que, a densidade energética é uma das mais elevadas, juntamente com a densidade a granel, que são características importantes que barateiam os custos do transporte dos *pellets* e facilitam o seu armazenamento (MAY et al., 2013).

Os *pellets* do Grupo IV apresentaram boas características bioenergéticas, apesar de terem classificação vegetal e metabolismo diferentes nesse grupo, com destaque para os altos teores de materiais voláteis, lignina, densidade energética, volume específico e densidade a granel. Entretanto, comparativamente aos outros grupos, este apresentou características negativas como alto teor de oxigênio, baixo teor de extrativos e menor durabilidade mecânica. Alguns autores apontam que os baixos teores de extrativos e o elevado teor de cinzas residuais influenciam negativamente o poder calorífico dos biocombustíveis sólidos (DEMIRBAS, 2004, 2001; PROTÁSIO et al., 2011a, 2013b; RAMOS E PAULA et al., 2011).

Assim, como resultado final das análises de agrupamentos hierárquicos, o GIII (P.PIN, P.CA5, P.CA10 e P.CA15) apresentaram-se com as características mais desejáveis para um biocombustível sólido.

4.8.2 Análises de componentes principais (PCA)

Na Figura 32, no gráfico *scree plot*, encontram-se a variância explicada acumulada e os autovalores das componentes principais. Esse gráfico utiliza a mesma ideia do Diagrama de Pareto (sete ferramentas da qualidade) que ordena as frequências das ocorrências, da maior para a menor, permitindo a priorização das principais. Os autovetores normalizados, matriz de correlação e a contribuição percentual de cada variável original nas componentes principais 1, 2 e 3 encontram-se apresentados na Tabela 22. O resultado completo desta análise de componentes principais, produzido pelo *software* XLSTAT (ADINSOFT, 2016), é apresentado no Apêndice B, para outros detalhes mais específicos.

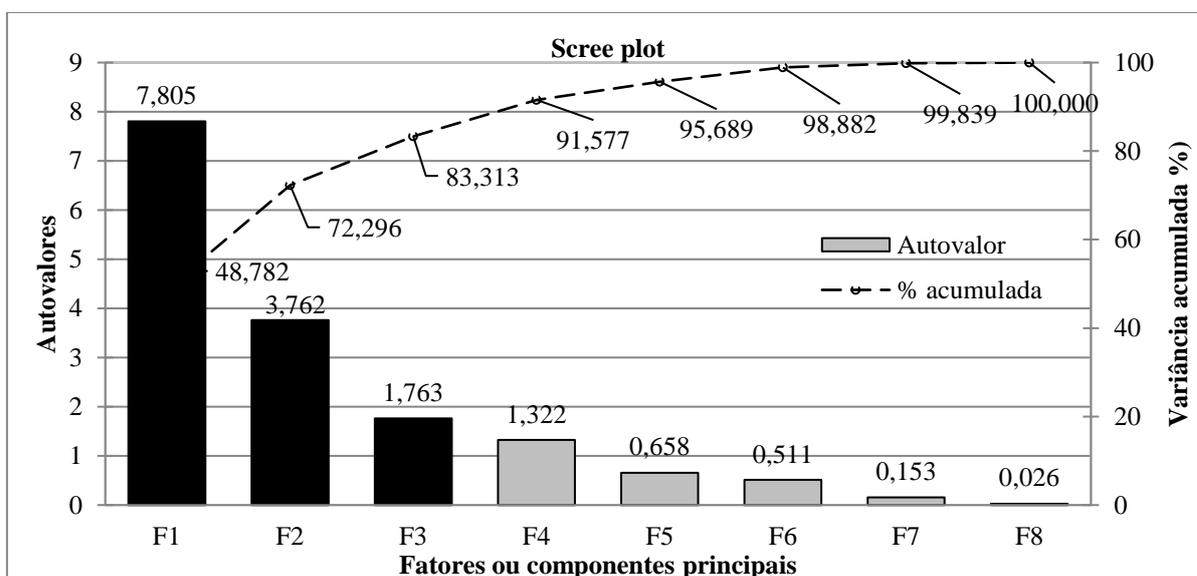
A partir de 16 variáveis dos *pellets* de biomassa vegetal, criou-se 3 novas variáveis F1, F2, F3 (componentes principais) que continham todas as informações das amostras originais. Desta forma, a PCA resumiu o conjunto de variáveis originais a poucos componentes capazes de reter o máximo de variação possível. Observa-se que as três primeiras componentes (F1, F2 e F3) explicam 83,313% da variação total, sendo que os dois primeiros componentes principais explicaram, sozinhos, 72,296% dessa variabilidade. Esses resultados confirmam os pressupostos para a validação das PCA elencados por Silva et al. (2015), de que a soma das variâncias seja maior do que 80% e autovalor maior que 1.

No entanto, não há consenso entre os pesquisadores sobre o valor percentual exato. Hair et al. (2009), indicaram como satisfatória, uma solução que explique de 60% a 95% da variância total. Desta forma, analisando-se os autovalores na Figura 32, observa-se que a partir da terceira, não há mais alterações bruscas nos valores das variâncias. Por isso, entende-se que as informações mais relevantes dos dados amostrais originais estão contidas nessas três primeiras componentes principais.

A componente principal 1 (F1), combinação linear das 16 variáveis originais, é basicamente um indicador de desempenho global para a avaliação da viabilidade bioenergética dos *pellets* de biomassa vegetal. Os mais elevados coeficientes dessa componente, em módulo, são relativos aos teores de cinzas, densidade energética, volume específico, nitrogênio e poder calorífico superior, com destaque para a primeira variável. Observa-se, que quanto maiores são os teores de cinzas, nitrogênio e volume específico dos *pellets*, maiores também serão as contribuições percentuais dessas variáveis (em negrito, na Tabela 22), sendo o inverso determinado para os PCS e D_e , que os autovetores ganharam o sinal negativo na componente principal. A correlação entre as variáveis originais (R) também é negativa indicando grandezas

inversas, ou seja, quanto menor o valor de D_e e PCS, maiores serão as contribuições dessas variáveis na componente principal. Percebe-se que a componente F1 associa as principais características necessárias para a seleção e avaliação preliminar da biomassa para a produção de biocombustíveis *pellets*, que são os teores de cinzas e densidade energética que se correlacionam com poder calorífico e densidade a granel dos *pellets*. Logo, quanto menor o valor dessa componente principal 1, mais propício será os *pellets* dessa biomassa vegetal para a geração de energia.

Figura 32: Variância explicada acumulada e autovalores obtidos da matriz de correlação



A segunda componente principal (F2) tem como relevantes contribuições os materiais voláteis, oxigênio, hidrogênio e enxofre (Tabela 22). Considerando insignificante o baixo teor de enxofre encontrado nas biomassas vegetais, assim como fizeram diversos autores (AHMAD et al., 2016; AXELSSON et al., 2012; FENG et al., 2013; PELAEZ-SAMANIEGO et al., 2015; PIRRAGLIA et al., 2012; RENDEIRO et al., 2008), pode-se inferir que essa componente é basicamente um indicador de comportamento reativo do biocombustível, pois os materiais voláteis, na fase gasosa depois do aquecimento, queimam-se facilmente segundo Azevedo (2012) e Rendeiro et al. (2008). Já o oxigênio é propício para a queima inicial da biomassa vegetal, mas no todo, ele reduz o PCS final, como se observa pela equação (13) na página 68. Já o maior teor de hidrogênio no combustível é, geralmente, acompanhado de baixo teor de carbono, que é considerada a principal fonte de liberação de energia térmica na combustão. Desta forma, os elementos H e O são benéficos para as reações de combustão da biomassa vegetal, porém pouco contribui com o PCS final e no aproveitamento energético dos

bicombustíveis, de acordo com os estudos de Chen et al. (2015). Para o teor de hidrogênio, foi obtido um autovetor positivo e com elevada contribuição na componente principal 2.

Tabela 22: Autovetores normalizados, matriz de correlação e a contribuição percentual de cada variável original nas componentes principais

Variáveis originais	Componente Principal 1 (F1)			Componente Principal 2 (F2)			Componente Principal 3 (F3)		
	$\hat{E}1$	R	Cont. (%)	$\hat{E}2$	R	Cont. (%)	$\hat{E}3$	R	Cont. (%)
MV	0,019	0,054	0,040	0,434	0,843	18,880	0,160	0,212	2,550
CF	-0,261	-0,729	6,800	-0,277	-0,537	7,670	-0,153	-0,203	2,340
CZ	0,346	0,965	11,940	-0,052	-0,101	0,270	0,052	0,069	0,270
C	-0,307	-0,859	9,450	-0,212	-0,411	4,490	-0,145	-0,192	2,100
O	0,089	0,249	0,800	0,419	0,813	17,570	0,247	0,327	6,080
H	-0,160	-0,447	2,560	0,400	0,776	15,740	-0,287	-0,381	8,260
N	0,318	0,889	10,120	-0,009	-0,017	0,010	-0,105	-0,139	1,100
S	-0,023	-0,063	0,010	0,379	0,735	14,380	-0,068	-0,090	0,460
ET	0,208	0,580	4,320	-0,198	-0,384	3,930	-0,277	-0,367	7,650
Ho	-0,195	-0,545	3,800	0,172	0,334	2,960	-0,449	-0,597	20,200
Li	-0,267	-0,747	7,150	0,043	0,083	0,190	0,473	0,628	22,360
PCS	-0,317	-0,885	10,040	-0,126	-0,244	1,580	-0,195	-0,258	3,790
DU	0,123	0,343	1,510	0,307	0,596	9,440	-0,465	-0,617	21,630
D _e	-0,337	-0,940	11,330	0,029	0,057	0,090	0,007	0,010	0,010
V _e	0,322	0,898	10,340	-0,113	-0,219	1,270	-0,055	-0,072	0,300
D _g	-0,312	-0,873	9,760	0,113	0,219	1,270	0,096	0,127	0,920

Em que: $\hat{E}1$, $\hat{E}2$ e $\hat{E}3$ são autovetores; Cont. (%) são as contribuições percentuais das variáveis originais e R as correlações entre as variáveis originais nas componentes principais (F1, F2, F3).

Percebe-se também que essa componente principal F2 encontra-se altamente correlacionada (R), em módulo, com os teores de MV, O, H e S. Desta forma, quanto menor o módulo dos autovetores $\hat{E}2$, mais vantajoso será os *pellets* dessa biomassa vegetal para a geração de energia, porque a contribuição do S, H, O e MV serão minimizadas nessa componente.

