

Propriedades termoquímicas de briquetes produzidos com finos de carvão vegetal e resíduos de *Pinus* sppThermochemical properties of briquettes produced from charcoal fine and waste of *Pinus* spp woodAndré Tarcizo de Oliveira Vieira¹, Alexandre Miguel do Nascimento², Azarias Machado de Andrade² e Ananias Francisco Dias Júnior³**Resumo**

O objetivo deste estudo foi avaliar as propriedades termoquímicas de briquetes produzidos com finos de carvão vegetal consorciado com serragem e maravalha de *Pinus* spp. Os finos foram classificados em duas granulometrias (<5 mm>), misturada com amido de milho gelatinizado a 8% como aglutinante e com resíduos de *Pinus* nas proporções de 5, 10, 15 e 20%. As composições foram compactadas sob pressão de 5,5 MPa em uma briquetadeira de pistão. Para avaliação dos briquetes, foram realizadas a análise imediata, determinação da composição elementar e poder calorífico superior para a determinação das propriedades termoquímicas. Observou-se que aumentos das proporções de resíduos de *Pinus* spp na composição dos briquetes foram acompanhados pela elevação dos teores de matérias voláteis. Os teores de cinzas dos briquetes não foram afetados pelo tipo de resíduo (serragem ou maravalha). Os briquetes com os maiores teores de carbono fixo e poder calorífico superior foram produzidos com as duas menores proporções de resíduos de *Pinus* spp (5% e 10%) e com finos de carvão vegetal com granulometria média acima de 5 mm. É tecnicamente viável a utilização de finos de carvão vegetal com serragem ou maravalha de *Pinus* spp para a produção de briquetes com boas propriedades termoquímicas.

Palavras-chave: briquetagem; bioenergia; aproveitamento de resíduos florestais.

Abstract

The objective of this study was to evaluate the thermochemical properties of briquettes produced from charcoal fines mixed with sawdust and wood shavings of *Pinus* spp. The obtained charcoal fines were classified in two granulometries (<5 mm>), mixed with 8% gelatinized maize starch used as binder and with *Pinus* wastes in the proportions of 5, 10, 15 and 20%. The compositions were densified under pressure of 5.5 MPa in a piston compactor. The immediate analysis, determination of the elemental composition and high calorific value for the determination of the thermochemical properties. It was observed that increases in the proportions of *Pinus* spp residues in the briquettes composition were accompanied by increases in volatile matter contents. The ash contents of the briquettes were not affected by the type of residue (sawdust or shavings). Briquettes with the highest fixed carbon content and higher calorific value were produced with the two lowest proportions of residues of *Pinus* spp (5% and 10%) and charcoal with average particle size above 5 mm. It is possible to use charcoal fines with sawdust or *Pinus* spp, for the production of briquettes with good thermochemical properties.

Keywords: briquetting; bioenergy; use of forest residues.

INTRODUÇÃO

No decorrer da história da humanidade o uso da biomassa tem sido considerado sob a influência de dois fatores principais: a densidade demográfica e a disponibilidade de recursos. Uma vez que a produção fotossintética anual de biomassa é cerca de oito vezes maior que a energia total usada no mundo e que ela pode ser produzida e usada de forma ambientalmente sustentável, é de supor

¹Coordenador de Gestão de Resíduos. CSN – companhia Siderúrgica Nacional. Av. Brig. Faria Lima, 3400 - 04538-132 – São Paulo, SP, Brasil. E-mail: andretarcizo@yahoo.com.br.

²Professor Titular do Departamento de Produtos Florestais. UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro / Instituto de Florestas. Br 465 KM 07 - 23851-970 - Seropédica, RJ, Brasil. E-mail: alexnnasci@gmail.com; azariasmachado@bol.com.br.

³Professor Adjunto do Departamento de Ciências Florestais e da Madeira. UFES - Universidade Federal do Espírito Santo / CCAE - Centro de Ciências Agrárias e de Engenharias. Av. Governador Lindemberg, 316 - 29550000 - Jerônimo Monteiro, ES, Brasi. E-mail: ananiasjr@usp.br.

que esta fonte potencial energética deva ser levada em consideração em qualquer discussão sobre o fornecimento de energia nos dias atuais e futuros (BROWN, 2004; MESA et al., 2003).

A partir da década de 1970 foram iniciados esforços, não só para desenvolver tecnologias de produção de energia a partir da biomassa, como também para a obtenção de outros subprodutos da indústria química e, que até hoje são produzidos basicamente a partir do petróleo (FERREIRA, 2000). A produção de carvão vegetal é praticada pelo homem há muitos séculos (BRITO, 1990; CHIDUMAYO; GUMBO, 2013; WARNES, 2008). Normalmente, busca-se o fornecimento de matérias primas para a indústria química, produção de carvão para gasogênios, síntese de combustíveis, etc. Entretanto, tais estudos foram praticamente abandonados após o término da Segunda Grande Guerra, e a economia mundial, mais uma vez, voltou-se para o petróleo.

A crise energética brasileira, iniciada a partir do apagão de 2001, além do movimento mundial em defesa do ambiente e contra o efeito estufa, aquecimento global, desmatamento de áreas nativas, comprometimento da biodiversidade e o aumento da poluição, resultou-se na necessidade do desenvolvimento de fontes renováveis de energia, que resultasse de um processo limpo e sustentável (BRITO, 2013; DIAS JÚNIOR et al., 2017). A biomassa, em geral, é considerada fonte renovável e limpa, capaz de fornecer diversos produtos energéticos, desde os tradicionais, como lenha e carvão vegetal, até alguns mais recentes que podem substituir satisfatoriamente alguns derivados do petróleo (BRITO, 2013; DUBUCQ; ACKERMANN, 2017). A conversão energética da biomassa pode ser realizada por processos físicos, que resultam em briquetes e pellets, aparas e óleo vegetal; biológicos, que resultam em etanol e biogás; e, termoquímicos, resultando em calor, gases e elevadas temperaturas, através da queima direta (combustão), gaseificação, pirólise e liquefação (DEMIRBAS, 2004; GOLDEMBERG, 2009).

Os estudos acerca da produção de briquetes a partir da mistura de finos de carvão vegetal e resíduos de serrarias levantam perspectivas para o aproveitamento simultâneo destes dois resíduos oriundos da indústria madeireira. Também podem disponibilizar a oferta de um combustível alternativo que, dependendo das condições de produção, pode apresentar boas propriedades energéticas (MARTINS et al., 2016; SANTIAGO; ANDRADE, 2005). Através do processo de briquetagem dos finos de carvão, que envolve a classificação granulométrica de resíduos, mistura proporcional de aglutinante, compactação e secagem, consegue-se produzir um combustível mais homogêneo, de maior densidade, granulometria uniforme e maior resistência mecânica. A baixa geração de finos associada às boas características energéticas desse combustível sólido compactado facilita o seu manuseio, estocagem e utilização, além de permitir o seu transporte a maiores distâncias (DIAS JÚNIOR et al., 2016; KALIYAN; MOREY, 2010; PAULA et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2012; QUIRINO et al., 2012; WANG et al., 2017).

O potencial da briquetagem para aplicação nas indústrias de base florestal também é muito elevado. Geralmente, as empresas deste setor apresentam um baixo rendimento e geram grandes quantidades de resíduos durante o processamento da madeira, principalmente, as indústrias de transformação primária. Os resíduos gerados na forma de costaneiras, aparas, cascas, serragem, cepilhos e maravalhas podem representar 51% do volume original das toras (BRASIL, 2009; BOA-SIAKO; ACHEAMPONG, 2016). O armazenamento inadequado destes resíduos, sem uma destinação apropriada, gera graves problemas ambientais como o assoreamento de rios e fontes hídricas, além da poluição do ar devido à queima (BRAND, 2010; PROTÁSIO et al., 2011).