As principais contribuições (%) e correlações (R) das variáveis originais na terceira componente principal (F3) ocorreram para a lignina, durabilidade mecânica e holocelulose, respectivamente (em negrito na Tabela 22). Estudos recentes relatam a relação entre esses polímeros naturais e a resistência mecânica dos *pellets* (BERGHEL et al., 2013; HU et al., 2015). Sabe-se que a lignina contribui positivamente com a adesão das partículas, compactação, durabilidade mecânica e densidade energética dos *pellets* (PAULA et al., 2014; STELTE et al., 2011a). Desta forma, maiores teores de lignina é favorável tanto para elevar a durabilidade mecânica dos *pellets*, quanto para aumentar o PCS, pois maximiza-o graças a seu maior teor de

carbono (DEMIRBAS, 2001; PROTÁSIO et al., 2013a). Assim, pode-se inferir que essa componente F3 é um indicador de resistência mecânica dos *pellets* de biomassa vegetal e o maior autovetor $\hat{E}3$ proporcionará *pellets* mais eficientes para a geração de energia, com maior PCS (maior teor de lignina) e Densidade energética (maior compactação).

A dispersão das amostras dos *pellets* em função das contribuições (%) e o diagrama de ordenação dos autovetores das duas primeiras componentes principais para as características da biomassa vegetal pode ser visualizada na Figura 33. O nome *biplot* refere-se as duas informações contidas na matriz de dados: nas linhas, encontra-se informações pertencentes às amostras; e nas colunas, informações que se referem às variáveis originais. Desta forma, um ponto está relacionado ao nome dos *pellets* de biomassa vegetal e está correlacionado com cada seta (representando as variáveis originais que foram estudadas), por meio de uma reta perpendicular partindo da linha da seta até o referido ponto (PROTÁSIO et al., 2013b).

Verifica-se que as duas primeiras componentes principais descrevem 72,30% da variância nas variáveis originais, com a primeira componente principal (F1) descrevendo 48,78% da variação total e a segunda (F2), 23,51% da variância ainda não explicada pela primeira componente F1. A Figura 33 apresenta o gráfico de pontos do diagrama *biplot* e as regiões pontilhadas referem-se aos agrupamentos formados, anteriormente, por meio das análises dos agrupamentos hierárquicos (HCA). É possível relacionar os quatro Grupos formados com a componente principal (F1), validando os apontamentos de Cazar (2003), de que as HCA e a PCA são técnicas complementares na informação sobre um conjunto de dados.

O gráfico *biplot* (Figura 33) da componente principal 1 versus a componente principal 2 fornece uma janela privilegiada, estatisticamente, para observação dos pontos no espaço bidimensional. Observando esse gráfico e os valores dos escores calculados para a primeira componente principal (F1) na Tabela 22, é possível inferir que os *pellets* de biomassa florestal se destacaram, em relação aos *pellets* de gramíneas, quanto as suas características bioenergéticas.

Os *pellets* P.CA5, P.CA10, P.CA15, P.EUC e P.PIN apresentaram os menores escores para a componente principal F1 (esquerda do eixo horizontal), influenciada sobretudo pelos elevados teores de carbono, lignina, carbono fixo, densidade a granel, densidade energética e poder calorífico quantificados para estas amostras. Nota-se que os *pellets* P.BAM, isolado no centro, próximo da origem dos pontos do plano principal, possui baixa representatividade e não apresenta característica relevante, de acordo com Vicini e Souza (2005).

representatividade e exibiram valores intermediários para as variáveis originais que contribuíram para a componente principal 2. E vice-versa, ou seja, as variáveis mais distantes da origem do plano possuem uma maior contribuição para a componente principal, como é o caso do teor de cinzas para os *pellets* P.CAP. Assim, tiveram alta relevância (no caso, negativa) no processo de agrupamento desses *pellets*, tendo como base as primeiras componentes F1 e F2.

Constata-se que resultados similares podem ser obtidos se forem considerados os grupos formados pela análise de agrupamentos hierárquicos (HCA) e os grupos formados pelos escores das duas componentes principais consideradas, ou seja, nota-se que os *pellets* P.CAP forma um grupo distinto (GII) e separado dos demais, assim como os *pellets* P.SOR e P.BAG (GI).

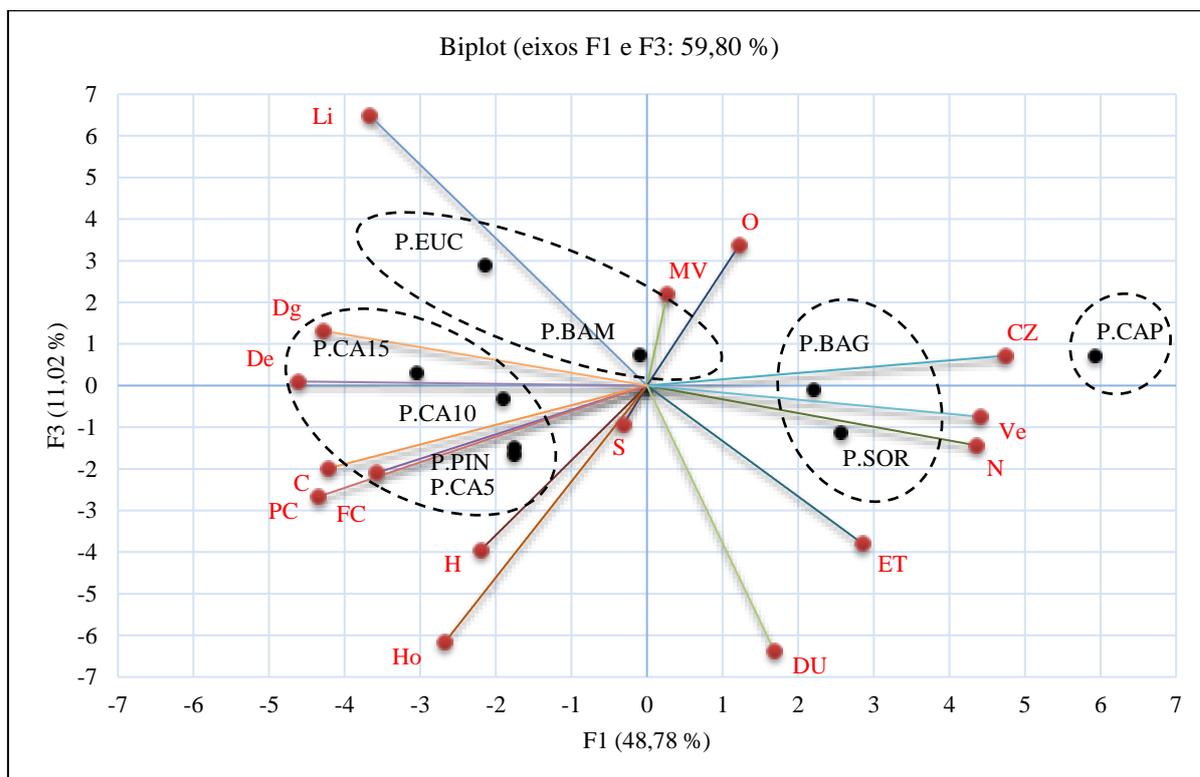
Já os *pellets* do Grupo III (P.PIN, P.CA5, P.CA10, P.CA15) com os *pellets* do Grupo IV (P.EUC e P.BAM) formam os outros dois grupos, de acordo com a similaridades de suas características apontados nos agrupamentos. Porém, percebe-se que os *pellets* P.CA5, P.CA10, P.CA15 demonstraram ser dissimilares em relação aos *pellets* P.PIN, com base nos escores das duas primeiras componentes principais. Mas, essa divergência é compreensível porque existe acentuadas diferenças entre as características bioenergéticas dessas amostras, sobretudo quanto ao CF, CZ, C, O, PCS e DU.

Percebe-se que a terceira componente principal (F3) descreve, apenas, 11,02% da variância nas variáveis originais ainda não descritas pelas duas primeiras componentes. Observando os valores dos escores calculados para esta componente principal (Tabela 22) e o diagrama *biplot* (Figura 34), é possível inferir que os *pellets* P.EUC apresentaram escores positivos (parte superior do eixo vertical), com principais contribuições vindos do alto teor de lignina e oxigênio que esta biomassa vegetal possui.

Por outro lado, os *pellets* P.PIN e P.CA5 apresentaram escores negativos, sobretudo pelas contribuições referentes à holocelulose, hidrogênio, extrativos totais e poder calorífico pertencente a essas biomassas vegetais. As amostras restantes P.CA15, P.CA10, P.BAM, P.BAG, P.SOR e P.CAP estão mais próximos da origem dos pontos no plano principal, ou seja, a variância tende a zero, significando que possuem baixa representatividade e pouca relevância.

Portanto, no geral, os *pellets* do Grupo I (P.BAG e P.SOR) apresentaram características intermediárias para utilização bioenergética. Os *pellets* P.CAP (Grupo II), sempre afastados dos outros grupos, não apresentaram características importantes para sua utilização energética e, portanto, não são recomendados como matéria-prima para a produção de *pellets* para uso residencial ou comercial.

Figura 34: Diagrama *biplot* de ordenação das variáveis originais e suas contribuições nas duas primeiras componentes principais F1 e F3.



Regiões tracejadas indicam os agrupamentos anteriormente obtidos com a HCA.

Quanto ao Grupo III, constatou-se que os *pellets* P.PIN, P.CA5, P.CA10 e P.CA15, tiveram as melhores pontuações para as componentes principais F1, F2 e F3. Portanto, eles podem ser considerados materiais com características e qualidades bioenergéticas superiores aos outros, tornando-se a biomassa vegetal mais eficiente para a produção de biocombustíveis compactados na forma de *pellets*.

E por último, o Grupo IV, dos *pellets* P.EUC e P.BAM, apresentaram boas características bioenergéticas, com destaque para o primeiro (P.EUC) que possui características similares ao do Grupo I, com baixos teores de cinzas, elevado PCS e densidade energética.

As técnicas multivariadas de análise de agrupamento hierárquico (HCA) e análise de componentes principais (PCA) se complementaram e foram apropriadas para a avaliação da melhor biomassa para a produção de *pellets*. As tendências observadas nos dendogramas das HCA foram confirmadas nas PCA, ou seja, é possível observar a formação de quatro agrupamentos que compartilham características bioenergéticas similares.

Em resumo, as HCA agruparam as nove amostras de *pellets* em quatro grupos, e o GIII, dos *pellets* P.PIN, P.CA5, P.CA10 e P.CA15, apresentaram características e qualidades bioenergéticas superiores aos outros. Quanto à PCA, as análises transformaram 16 variáveis

originais em três componentes principais que se tornaram (i) índice de desempenho bioenergético, (ii) comportamento reativo e (iii) resistência mecânica dos *pellets*, respectivamente.

Portanto, a utilização dessas técnicas multivariadas para a avaliação de biomassas vegetais mostrou-se eficiente. Elas podem ser utilizadas para a diminuição dos custos e do tempo das análises de viabilidade técnica e econômica de produção dos *pellets* produzidos a partir de biomassas vegetais.

5. CONCLUSÕES

De acordo com a caracterização física, química e energética realizada nos *pellets* de biomassas florestais e gramíneas, amparado pelas técnicas multivariadas de agrupamentos hierárquicos (HCA) e componentes principais (PCA), é possível concluir que:

→ Os *pellets* de biomassa florestal apresentaram características energéticas mais interessantes para a produção de bioenergia do que aqueles de gramíneas, com baixos teores de cinzas, elevado poder calorífico superior e densidade energética;

→ Entre as nove amostras de *pellets* de biomassa vegetal, os *pellets* de pinus apresentaram-se como a melhor para aplicações bioenergéticas;

→ Quanto a qualidade dos *pellets*, comparados com a norma ISO 17225, todas as amostras seriam reprovadas por um ou outro critério, porém o que esteve mais perto de alcançar qualidade para exportação (tipo A1) foram os *pellets* de pinus;

→ As gramíneas, em geral, mas sobretudo os *pellets* de capim-elefante não apresentaram características desejáveis para um biocombustível sólido com destaque para o elevado teor de cinzas e o baixo poder calorífico superior;

→ A utilização das técnicas multivariadas (HCA e PCA) aplicadas na avaliação de biomassas vegetais para a produção de *pellets* mostrou-se eficiente;

→ As análises dos agrupamentos hierárquicos (HCA) formaram quatro grupos distintos, e o Grupo III, das biomassas florestais, se credenciaram como potencial para a produção de biocombustíveis sólidos na forma de *pellets*;

→ As análises dos componentes principais (PCA) mostraram, na primeira componente principal (F1), um indicador de desempenho para a avaliação dos *pellets*, com destaque para as contribuições dos teores de cinzas, densidade energética, nitrogênio, poder calorífico superior e volume específico. Já a segunda componente principal (F2) se mostrou como um indicador do comportamento reativo do biocombustível, com destaque para o oxigênio e o hidrogênio, que apresentaram as maiores contribuições percentuais das variáveis originais.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Um estudo comparativo de viabilidade técnica e econômica da produção de massa seca de culturas energéticas é importante para esclarecer dúvidas quanto a real produção $t\ ha^{-1}\ ano^{-1}$ dessas biomassas, em solo brasileiro, bem como dos custos envolvidos nesta produção. Assim, com uma abordagem prática da produção e plantio associada às características técnicas, avaliadas nesse estudo, pode ser de grande importância para os investidores do setor de bioenergia.

Outro tema que pode ser mais explorado em trabalhos futuros é o processo de torrefação da biomassa agroflorestal seguida de peletização. Essa nova tecnologia de pré-tratamento térmico é apontada como a evolução dos *pellets* atuais, porque algumas propriedades da biomassa vegetal são inapropriadas para utilização na combustão simples e em processos de gaseificação, por exemplo, em decorrência do seu alto teor de oxigênio, umidade, baixo poder calorífico e natureza hidrofílica. A tecnologia da torrefação transforma a biomassa em um combustível com propriedades térmicas mais favoráveis para as conversões energéticas.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, P. W. et al. Barriers to and drivers for UK bioenergy development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 2, p. 1217–1227, 2011.
- ADAMS, P. W. R.; LINDEGAARD, K. A critical appraisal of the effectiveness of UK perennial energy crops policy since 1990. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 188–202, 2016.
- ADDINSOFT. **XLSTAT versão 2015.6** - Software estatístico para Microsoft Excel. Disponível em: <<https://www.xlstat.com/en/>>. Acesso em: 21 jan. 2016.
- AHMAD, A. A. et al. Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1333–1347, 2016.
- AHN, B. J. et al. Effect of binders on the durability of wood pellets fabricated from Larix kaemferi C. and Liriodendron tulipifera L. sawdust. **Renewable Energy**, v. 62, p. 18–23, 2014.
- ALAKOSKI, E. et al. From wood pellets to wood chips, risks of degradation and emissions from the storage of woody biomass – A short review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 376–383, 2016.
- ALVES, C. L. J. et al. Variação morfométrica entre populações disjuntas de *Melipona scutellaris* Latreille. **Interciencia**, v. 40, n. 5, p. 324–329, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E775/87**: Standard Test Methods for Total Sulfur in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel. West Conshohocken, 2008a.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E778/08**: Standard Test Methods for Nitrogen in the Analysis Sample of Coal and Coke. West Conshohocken, 2008b.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E777/08**: Standard Test Method for Carbon and Hydrogen in the Analysis Sample of Refuse. West Conshohocken, 2008c.
- ANTONELLI, P.O. **Estaquia de matrizes adultas de *Pinus elliottii* var. *elliottii* e *Pinus elliottii* x *Pinus caribaea***. 2013. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz: Piracicaba, 2013.
- ARSHADI, M. et al. The influence of raw material characteristics on the industrial pelletizing process and pellet quality. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 12, p. 1442–1447, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8112 - 1986**: Carvão Vegetal (Adaptada para pellets) - Análise Imediata. Rio de Janeiro, 1986.
- ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 968p.

AXELSSON, L. et al. Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, n. 3, p. 246–256, 2012.

BACH, Q.-V.; SKREIBERG, Ø. Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: A review and comparison with dry torrefaction. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 665–677, 2016.

BARROS, S. V. S.; NASCIMENTO, C. C.; AZEVEDO, C. P. Caracterização tecnológica da madeira de três espécies florestais cultivadas no Amazonas: alternativa para produção de lenha. **Floresta**, v. 42, n. 4, p. 725–732, 2012.

BAXTER, L. L. Ash deposition during biomass and coal combustion: A mechanistic approach. **Biomass and Bioenergy**, v. 4, n. 2, p. 85–102, 1993.

BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P. **Diferenciação na produção de energia entre oleaginosas (metabolismo C3) e energéticas (C4)**. Campina Grande: Embrapa, 2008. 30 p.

BERGHEL, J. et al. The effects of kraft lignin additives on wood fuel pellet quality, energy use and shelf life. **Fuel Processing Technology**, v. 112, p. 64–69, 2013.

BERRY, M.J.A.; LINO, G. Mastering data mining. New York: John Wiley, 2000. 342 p.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME). **Balço Energético Nacional - BEN 2015: Ano base 2014**. Brasília: Empresa de Pesquisa Energética (EPE), 2015.

CARLESSO, A. et al. Desempenho agrônomo de híbridos de sorgo biomassa. XXIX Congresso Nacional de Milho e Sorgo. **Anais...Águas de Lindóia: Embrapa**, 2012. 7 p.

CARONE, M. T.; PANTALEO, A.; PELLERANO, A. Influence of process parameters and biomass characteristics on the durability of pellets from the pruning residues of *Olea europaea* L. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 402–410, 2011.

CAZAR, R. C. An exercise on chemometrics for a Quantitative analysis course. **Journal of Chemical Education**, v. 80, n. 9, p. 1026–1031, 2003.

CHANEY, J.; LIU, H.; LI, J. An overview of CFD modelling of small-scale fixed-bed biomass pellet boilers with preliminary results from a simplified approach. **Energy Conversion and Management**, v. 63, p. 149–156, 2012.

CHEN, W. H.; PENG, J.; BI, X. T. A state of the art review of biomass torrefaction, densification and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 847–866, 2015.

CHEN, W.H. et al. Effects of Moisture Content and Temperature on the Quality of Water Hyacinth Pellets. **Bioresource technology**, v. 11, p. 1407-16, 2016a.

CHEN, W. H. et al. Product characteristics from the torrefaction of oil palm fiber pellets in inert and oxidative atmospheres. **Bioresource technology**, v. 199, p. 367–74, 2016b.

CHUNDAWAT, S. P. S. et al. Deconstruction of lignocellulosic biomass to fuels and chemicals. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 2, n. 1, p. 121–145, 2011.

COCCHI, M. et al. **Global wood pellet industry market and trade study**. Disponível em: <<http://www.bioenergytrade.org/>>. Acesso em: 21 ago. 2015.

COSTA, J. P. N. et al. Obtenção de clones de capim-elefante para produção de biomassa energética adaptados à região dos Tabuleiros Costeiros. II Seminário de Iniciação Científica Embrapa Tabuleiros Costeiros. **Anais...Aracaju**: Embrapa, 2012. 5 p.

COSTA, T. M. S. **Estudo da viabilidade técnica do emprego do bambu da espécie *Bambusa vulgaris schard.* como carvão vegetal**. 2004. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais e Tecnologia Nuclear). Universidade de São Paulo - USP: São Paulo, 2004.

COUTO, A. M. et al. Análise multivariada aplicada à avaliação de clones de *Eucalyptus* para a produção de bioenergia. **Cerne**, v. 19, n. 4, p. 525–533, 2013.

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

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

DIAS, J. M. C. S. et al. **Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais**. 1. ed. Brasília: Embrapa, 2012. 132 p.

DOSSA, D. et al. Produção e rentabilidade de Pínus em empresas florestais. Comunicado Técnico 82. **EMBRAPA**, 2002. 6p.

DUCA, D. et al. Wood pellet quality with respect to EN 14961-2 standard and certifications. **Fuel**, v. 135, p. 9–14, 2012.

EUROPEAN COMMITTEE STANDARDIZATION (CEN). **CEN/TS 15103**: 2005. Methods for determination of bulk density. London, 2005a.

EUROPEAN COMMITTEE STANDARDIZATION (CEN). **CEN/TS 14774**: 2005. Methods for the determination of moisture content: Oven dry method. London, 2005b.

EUROPEAN COMMITTEE STANDARDIZATION (CEN). **CEN/TS 15210**: 2005. Methods for the determination of mechanical durability - Part 1: Pellets. London, 2005c.

EUROPEAN COMMITTEE STANDARDIZATION (CEN). **CEN/TS 14918**: 2005. Methods for the determination of calorific value. London, 2005d.

EUROPEAN COMMITTEE STANDARDIZATION (CEN). **CEN/TS 14961-2**: 2012. Fuel specification and classes – Part 2: Wood pellets for non-industrial use. London, 2012.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Forestry Production and Trade**. Available from: <<http://faostat3.fao.org/download/F/FO/E>>. Access on: 12/11/2015.