Já a atividade carvoeira, dentro do modelo em que vem sendo praticada no Brasil, dos fornos de carbonização até as usinas produtoras de ferro gusa, resulta em uma grande quantidade de finos residuais ou moinha. O carvão vegetal gera nas fases de produção, transporte, manuseio e peneiramento nas usinas siderúrgicas uma quantidade de finos que pode chegar a 25% do total produzido (COUTINHO; FERRAZ, 1988; DONATO et al., 2015; MACHADO; ANDRADE, 2004). Tendo por base este percentual e a elevada produção de carvão vegetal no país em 2017, aproximadamente 6,0 milhões de toneladas (BRASIL, 2017), pode-se estimar a geração de finos em torno de 1,54 milhões de toneladas.

Diante do contexto acima exposto, propôs-se este trabalho de pesquisa, com o objetivo de avaliar as propriedades termoquímicas de briquetes produzidos com finos de carvão vegetal, consorciados com serragem ou maravalha da madeira de *Pinus* spp.

MATERIAL E MÉTODOS

Obtenção e preparo da matéria-prima

Aproximadamente quatro toneladas de finos de carvão vegetal, geradas após carbonizações sucessivas de lenha da madeira de *Eucalyptus* sp, foram disponibilizadas pela empresa Carvalho ME Ltda, instalada no município de Barra Mansa, RJ. Os finos foram acondicionados em sacos de polipropileno de 30 kg de capacidade e transportados para a unidade de briquetagem. A carga foi classificada em uma peneira de malha quadrada de 5 mm, obtendo-se duas frações: uma acima e outra abaixo de 5 mm, considerando-se que esta é a malha de corte utilizada pela indústria siderúrgica no beneficiamento de carvão vegetal. Uma amostra bruta composta de finos foi submetida a uma sequência de quarteamentos até a composição de uma amostra representativa para a determinação da distribuição granulométrica.

Duas toneladas de resíduos da madeira de *Pinus* spp (maravalha e serragem) foram coletadas em uma empresa de desdobramento e comercialização de madeira beneficiada, localizada no município de Barra Mansa, RJ.

Composição e produção dos briquetes

Os resíduos da madeira de *Pinus* spp foram misturados aos finos de carvão vegetal e aglutinante, nas proporções de 5, 10, 15 e 20% (m/m). O aglutinante utilizado foi o amido de milho gelatinizado, na concentração de 8%. Os materiais foram homogeneizados em um misturador intensivo de 60 litros e, em seguida, compactados numa briquetadeira de extrusão por rosca sem fim, sob pressão de 5,5 MPa. O sistema de compactação era contínuo, com rotação do motor de 800 rpm capaz de produzir briquetes com 73 mm de diâmetro que eram cortadas em pedaços de 100 mm. O equipamento resultava em produtos homogêneos e com elevada densidade. Em seguida, os briquetes foram submetidos à secagem em uma estufa com circulação de ar, à temperatura de 110 °C. A Tabela 1 apresenta a composição dos briquetes avaliados.

Tabela 1. Composição dos briquetes sob as condições estabelecidas em dezesseis tratamentos.

Table 1. Composition of the briquettes under the conditions set out in sixteen treatments.

Resíduo de <i>Pinus</i> spp (%)	Granulometria dos finos de carvão vegetal			
	<5 mm		>5 mm	
	Serragem	Maravalha	Serragem	Maravalha
5	T1	T2	T9	T10
10	T3	T4	T11	T12
15	T5	T6	T13	T14
20	T7	T8	T15	T16

Em que: T = tratamento estabelecido.