FARINACI, J. S.; FERREIRA, L. C.; BATISTELLA, M. Transição florestal e modernização ecológica: a eucaliptocultura para além do bem e do mal. **Ambiente & Sociedade**, v. 16, n. 2, p. 25–46, 2013.

FENG, S. et al. Valorization of bark for chemicals and materials: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 26, p. 560–578, 2013.

FILBAKK, T. et al. The effect of bark content on quality parameters of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) pellets. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 8, p. 3342–3349, ago. 2010.

FLORES, R. A. et al. Adubação nitrogenada e idade de corte na produção de matéria seca do capim-elefante no Cerrado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 12, p. 1282–1288, 2012.

FURTADO, T. S. et al. Correlação entre teor de umidade e eficiência energética de resíduos de *Pinus taeda* em diferentes idades. **Revista Árvore**, v. 36, n. 3, p. 577–582, 2012.

GADELHA, F. H. L. et al. Produtividade de clones de eucaliptos em diferentes sistemas de manejo para fins energéticos. **Pesquisa Florestal Brasileira: PFB**, v. 35, n. 83, p. 263, 2015.

GARCIA, D. P. Pellets de Madeira: Uma questão de competitividade e preço. **Revista da Madeira**, v. 138, n. 6, p. 35–38, 2014a.

GARCIA, D. P. Os desafios das indústrias de pellets de madeira: competitividade. **Revista Opiniões**, v. 12, p. 43–44, 2014b.

GARCIA, D. P. **Pellets de madeira: desenvolvendo o mercado interno, mas de olho no promissor comércio exterior**. Disponível em: <<http://www.anuariobiomassa.com.br/>>. Acesso em: 22 jan. 2016.

GARCIA, D.P. et al. Brazilian agroforestry pellets industries: present trends and future challenges. **Cerne**, v.22, n.3, p. 233-240, 2016.

GARCIA, D. P.; CARASCHI, J. C.; VENTORIM, G. Decomposição térmica de *pellets* de madeira por TGA. **Holos**, v. 1, n. 32, p. 327-339, 2016.

GARCÍA, R. et al. Study of biomass combustion wastes. **Fuel**, v. 148, p. 152–159, 2015.

GARCIA-MARAVER, A. et al. Relationship between fuel quality and gaseous and particulate matter emissions in a domestic pellet-fired boiler. **Fuel**, v. 119, p. 141–152, 2014.

GENOTYPES, W. Comparação de métodos de agrupamento na representação da distância morfológica entre genótipos de trigo. **Current Agricultural Science and Technology**, v. 12, n. 3, p. 279–286, 2006.

GOMES, T. C. et al. Avaliação preliminar da adubação NK para produtividade de biomassa de sorgo visando à obtenção de etanol lignocelulósico. Seminário de Iniciação Científica: Embrapa milho e sorgo. **Anais...Sete Lagoas: Embrapa**, 2010. 5 p.

GONÇALVES, J. L. M. et al. Produtividade de plantações de eucalipto manejadas nos sistemas de alto fuste e talhadia, em função de fatores edafoclimáticos. **Scientia Florestalis**, v. 42, n. 103, p. 411–419, 2014.

GREENHALF, C. E. et al. The influence of harvest and storage on the properties of and fast pyrolysis products from *Miscanthus x giganteus*. **Biomass and Bioenergy**, v. 56, p. 247–259, 2013.

HAIR, J. F. J. et al. **Análise multivariada de dados**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman: Artmed, 2009. 688 p.

HAWKESFORD, M. J.; DE KOK, L. J. Managing sulphur metabolism in plants. **Plant, Cell and Environment**, v. 29, n. 3, p. 382–395, 2006.

HOLM, J. K. et al. Toward an understanding of controlling parameters in softwood and hardwood pellets production. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 1, p. 2686–2694, 2006.

HU, Q. et al. Effects of binders on the properties of bio-char pellets. **Applied Energy**, v. 157, p. 508–516, 2015.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (**IBÁ**). Indicadores de desempenho do setor nacional de árvores plantadas referentes ao ano de 2015. São Paulo, 2016. 80 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **ISO 17225-1: 2014 - Solid biofuels - Part 1 - General requirements**. Brussels, 2015.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **ISO 17225-2: 2014 - Solid biofuels - Part 2 - Graded pellets**. Brussels, 2014a.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **ISO 17225-6: 2014 - Solid biofuels - Part 6 - Graded non wood**. Brussels, 2014b.

JARADAT, A. A. Genetic resources of energy crops: Biological systems to combat climate change. **Australian Journal of Crop Science**, v. 4, n. 5, p. 309–323, 2010.

JENKINS, B. M. et al. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, n. 1-3, p. 17–46, 1998.

JUNG, S.-J.; KIM, S.-H.; CHUNG, I.-M. Comparison of lignin, cellulose, and hemicellulose contents for biofuels utilization among 4 types of lignocellulosic crops. **Biomass and Bioenergy**, v. 83, p. 322–327, 2015.

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

KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass. **Bioresource technology**, v. 101, n. 3, p. 1082–90, 2010.

KARKANIA, V.; FANARA, E.; ZABANIOTOU, A. Review of sustainable biomass pellets production – A study for agricultural residues pellets market in Greece. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 3, p. 1426–1436, 2012.

KAUFMAN, M. D. R. et al. Sulfur containing organic compounds in the raw producer gas of wood and grass gasification. **Fuel**, v. 128, p. 330–339, 2014.

KIM, S.; KRAMER, R. W.; HATCHER, P. G. Graphical method for analysis of ultrahigh-resolution broadband mass spectra of natural organic matter, the Van Krevelen diagram. **Analytical chemistry**, v. 75, n. 20, p. 5336–44, 2003.

KOÇAR, G.; CIVAŞ, N. An overview of biofuels from energy crops: Current status and future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 900–916, 2013.

KORTE, G. Bamboo Biomass Potential in Brazil. Green Power Conferences. Brazil World Bio Markets. **Anais...São Paulo: International Congress of Biomass**, 2015. 25 p.

KORUS, A.; SZLEK, A. The effect of biomass moisture content on the IGCC efficiency. **Biomass and Bioenergy**, v. 80, p. 222–228, 2015.

KÖTSCHAU, A. et al. Element pattern recognition and classification in sunflowers (*Helianthus annuus*) grown on contaminated and non-contaminated soil. **Microchemical Journal**, v.114, p.164–174, 2014.

KYLILI, A.; CHRISTOFOROU, E.; FOKAIDES, P. A. Environmental evaluation of biomass pelleting using life cycle assessment. **Biomass and Bioenergy**, v. 84, p. 107–117, 2016.

LANDIM, P. M. B. **Introdução à análise estatística de dados geológicos multivariados. Depto Geografia Aplicada, UNESP/Rio Claro, Texto didático nº 15.** 229 p. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/textodi.html>>. Acesso em: 20 dez. 2015.

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

LEITE, E. R. D. S. et al. Avaliação da qualidade da madeira de *Coffea arabica* L. como fonte de bioenergia. **Cerne**, v. 20, p. 541–549, 2014.

LEMOS, S. V. et al. Geração energética de eucalipto de curta rotação. **Energia na Agricultura**, v. 30, n. 3, p. 263–268, 2015.

LICURSI, D. et al. Characterization of the *Arundo Donax* L. solid residue from hydrothermal conversion: Comparison with technical lignins and application perspectives. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 1008–1024, 2015.

LIU, Z. et al. Improved bulk density of bamboo pellets as biomass for energy production. **Renewable Energy**, v. 86, p. 1–7, 2016.

LÓPEZ-BELLIDO, L.; WERY, J.; LÓPEZ-BELLIDO, R. J. Energy crops: Prospects in the context of sustainable agriculture. **European Journal of Agronomy**, v. 60, p. 1–12, 2014.

LORA, J. Industrial Commercial Lignins: Sources, Properties and Applications. In: **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. 2. ed. Boston: Elsevier, 2008. p. 225–241.

MACGARIGAL, K. **Multivariate statistics for wildlife and ecology research**. New York: Springer Verlag, 2000. 423 p.

MACÊDO, A. M. **Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis do processo de torrefação**. 2012. 60 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Universidade de Brasília: Brasília, 2012.

MANI, S.; TABIL, L. G.; SOKHANSANJ, S. An overview of compaction of biomass grinds. **Powder Handling and Processing**, v. 15, n. 3, p. 160 – 168, 2003.

MANI, S.; TABIL, L. G.; SOKHANSANJ, S. Effects of compressive force, particle size and moisture content on mechanical properties of biomass pellets from grasses. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 7, p. 648–654, 2006.

MARINHO, N. P.; NISGOSKI, S.; MUÑIZ, G. I. B. Avaliações das dimensões das fibras de colmos de bambu, *Dendrocalamus giganteus* (wall) Munro, em diferentes idades. **Ciência Florestal**, v. 24, n. 1, p. 251–256, 2014.

MAY, A.; SILVA, D. D.; SANTOS, F. C. **Cultivo do Sorgo Biomassa para a Cogeração de Energia Elétrica**. Sete Lagoas: Embrapa Documentos, 2013. 69 p.

MAZZARELLA, V. Capim elefante como fonte de biomassa para siderurgia. Fórum de Competitividade na Siderurgia. **Anais...**Ouro Preto: Workshop ferro-gusa, 2006. 30 p.

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

MICROSOFT. Office 365 - **Software estatístico Excel** versão 2013. Disponível em: <<https://products.office.com/pt-br/>>. Acesso em: 12 out. 2015.

MINGOTI, Sueli Aparecida. **Análise de Dados Através de Métodos de Estatística Multivariada: Uma abordagem Aplicada**. Belo Horizonte: UFMG, 2005. 297 p.

MIRANDA, M. T. et al. Energetic characterization of densified residues from Pyrenean oak forest. **Fuel**, v. 88, n. 11, p. 2106–2112, 2009.

MOGNON, F. et al. Estimativas de biomassa para plantas de bambu do gênero *Guadua*. **Revista Ceres**, v. 61, n. 6, p. 900–906, 2014.

MÜLLER, M. D.; COUTO, L.; NEVES, J. C. L. Produção de biomassa e balanço nutricional de plantações de eucalipto clonal em diferentes densidades de plantio no Município de Itamarandiba-MG. **Biomassa & Energia**, RENABIO, v. 2, n. 2, p. 91–101, 2005.

NEYSES, B.; HAGMAN, O. Identifying suitable wood species for wooden products with multivariate data analysis. **Holz Technologie**, v.56, n. 2, p.33-36, 2015.

NETTO, L. G. et al. Determinação dos fluxos de CO₂ de uma plantação comercial de bambu no Brasil: Oportunidades para a diminuição da emissão de CO₂. XV Simpósio de Engenharia de Produção. **Anais...**São Paulo: Simpep, 2008. 12 p.

NEVES, J. C. L. **Produção e partição de biomassa, aspectos nutricionais e hídricos em plantios clonais de eucalipto na região litorânea do Espírito Santo**. 2000. 202 f. Tese (Doutorado em Produção Vegetal). Universidade Estadual do Norte Fluminense: Campo dos Goytacazes, 2000.

NGUYEN, Q. N. et al. Effect of process parameters and raw material characteristics on physical and mechanical properties of wood pellets made from sugar maple particles. **Biomass and Bioenergy**, v. 80, p. 338–349, 2015.

NIELSEN, N. P. K. et al. Importance of temperature, moisture content, and species for the conversion process of wood residues into fuel pellets. **Wood and Fiber Science**, v. 41, n. 4, p. 414–425, 2009.

NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Wood pellets as a sustainable energy alternative in Portugal. **Renewable Energy**, v. 85, p. 1011–1016, 2016.

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

OBERNBERGER, I.; THEK, G. **The pellet handbook: The production and thermal utilization of biomass pellets**. Graz: Earthscan Ltd, 2010. 593 p.

ÖHMAN, M. et al. Slagging tendencies of wood pellet ash during combustion in residential pellet burners. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, n. 6, p. 585–596, 2004.

ORECCHIO, S. et al. Wood pellets for home heating can be considered environmentally friendly fuels? Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in their ashes. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 267–271, 2016.

PA, A. et al. Environmental footprints of British Columbia wood pellets from a simplified life cycle analysis. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 17, p. 220–231, 2012.

PA, A.; BI, X. T. Modeling of off-gas emissions from wood pellets during marine transportation. **The Annals of occupational hygiene**, v. 54, n. 7, p. 833–41, 2010.

PARRELLA, R. A. et al. Desenvolvimento de híbridos de sorgo sensíveis ao fotoperíodo visando alta produtividade de biomassa. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento: Embrapa Milho e Sorgo**, v. 28, p. 23, 2010.

PATEL, M.; ZHANG, X.; KUMAR, A. Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1486–1499, 2016.

PATERLINI, E. M. et al. Evaluation of elephant grass for energy use. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 4, n. 2, p. 119–125, 2013.

PAULA, M. O. et al. Análise termomecânica da madeira de *Corymbia citriodora* submetida a gradientes térmicos. **Floresta e Ambiente**, v. 21, n. 3, p. 358–368, 2014.

PEDREIRA, M. S. et al. Características agronômicas e composição química de oito híbridos de Sorgo bicolor. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 32, n. 5, p. 1083–1092, 2003.

PELAEZ-SAMANIEGO, M. R. et al. Effect of temperature during wood torrefaction on the formation of lignin liquid intermediates. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 109, p. 222–233, 2014.

PELAEZ-SAMANIEGO, M. R. et al. Abundance and characteristics of lignin liquid intermediates in wood (*Pinus ponderosa* Dougl. ex Laws.) during hot water extraction. **Biomass and Bioenergy**, v. 81, p. 117–128, 2015.

PÉREZ, J. M. M. et al. Características dos finos de carvão vegetal obtido pelo processo de pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado em diferentes condições de operação. 5º Encontro de Energia no meio Rural. **Anais...Campinas: Embrapa**, 2004. 10 p.

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

PINHEIRO, P.; FIGUEIREDO, J. F.; SEYE, O. Influência da temperatura e da taxa de aquecimento da carbonização nas propriedades do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Biomassa & Energia**, Rede Nacional de Biomassa-RENABIO, v. 2, n. 2, p. 159–168, 2006.

PIRRAGLIA, A. et al. Fuel properties and suitability of *Eucalyptus benthamii* and *Eucalyptus macarthurii* for torrefied wood and pellets. **BioResources**, v. 7, n. 1, p. 217–235, 2012.

PROTÁSIO, T. P. et al. Correlações canônicas entre as características químicas e energéticas de resíduos lignocelulósicos. **Cerne**, v. 18, n. 3, p. 433–439, 2012.

PROTÁSIO, T. P. et al. Compactação de biomassa vegetal visando à produção de biocombustíveis sólidos. **Pesquisa Florestal Brasileira: PFB**, v. 31, n. 68, p. 273–283, 2011a.

PROTÁSIO, T. P. et al. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira: PFB**, v. 31, n. 66, p. 113–122, 2011b.

PROTÁSIO, T. P. et al. Seleção de Clones de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal e bioenergia por meio de técnicas univariadas e multivariadas. **Scientia Forestalis**, v. 41, n. 97, p. 15–28, 2013a.

PROTÁSIO, T. P. et al. Técnicas multivariadas aplicadas à avaliação de resíduos lignocelulósicos para a produção de bioenergia. **Ciência Florestal**, v. 23, n. 4, p. 771–781, 2013b.

PROTÁSIO, T. P. et al. Análise multivariada aplicada à avaliação de clones de *Eucalyptus* para a produção de bioenergia. **Cerne**, v. 19, n. 4, p. 525–533, 2013c.

QIU, G. Testing of flue gas emissions of a biomass pellet boiler and abatement of particle emissions. **Renewable Energy**, v. 50, p. 94–102, 2013.

QUEIROZ, J. L. F.; SILVA, D. S.; NASCIMENTO, I. S. Produção de matéria seca e qualidade do capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) cultivar Roxo em diferentes idades de corte. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 29, n. 1, p. 69–74, 2000.

QUÉNO, L. M. R. et al. Custo de produção das biomassas de eucalipto e capim-elefante para energia. **Cerne**, v. 17, n. 3, p. 417–426, 2011.

QUÉNO, R. M. L. **Viabilidade econômica da produção de biomassa de eucalipto e de capim elefante para energia**. 2009. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal). Universidade de Brasília: Brasília, 2009.

QUÉNO, R. M. L. **Produção de pellets de madeira no brasil: estratégia, custo e risco do investimento**. 2015. 162 f. TESE (Doutorado em Engenharia Florestal). Universidade de Brasília: Brasília, 2015.

RAMOS E PAULA, L. E. et al. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, v. 17, n. 2, p. 237–246, 2011.

REINO UNIDO. **Energy Crops Scheme: Establishment Grants Handbook. Rural Development Programme for England: Natural England** – 3. ed. 22 p. Disponível em: <<http://publications.naturalengland.org.uk/publication/46003>>. Acesso em: 18 dez. 2015.

REIS, A. A. et al. Composição da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus urophylla* em diferentes locais de plantio. **Pesquisa Florestal Brasileira: PFB**, v. 32, n. 71, p. 277–290, 2012.

RENDEIRO, G. et al. **Combustão e gasificação de biomassa sólida: soluções energéticas para a Amazônia**. 1. ed. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008. 194 p.

RENTIZELAS, A. A.; TOLIS, A. J.; TATSIPOULOS, I. P. Logistics issues of biomass: The storage problem and the multi-biomass supply chain. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 4, p. 887–894, 2009.

RÖDER, M.; WHITTAKER, C.; THORNLEY, P. How certain are greenhouse gas reductions from bioenergy? Life cycle assessment and uncertainty analysis of wood pellet-to-electricity supply chains from forest residues. **Biomass and Bioenergy**, v. 79, p. 50–63, 2015.

ROSILLO CALLE, F. et al. **The Biomass Assessment Handbook: Bioenergy for a sustainable environment**. 2. ed. London: Earthscan, 2007. 276 p.

RUHOFF, A. L. et al. Análise multivariada do processo de evapotranspiração em áreas de cerrado e cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 14, n. 4, p. 137–146, 2009.

SAIDUR, R. et al. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2262–2289, 2011.

SALDARRIAGA, J. F. et al. Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA). **Fuel**, v. 140, p. 744–751, 2015.

SANTCHURN, D. et al. From sugar industry to cane industry: investigations on multivariate data analysis techniques in the identification of different high biomass sugarcane varieties. **Euphytica**, v. 185, n. 3, p. 543-558, 2012.

SANTI, T. Bambu para toda obra. Monthly journal of pulp and paper technologies. **Revista O Papel**: ABCTP, v. 76, n. 4, p. 2-34, 2015.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Agricultura e Abastecimento de São Paulo (SAA). Resolução nº 40, de 14 de dezembro de 2015. São Paulo: 2015.

SAPIECINSKI, F. B. et al. Monocultura e silvicultura do eucalipto e suas possíveis complicações na metade sul do Brasil. XXIII Seminário de Iniciação Científica. **Anais...Ijuí: Salão do Conhecimento**, 2013. 6 p.

SARAIVA, V. M.; KONIG, A. Produtividade do capim-elefante-roxo irrigado com efluente doméstico tratado no semiárido potiguar e suas utilidades. **Holos**, v. 29, n. 1, p. 28–46, 2013.

SAWIN, J. L. S.; FREYR, S.; RICKERSON, W. **Renewables 2015 Global Status Report**. Disponível em: <<http://www.ren21.net/wp-content>>. Acesso em: 13 dez. 2015.

SCURLOCK, J. M. O.; DAYTON, D. C.; HAMES, B. Bamboo: an overlooked biomass resource? **Biomass and Bioenergy**, v. 19, n. 4, p. 229–244, 2000.

SEARLE, S. Y.; MALINS, C. J. Will energy crop yields meet expectations? **Biomass and Bioenergy**, v. 65, p. 3–12, 2014.

SERRANO, C. et al. Effect of moisture content, particle size and pine addition on quality parameters of barley straw pellets. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 3, p. 699–706, 2011.

SEYE, O. et al. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. 3º Encontro de Energia no Meio Rural. **Anais...Campinas: Unicamp**, 2003. 8 p.

SHAW, M. D.; TABIL, L. G. Compression, relaxation and adhesion properties of selected biomass grinds. **Agricultural Engineering International**, v. IX, n. 2, p. 1–16, 2007.

SHEN, J. et al. The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 5, p. 983–987, 2010.

SHERRINGTON, C.; MORAN, D. Modelling farmer uptake of perennial energy crops in the UK. **Energy Policy**, v. 38, n. 7, p. 3567–3578, 2010.

SILVA, M. C. et al. Análises de componentes principais para elaborar índices de desempenho no setor público. **Revista Brasileira de Biometria**, v.33, n.3, p.291-309, 2015.