Análises dos finos de carvão vegetal e dos briquetes produzidos

Os procedimentos para realização da análise imediata, pela qual se determinou os teores de materiais voláteis, teores de cinzas e teores de carbono fixo, seguiram a norma NBR 8112 (ABNT, 1984), em que os finos de carvão vegetal com granulometria abaixo de 5 mm foi subdividida em seis diferentes granulometrias: >3,18 mm, >1,00 mm, >0,420 mm, >0,210 mm, >0,150 mm e <0,150 mm. Para essas granulometrias também foram determinados os teores de enxofre total (S). Essa subdivisão tem como hipótese que menores granulometrias do carvão permitem a incorporação de outros materiais minerais, podendo afetar algumas de suas propriedades.

Em seguida, realizou-se a análise da composição elementar de uma amostra composta da cinza dos finos de carvão vegetal, com o intuito de se determinar os teores de MgO, Al₂O₃, SiO₂, CaO, Fe₂O₃ e P, por fluorescência de Raios-X. Os álcalis (K, Na e Zn) foram determinados por radiação de absorção atômica.

Para os briquetes produzidos (Tabela 1), a análise imediata foi conduzida de acordo com a mesma norma empregada para a análise nos finos (ABNT, 1984). Para a determinação do poder calorífico superior dos briquetes (PCS), utilizou-se um calorímetro modelo Parr 50 e os procedimentos descritos pela NBR 8633 (ABNT, 1986).

Análise dos dados

Foi utilizado um delineamento experimental inteiramente aleatorizado (DIA), tipo fatorial 2 x 2 x 4 (granulometrias médias dos finos de carvão vegetal, >5 mm e <5 mm x tipos de resíduos da madeira de *Pinus*, serragem e maravalha x teores dos resíduos na composição dos briquetes: 5, 10, 15 e 20%). Dessa forma, o experimento totalizou 16 tratamentos com cinco repetições cada.

Antes da aplicação da análise de variância (ANOVA), foram verificadas as normalidades das variáveis dependentes, pelo teste de Kolmogorov-Smirnov, e a homogeneidade das variâncias, pelo teste de Levene, ao nível de 95% de probabilidade. Atendido estes pressupostos, as variáveis dependentes foram submetidas à ANOVA e analisadas pelo teste F e, quando significativas, o teste de Tukey foi aplicado para verificação das diferenças significativas entre as médias dos tratamentos. Quando as variáveis não se ajustaram a uma distribuição normal, ou por terem variâncias não homogêneas, testes não paramétricos foram utilizados, a saber: Kruskal Wallis e Mann Whitney; o primeiro quando o número de tratamentos foi superior ou igual a 3 e o segundo quando o número de tratamentos comparados foi menor que 3.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise imediata dos finos de carvão vegetal (Tabela 2) demonstrou que há uma tendência à diminuição dos teores de matérias voláteis à medida que se diminui a sua faixa granulométrica.

Tabela 2. Composição química imediata e teor de enxofre dos finos de carvão vegetal.

Table 2. Immediate chemical composition and sulfur content of charcoal fines.

Granulometria	TMV (%)	TCZ (%)	TCF (%)	S (%)
>3,18 mm	30,02	5,00	64,98	0,49
>1,00 mm	27,10	5,07	67,83	0,55
>0,420 mm	28,08	5,23	66,68	0,55
>0,210 mm	23,77	4,38	71,85	0,55
>0,150 mm	22,04	4,71	73,24	0,63
<0,150 mm	23,25	4,50	72,25	0,42

Em que: TMV = Teor de materiais voláteis; TCZ = Teor de cinza; TCF = Teor de carbono fixo e S = Enxofre elementar total.

Resultado semelhante foi observado por Pereira et al. (2009), avaliando briquetes aglutinados com adesivo de silicato de sódio, constatando que a redução da granulometria do carvão resultou na diminuição do teor de matérias voláteis. É possível que tal fato esteja relacionado à diminuição da porosidade das partículas e dos espaços vazios entre os finos de carvão, em função da redução da granulometria e da maior compactação e melhor justaposição do material pulverizado (CARROTT; FREEMAN, 1991; DIAS JÚNIOR et al., 2014). A diminuição nos teores de matérias voláteis foi acompanhada por aumentos nos respectivos teores de carbono fixo, uma vez que existe uma correlação negativa entre as referidas variáveis em função da própria metodologia de análise.

No que se refere aos teores de cinza e de enxofre nos finos de carvão vegetal, não foi possível a detecção de variações consistentes, em decorrência das granulometrias avaliadas (Tabela 2). Entretanto, ambas as variáveis se apresentaram em patamares acima do intervalo normalmente observado na literatura vigente para o carvão vegetal convencional de lenha de eucalipto que, segundo alguns autores, situa-se na faixa de 0,5 a 2,0% (ANDRADE, 2005; ; BRITO et al., 1987; SANTIAGO; SANTOS et al., 2011; TRUGILHO et al., 2005). Neste estudo, os teores de cinza observados para os finos de carvão de eucalipto equipararam-se aos encontrados por Brito et al. (1987), analisando carvões de espécies de bambu, sabidamente com elevados teores de sílica, e conseqüentemente, com elevados teores de cinzas (*Bambusa vulgaris* = 5,1% e *Dendrocalamus giganteus* = 5,0%). Por outro lado, esta equiparação pode estar relacionada a uma provável contaminação por minerais.

A análise elementar das cinzas dos finos de carvão vegetal evidenciou a presença de um elevado teor de sílica na sua composição (Tabela 3). Isso pode ser relacionado ao comportamento gravitacional dos finos de carvão vegetal, de se deslocar em direção ao piso do forno de carvoejamento,

sobretudo durante a etapa de descarregamento. Dessa forma, é comum o recolhimento de contaminantes, como areia e terra, que se incorporam aos finos de carvão vegetal. Isto corrobora com a afirmação de Dias Júnior et al. (2016) de que os finos de carvão vegetal estão propensos à contaminação por materiais inorgânicos que se encontram incrustados nas cascas da lenha, que se desprendem das paredes dos fornos ou que são liberados pelo próprio piso de terra batida, das áreas internas e, ou externas dos fornos de carvoejamento.

Tabela 3. Análise elementar da cinza dos finos de carvão.

Table 3. Elemental analysis of the ashes of charcoal fines.

Composto/Elemento	Fórmula Química	Teor (%)
Óxido de Magnésio	MgO	0,03
Óxido de Alumínio	Al ₂ O ₃	1,14
Óxido de Silício	SiO ₂	2,99
Óxido de Cálcio	CaO	0,57
Óxido de Ferro III	Fe ₂ O ₃	0,47
Fósforo	P	0,03
Potássio	K	0,135
Sódio	Na	0,036
Zinco	Zn	0,002

Os resultados para os teores dos materiais inorgânicos detectados (Tabela 3), com exceção dos menores teores de SiO₂ e de Fe₂O₃, foram semelhantes aos obtidos por Oliveira e Martins (2003). Estes autores analisaram a composição média do chamado "charcok", um pó resultante da limpeza a seco dos gases que impregnam os altos-fornos siderúrgicos a base de carvão vegetal. Os resultados obtidos por eles para o resíduo "charcok" tiveram a seguinte composição elementar: MgO = 0,1%; Al₂O₃ = 2,0%; SiO₂ = 12,0%; CaO = 3,0%; Fe₂O₃ = 57,0%; e, P = 0,05%. Neste caso, os elevados teores de óxido de ferro e silicatos resultam da suspensão de partículas liberadas pelo minério de ferro e agentes termorreductores, utilizados na produção de ferro gusa.