SLADE, R.; PANOUTSOU, C.; BAUEN, A. Reconciling bio-energy policy and delivery in the UK: Will UK policy initiatives lead to increased deployment? **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 4, p. 679–688, 2009.

SOARES, V. C. et al. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 38, p. 543–549, 2014.

SOKAL, R. R.; ROHLF, F. J. The comparison dendrograms by objective methods. **Taxonomy**, v. 11, n. 1, p. 30–40, 1962.

SPANHOL, A. et al. Qualidade dos pellets de biomassa florestal produzidos em Santa Catarina para a geração de energia. **Floresta**, v. 45, n. 4, p. 833 - 844, 2015.

STELTE, W. et al. A study of bonding and failure mechanisms in fuel pellets from different biomass resources. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 2, p. 910–918, 2011a.

STELTE, W. et al. Fuel pellets from biomass: The importance of the pelletizing pressure and its dependency on the processing conditions. **Fuel**, v. 90, n. 11, p. 3285–3290, 2011b.

STELTE, W. et al. Recent developments in biomass pelletization – A review. **BioResources**, v. 7, n. 3, p. 4451–4490, 2012.

TABOSA, J. N. et al. O sorgo sacarino no semiárido brasileiro: elevada produção de biomassa e rendimento de caldo. XXVIII Congresso Nacional de Milho e Sorgo. **Anais...Goiânia: Associação Brasileira de Milho e Sorgo**, 2010. 8 p.

TAO, G. et al. Biomass properties in association with plant species and assortments. II: A synthesis based on literature data for ash elements. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3481–3506, 2012.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **TAPPI T-222 om-02: Acid-insoluble lignin in wood and pulp**. Atlanta, 1998.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **TAPPI T-249 cm-85: Carbohydrate composition extractive-free wood**. Atlanta, 1985.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **TAPPI T-264 cm-97: Preparation of wood for chemical analysis**. Atlanta, 1997.

TELMO, C.; LOUSADA, J. The explained variation by lignin and extractive contents on higher heating value of wood. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1663–1667, 2011a.

TELMO, C.; LOUSADA, J. Heating values of wood pellets from different species. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 2634–2639, 2011b.

TELMO, C.; LOUSADA, J.; MOREIRA, N. Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood. **Bioresourcetechnology**, v. 101, n. 11, p. 3808–15, 2010.

TEMMERMAN, M. et al. Comparative study of durability test methods for pellets and briquettes. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 11, p. 964–972, 2006.

TENORIO, C. et al. Quality of Pellets Made from Agricultural and Forestry Crops in Costa Rican Tropical Climates. **BioResources**, v. 10, p. 482–498, 2015.

TIMUNG, R. et al. Optimization of dilute acid and hot water pretreatment of different lignocellulosic biomass: A comparative study. **Biomass and Bioenergy**, v. 81, p. 9–18, 2015.

TOSCANO, G. et al. Investigation on wood pellet quality and relationship between ash content and the most important chemical elements. **Biomass and Bioenergy**, v. 56, n. 1, p. 317–322, 2013.

TOTTI, R.; VENCOVSKY, R.; BATISTA, L.A.R. Utilização de métodos de agrupamentos hierárquicos em acessos *Paspalum* (Gramínea - Poaceae). **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 22, p. 25-35, 2001.

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

UASUF, A.; BECKER, G. Wood pellets production costs and energy consumption under different framework conditions in Northeast Argentina. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 3, p. 1357–1366, 2011.

VAMVUKA, D.; KAKARAS, E. Ash properties and environmental impact of various biomass and coal fuels and their blends. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 3, p. 570–581, 2011.

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913–933, 2010.

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Potential utilization, technological and ecological advantages and challenges. **Fuel**, v. 105, n. 5, p. 19–39, 2013a.

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Phase–mineral and chemical composition and classification. **Fuel**, v. 105, n. 5, p. 40–76, 2013b.

VERMA, V. K. et al. Agro-pellets for domestic heating boilers: Standard laboratory and real life performance. **Applied Energy**, v. 90, n. 1, p. 17–23, 2012.

VICINI, L.; SOUZA, M. A. **Análise multivariada da teoria à prática**. UFSM: CCNE, 2005. 215 p.

VIEIRA, E. H. F. **Produção de biomassa de *Eucalyptus* spp. sob diferentes manejos e espaçamentos**. 2014. 54 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Universidade Federal do Espírito Santo: João Monteiro, 2014.

WERKELIN, J. et al. Ash-forming elements in four Scandinavian wood species part 3: Combustion of five spruce samples. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 725–733, jan. 2011.

WERNER, L. et al. Análise da percepção sobre assentos de trabalho utilizando técnicas estatísticas multivariadas. **Produção**, v.13, n. 3, p. 34-49, 2003.

WERTHER, J. et al. Combustion of agricultural residues. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 26, n. 1, p. 1–27, 2000.

WILLIAMS, A. et al. Pollutants from the combustion of solid biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 113–137, 2012.

ZAUGG, H. et al. Mendeley: Creating communities of scholarly inquiry through research collaboration. **TechTrends**, v. 55, n. 1, p. 32–36, 2011.

ZHANG, L.; XU, C.; CHAMPAGNE, P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 5, p. 969–982, 2010.

**APÊNDICE A – RESULTADO DA ANÁLISE DE CLUSTER AGLOMERATIVA HIERÁRQUICA
(HCA)**

XLSTAT 2016.04.32525 - Análise de *Cluster* Aglomerativa Hierárquica (HCA)

Agrupar linhas

Dissimilaridade: Distância euclidiana

Método de aglomeração: Unweighted pair-group average

Centrar: Não

Reduzir: Não

Estatística Descritiva:

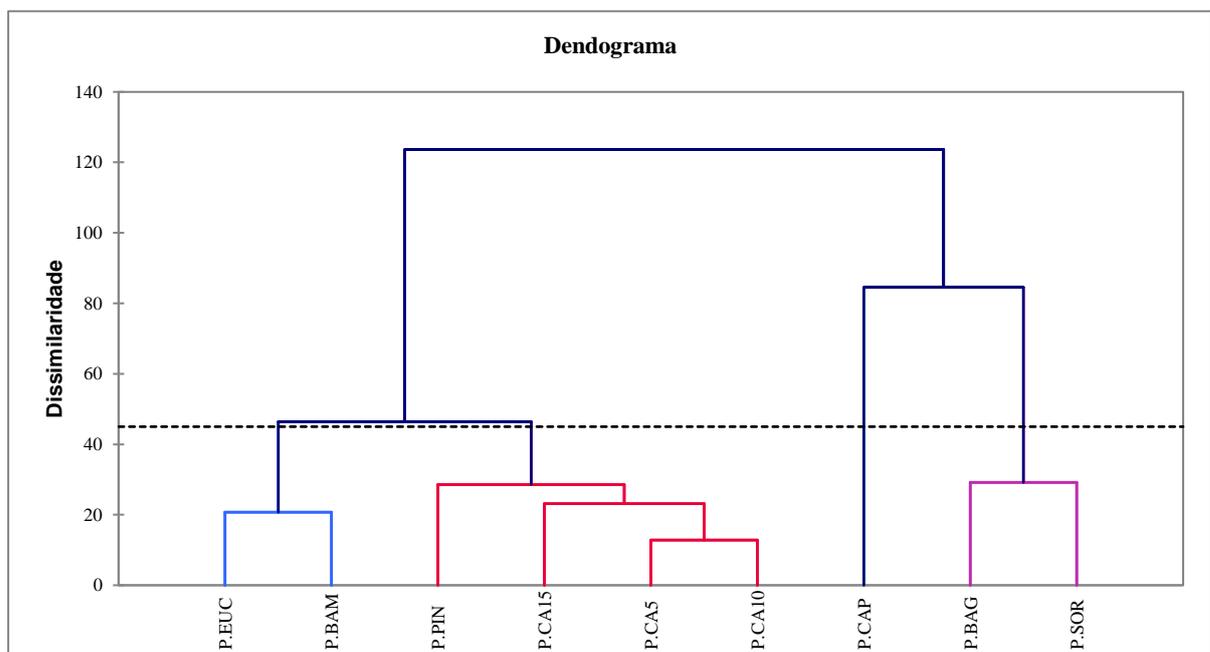
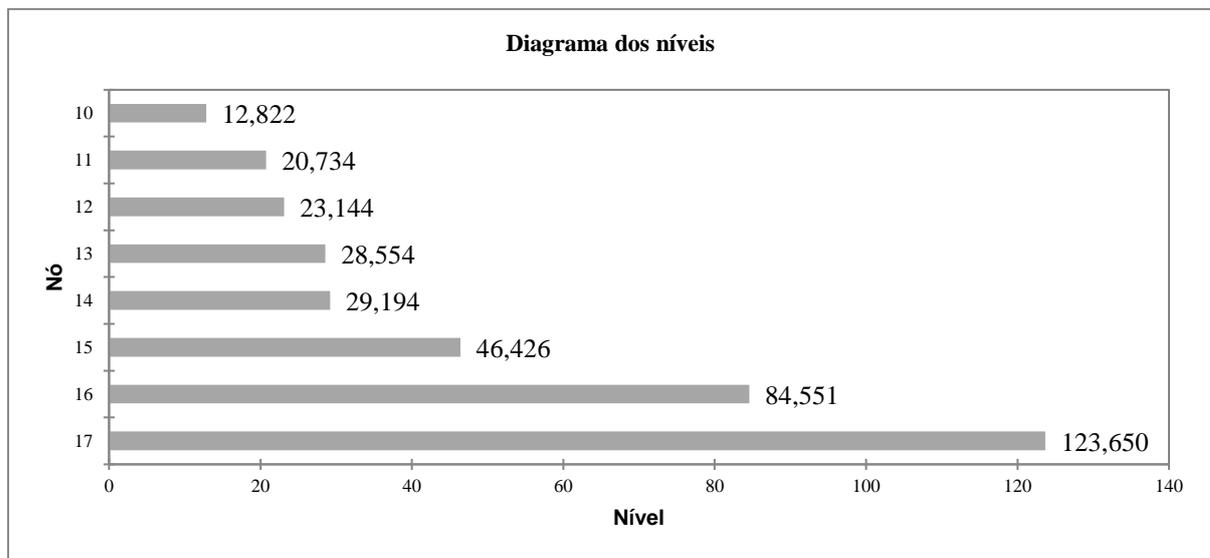
Variável	Observações	Obs. com dados faltantes	Obs. sem dados faltantes	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
MV	9	0	9	73,972	82,076	79,346	2,403
CF	9	0	9	14,112	25,455	18,400	3,325
CZ	9	0	9	0,159	6,801	2,254	2,375
C	9	0	9	44,000	53,880	48,878	3,486
O	9	0	9	38,620	44,293	41,544	1,894
H	9	0	9	5,880	6,480	6,177	0,171
N	9	0	9	0,750	1,680	1,077	0,344
S	9	0	9	0,066	0,078	0,072	0,005
ET	9	0	9	3,760	9,490	6,399	1,941
Ho	9	0	9	57,330	64,248	61,573	2,203
Li	9	0	9	26,380	36,100	29,774	2,970
PC	9	0	9	18,508	20,948	19,844	0,933
DU	9	0	9	75,910	97,900	88,283	6,624
De	9	0	9	8,760	13,310	11,988	1,695
Ve	9	0	9	1,380	1,960	1,562	0,185
Dg	9	0	9	509,750	726,150	647,554	69,308