Vital et al. (1989), analisando a composição das cinzas de carvões de *Eucalyptus grandis*, encontraram teores médios de 0,05% de P e 2,75% de Ca. Os mesmos autores encontraram teores médios de 0,046% de P e 2,60% de Ca, para carvões de árvores em regime de talhadia (brotações). Comparados aos valores médios observados nesta pesquisa, de 0,03% de P e 0,57% de CaO, os teores de P foram cerca de 60% maiores, e os de Ca em torno de 369% mais elevados. Porém, considerando-se que a pesquisa anterior envolveu correções dos solos florestais com fosfato de Araxá e calcário calcítico, tais discrepâncias são tecnicamente aceitáveis.

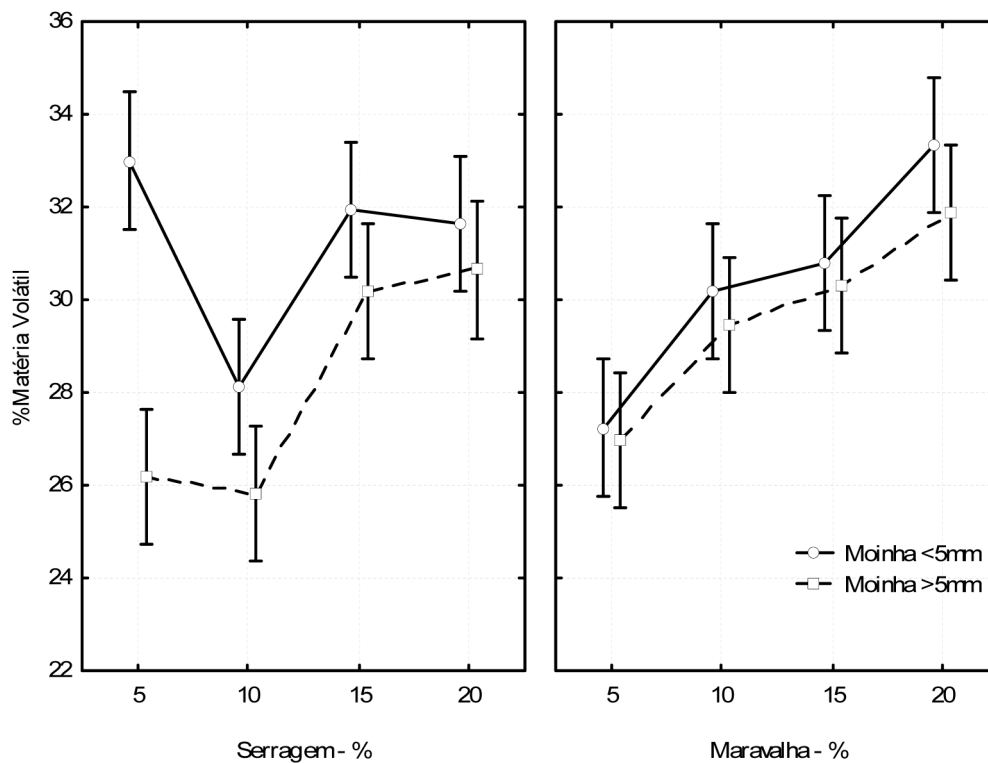
As análises simultâneas da Tabela 4 e da Figura 1 permitem a descrição das variações dos teores de matérias voláteis dos briquetes, em função da granulometria dos finos de carvão vegetal, do tipo e da proporção dos resíduos da madeira de *Pinus* spp.

Tabela 4. Teores de materiais voláteis dos briquetes produzidos.

Table 4. Volatile material contents of briquettes produced.

Resíduo de <i>Pinus</i> (%)	Teor de matérias voláteis (%)				Média
	Granulometria dos finos de carvão				
	<5 mm		>5 mm		
	Serragem	Maravalha	Serragem	Maravalha	
5	33,01 ^{aA}	27,20 ^{bB}	26,21 ^{bB}	26,91 ^{bB}	28,41 ^b
10	28,10 ^{bAB}	30,10 ^{aA}	25,82 ^{bB}	29,54 ^{bAB}	28,42 ^b
15	31,92 ^{aA}	30,83 ^{aA}	30,23 ^{aA}	30,34 ^{bA}	30,81 ^a
20	31,61 ^{aA}	33,43 ^{aA}	30,62 ^{aA}	31,92 ^{aA}	31,91 ^a
Média	31,20 ^A	30,40 ^{AB}	28,20 ^C	29,70 ^B	
Média	30,8 ^A		28,9 ^B		

Em que: Letras minúsculas e maiúsculas distintas indicam diferenças significativas entre as médias, respectivamente, na mesma coluna ou linha, pelo teste de Tukey a 95% de probabilidade.