Matriz de proximidade (Distância euclidiana):

	P.PIN	P.EUC	P.BAG	P.BAM	P.SOR	P.CAP	P.CA5	P.CA10
P.PIN	0	26,214	110,728	37,351	82,754	180,843	23,575	34,466
P.EUC	26,214	0	129,722	20,734	102,770	200,056	44,167	51,517
P.BAG	110,728	129,722	0	146,315	29,194	70,871	88,348	79,491
P.BAM	37,351	20,734	146,315	0	118,663	216,610	59,154	68,267
P.SOR	82,754	102,770	29,194	118,663	0	98,230	60,632	52,790
P.CAP	180,843	200,056	70,871	216,610	98,230	0	158,618	149,766
P.CA5	23,575	44,167	88,348	59,154	60,632	158,618	0	12,822
P.CA10	34,466	51,517	79,491	68,267	52,790	149,766	12,822	0
P.CA15	27,621	33,678	101,284	51,059	75,101	171,209	21,966	24,322

Estatísticas dos nós:

Nó	Nível	Peso	Objetos	Filho esquerdo	Filho direito
17	123,650	9	9	15	16
16	84,551	3	3	6	14
15	46,426	6	6	11	13
14	29,194	2	2	3	5
13	28,554	4	4	1	12
12	23,144	3	3	9	10
11	20,734	2	2	2	4
10	12,822	2	2	7	8



Ponto de corte: 45 (linha tracejada).

Matriz para cálculo do Coeficiente de Correlação Cofenética (ccc)

	P.PIN	P.EUC	P.BAG	P.BAM	P.SOR	P.CAP	P.CA5	P.CA10	P.CA15
P.PIN	0								
P.EUC	46,426	0							
P.BAG	123,650	123,650	0						
P.BAM	46,426	20,734	123,650	0					
P.SOR	123,650	123,650	29,194	123,650	0				
P.CAP	123,650	123,650	84,551	123,650	84,551	0			
P.CA5	28,554	46,426	123,650	46,426	123,650	123,650	0		
P.CA10	28,554	46,426	123,650	46,426	123,650	123,650	12,822	0	
P.CA15	28,554	46,426	123,650	46,426	123,650	123,650	23,144	23,144	0

Matriz de Proximidade (distâncias originais)	Matriz de Proximidade (Distâncias recuperadas)
26,214	46,426
110,728	123,650
37,351	46,426
82,754	123,650
180,843	123,650
23,575	28,554
34,466	28,554
27,621	28,554
129,722	123,650
20,734	20,734
102,770	123,650
200,056	123,650
44,167	46,426
51,517	46,426
33,678	46,426
146,315	123,650
29,194	29,194
70,871	84,551
88,348	123,650
79,491	123,650
101,284	123,650
118,663	123,650
216,610	123,650
59,154	46,426
68,267	46,426
51,059	46,426
98,230	84,551
60,632	123,650
52,790	123,650
75,101	123,650
158,618	123,650
149,766	123,650
171,209	123,650
12,822	12,822
21,966	23,144
24,322	23,144

Resultados por objeto:	
Observação	Classe
P.PIN	1
P.EUC	2
P.BAG	3
P.BAM	2
P.SOR	3
P.CAP	4
P.CA5	1
P.CA10	1
P.CA15	1

Correlação entre as matrizes – ccc = 0,79

APÊNDICE B – Resultado da Análise dos Componentes Principais (PCA)

XLSTAT 2016.04.32525 - Análise de Componentes Principais (PCA)

Tipo de PCA: Pearson (n)

Filtrar os fatores: Número máximo = 3

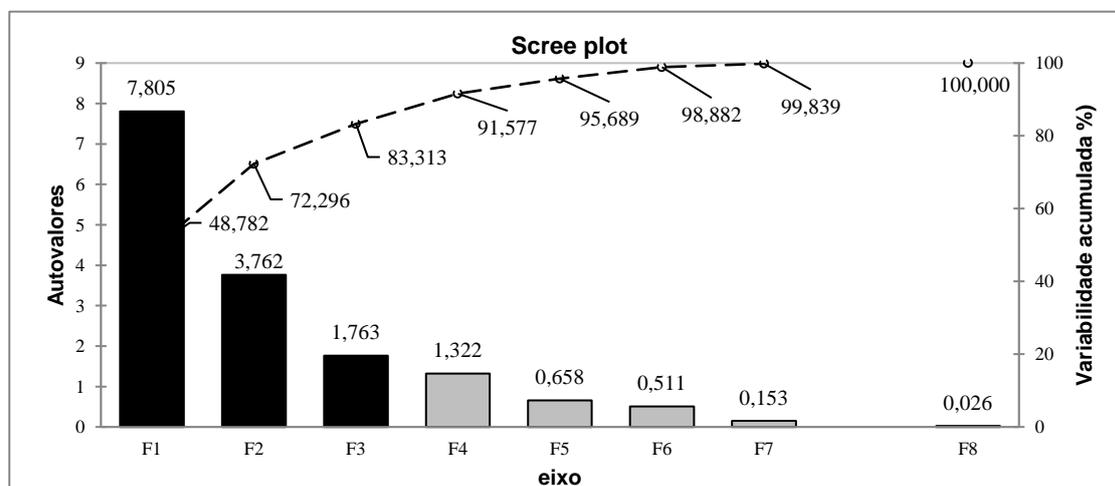
Tipo de biplot: Biplot distância / Coeficiente = Automático

Estatísticas descritivas:

Variável	Observações	Obs. sem dados faltantes	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
MV	9	9	73,972	82,076	79,346	2,403
FC	9	9	14,112	25,455	18,400	3,325
CZ	9	9	0,159	6,801	2,254	2,375
C	9	9	44,000	53,880	48,878	3,486
O	9	9	38,620	44,293	41,544	1,894
H	9	9	5,880	6,480	6,177	0,171
N	9	9	0,750	1,680	1,077	0,344
S	9	9	0,066	0,078	0,072	0,005
ET	9	9	3,760	9,490	6,399	1,941
Ho	9	9	57,330	64,248	61,573	2,203
Li	9	9	26,380	36,100	29,774	2,970
PC	9	9	18,508	20,948	19,844	0,933
DU	9	9	75,910	97,900	88,283	6,624
De	9	9	8,760	13,310	11,988	1,695
Ve	9	9	1,380	1,960	1,562	0,185
Dg	9	9	509,750	726,150	647,554	69,308

Autovalores:

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
Autovalor	7,805	3,762	1,763	1,322	0,658	0,511	0,153	0,026
Variabilidade (%)	48,782	23,514	11,017	8,264	4,112	3,193	0,958	0,161
% acumulada	48,782	72,296	83,313	91,577	95,689	98,882	99,839	100



Autovetores:

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
MV	0,019	0,434	0,160	-0,176	-0,436	0,350	0,289	-0,108
FC	-0,261	-0,277	-0,153	0,085	0,427	-0,085	-0,178	-0,203
CZ	0,346	-0,052	0,052	0,059	-0,156	-0,235	-0,043	0,394
C	-0,307	-0,212	-0,145	0,084	-0,123	0,244	0,193	-0,225
O	0,089	0,419	0,247	-0,206	0,350	-0,110	-0,415	-0,117
H	-0,160	0,400	-0,287	0,044	0,235	0,089	-0,018	0,602
N	0,318	-0,009	-0,105	-0,160	0,273	-0,297	0,638	-0,090
S	-0,023	0,379	-0,068	0,482	0,395	0,204	0,326	-0,103
ET	0,208	-0,198	-0,277	-0,457	0,269	0,330	0,104	-0,038
Ho	-0,195	0,172	-0,449	0,311	-0,276	-0,331	-0,048	-0,187
Li	-0,267	0,043	0,473	0,020	0,155	0,217	0,002	-0,147
PC	-0,317	-0,126	-0,195	-0,178	-0,015	0,296	0,013	0,369
DU	0,123	0,307	-0,465	-0,306	-0,076	0,079	-0,273	-0,362
De	-0,337	0,029	0,007	-0,277	-0,020	-0,136	0,060	0,133
Ve	0,322	-0,113	-0,055	0,235	-0,024	0,337	-0,232	0,008
Dg	-0,312	0,113	0,096	-0,294	-0,007	-0,336	0,120	-0,041

Cargas fatoriais:

Variáveis	F1	F2	F3
MV	0,054	0,843	0,212
FC	-0,729	-0,537	-0,203
CZ	0,965	-0,101	0,069
C	-0,859	-0,411	-0,192
O	0,249	0,813	0,327
H	-0,447	0,776	-0,381
N	0,889	-0,017	-0,139
S	-0,063	0,735	-0,090
ET	0,580	-0,384	-0,367
Ho	-0,545	0,334	-0,597
Li	-0,747	0,083	0,628
PC	-0,885	-0,244	-0,258
DU	0,343	0,596	-0,617
De	-0,940	0,057	0,010
Ve	0,898	-0,219	-0,072
Dg	-0,873	0,219	0,127

Correlações entre as variáveis e fatores:

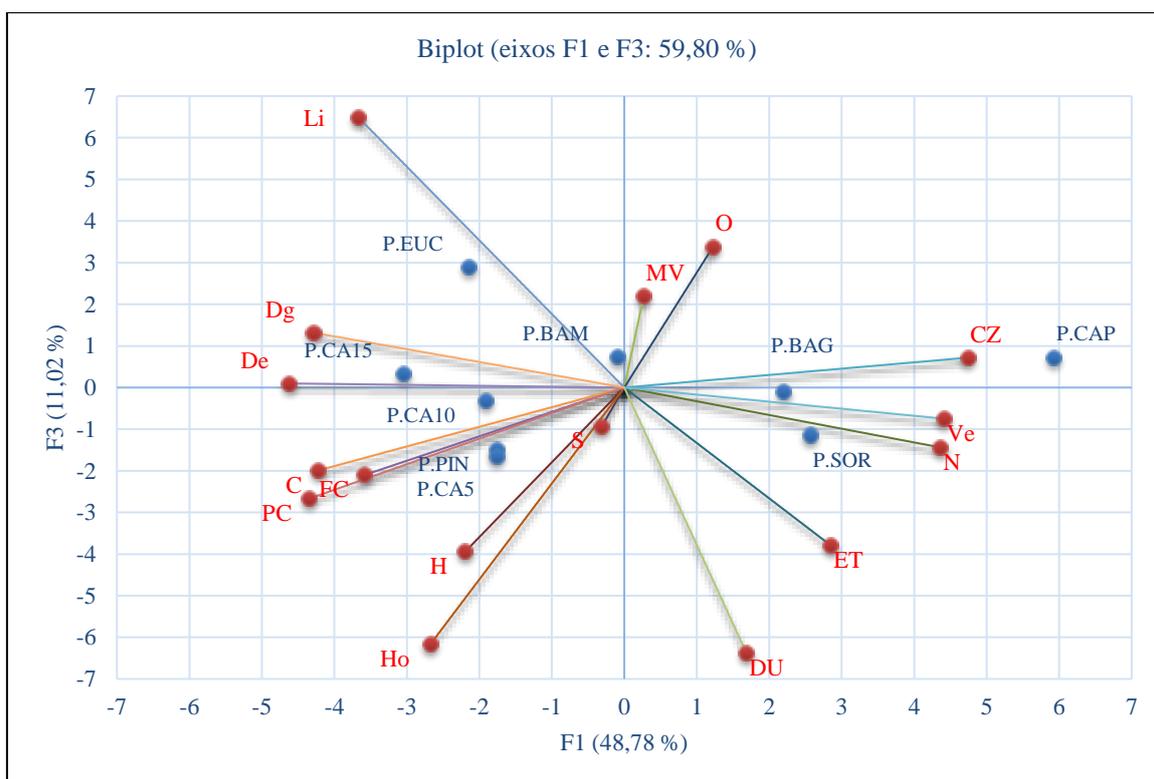
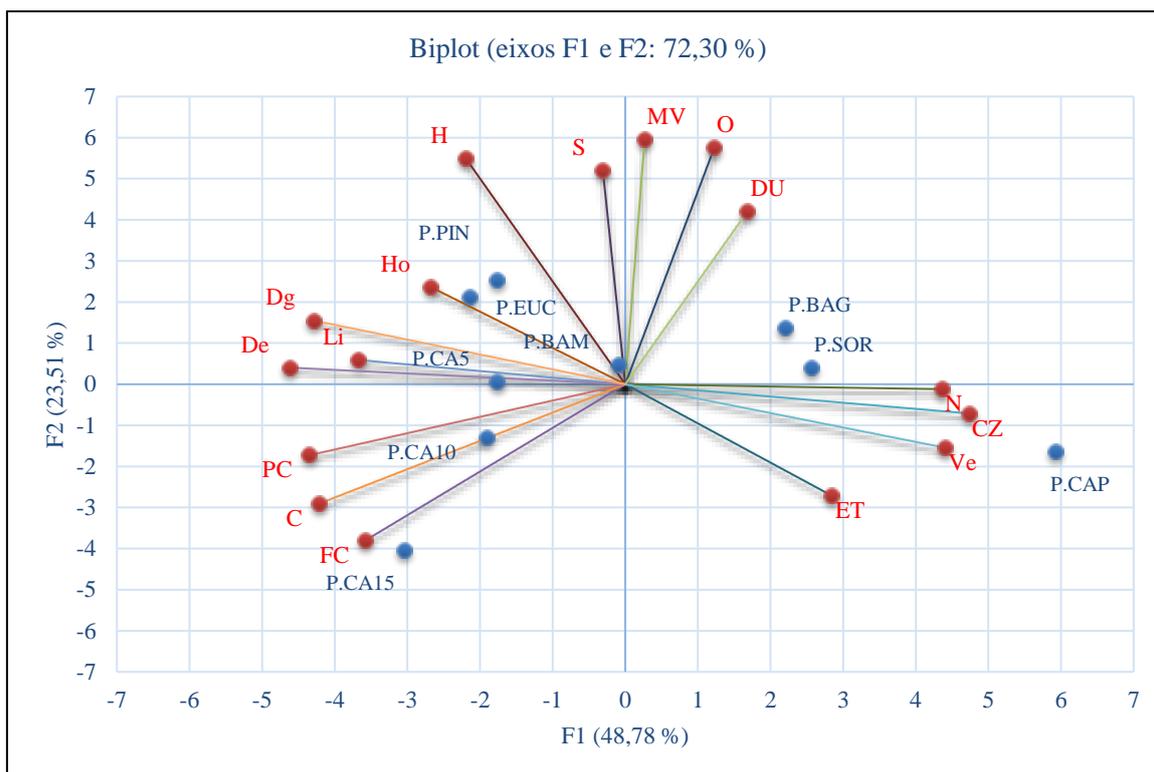
Variáveis	F1	F2	F3
MV	0,054	0,843	0,212
FC	-0,729	-0,537	-0,203
CZ	0,965	-0,101	0,069
C	-0,859	-0,411	-0,192
O	0,249	0,813	0,327
H	-0,447	0,776	-0,381
N	0,889	-0,017	-0,139
S	-0,063	0,735	-0,090
ET	0,580	-0,384	-0,367
Ho	-0,545	0,334	-0,597
Li	-0,747	0,083	0,628
PC	-0,885	-0,244	-0,258
DU	0,343	0,596	-0,617
De	-0,940	0,057	0,010
Ve	0,898	-0,219	-0,072
Dg	-0,873	0,219	0,127

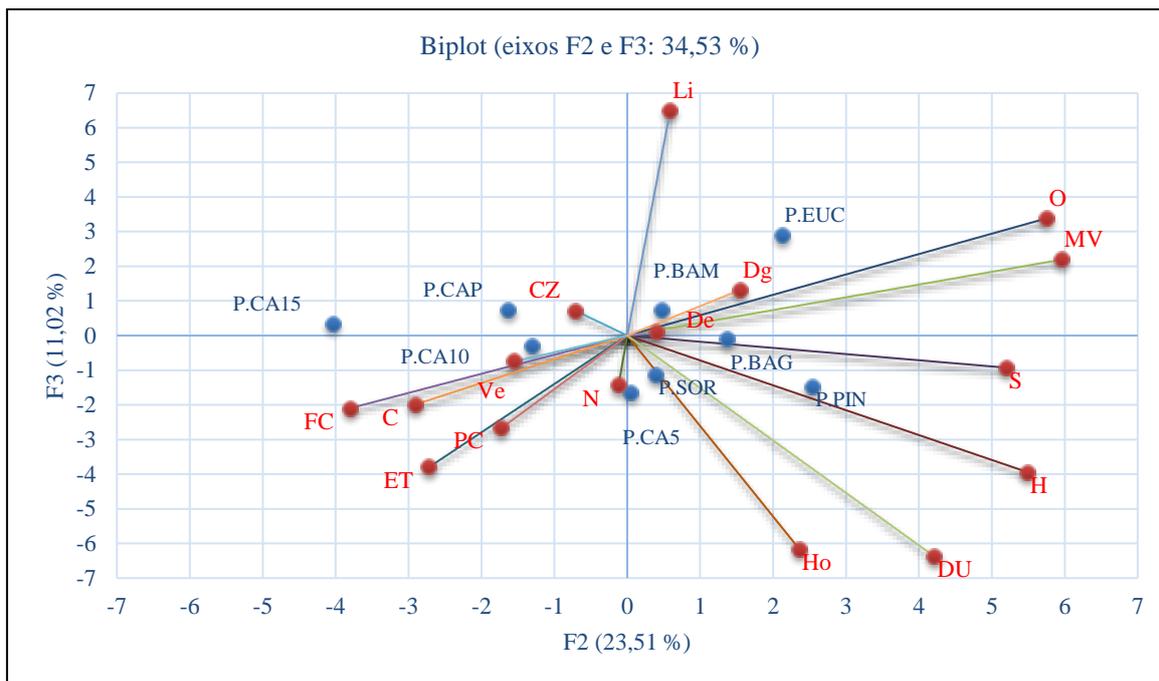
Contribuições das variáveis (%):

Variáveis	F1	F2	F3
MV	0,038	18,878	2,554
FC	6,804	7,673	2,336
CZ	11,939	0,269	0,273
C	9,447	4,488	2,101
O	0,797	17,566	6,078
H	2,558	16,011	8,255
N	10,117	0,008	1,100
S	0,051	14,378	0,456
ET	4,317	3,926	7,651
Ho	3,803	2,962	20,204
Li	7,150	0,184	22,357
PC	10,038	1,584	3,785
DU	1,512	9,439	21,626
De	11,333	0,086	0,005
Ve	10,338	1,273	0,298
Dg	9,761	1,273	0,921

Coordenadas dos fatores:

<i>Pellets</i>	F1	F2	F3
P.PIN	-1,760	2,540	-1,479
P.EUC	-2,140	2,126	2,896
P.BAG	2,205	1,375	-0,101
P.BAM	-0,089	0,473	0,737
P.SOR	2,568	0,394	-1,139
P.CAP	5,926	-1,627	0,724
P.CA5	-1,762	0,052	-1,646
P.CA10	-1,906	-1,295	-0,314
P.CA15	-3,042	-4,037	0,323





Contribuições das observações (%):

<i>Pellets</i>	F1	F2	F3
P.PIN	4,409	19,047	13,798
P.EUC	6,519	13,349	52,870
P.BAG	6,922	5,580	0,065
P.BAM	0,011	0,660	3,420
P.SOR	9,389	0,458	8,177
P.CAP	49,985	7,815	3,306
P.CA5	4,419	0,008	17,088
P.CA10	5,172	4,952	0,620
P.CA15	13,173	48,130	0,657

Cossenos quadrados das observações:

<i>Pellets</i>	F1	F2	F3
P.PIN	0,242	0,504	0,171
P.EUC	0,251	0,248	0,460
P.BAG	0,341	0,132	0,001
P.BAM	0,001	0,031	0,076
P.SOR	0,591	0,014	0,116
P.CAP	0,893	0,067	0,013
P.CA5	0,502	0,000	0,438
P.CA10	0,438	0,202	0,012
P.CA15	0,348	0,613	0,004

Valores em negrito correspondem para cada observação ao fator para o qual o cosseno quadrado é o maior