Comparação múltipla pelo teste de Tukey ao nível de 95% de probabilidade, delimitado pelas barras verticais.

Figura 1. Comparação entre os teores médios de matérias voláteis em função dos teores e tipos de resíduos da madeira *Pinus* spp e da granulometria média.

Figure 1. Comparison between the average contents of volatile matter according to the contents and types of residues of the *Pinus* spp wood and medium granulometry.

Os teores de materiais voláteis dos briquetes foram maiores, tanto para a serragem como para a maravalha, para os materiais com granulometria abaixo de 5 mm (significativamente maior, para a serragem e para a maravalha). Dessa forma, a granulometria influenciou, de forma significativa, o teor de matérias voláteis dos briquetes produzidos. O tipo de resíduo da madeira de *Pinus* spp, de forma isolada, não demonstrou influência sobre o teor de matérias voláteis dos briquetes.

Constatou-se uma sensível elevação dos teores de matérias voláteis, à medida que se aumentou a proporção dos resíduos de *Pinus* spp na composição dos briquetes (exceto para serragem <5 mm). De forma semelhante, Dias Júnior et al. (2016; 2014), observaram aumentos significativos nos teores de matérias voláteis de briquetes produzidos com finos de carvão vegetal consorciados com resíduos de bambu, à medida em que se aumentava o teor do segundo material na composição dos produtos compactados. Após compactados, os briquetes que apresentaram os maiores valores médios de teores de materiais voláteis foram produzidos com finos de carvão vegetal de menor granulometria (<5 mm) e, com a maior proporção de resíduo da madeira de *Pinus* spp (20%).

Observou-se que o tipo de resíduo da madeira de *Pinus* spp (serragem ou maravalha) não teve influência significativa sobre os teores de cinzas dos briquetes (Tabela 5). Entretanto, ainda de acordo com os resultados, a utilização dos finos de carvão vegetal com granulometria abaixo de 5 mm resultou em aumentos significativos nos referidos teores de cinzas.

Tabela 5. Teste de Mann Whitney para o teor de cinzas dos briquetes produzidos.

Table 5. Mann Whitney test for ash content of briquettes produced.

Teor de cinzas (%)	
Resíduo de <i>Pinus</i> spp	Somatório do rank
Serragem	1699 ^a
Maravalha	1572 ^a
Granulometria dos finos de carvão	Somatório do rank
<5 mm	2420 ^a
>5 mm	820 ^b

Valores do somatório do ranking seguidos por letras minúsculas diferentes indicam diferenças significativas.

A análise da Tabela 6 permite ponderações acerca das influências da granulometria dos finos de carvão vegetal, do tipo e da proporção dos resíduos da madeira de *Pinus* spp sobre os teores de carbono fixo dos briquetes.

Tabela 6. Teores de carbono fixo dos briquetes dos produzidos.

Table 6. Fixed carbon content of briquettes produced.

Teor de carbono fixo (%)			
Granulometria dos finos de carvão vegetal			
Resíduo de <i>Pinus</i> (%)	<5 mm	>5 mm	Média
5	63,31 ^{aA}	68,55 ^{aB}	65,92 ^a
10	65,04 ^{aA}	67,03 ^{abA}	66,00 ^a
15	62,51 ^{abA}	65,31 ^{bA}	63,91 ^b
20	61,72 ^{baA}	64,45 ^{baA}	63,12 ^b
Média	63,12 ^B	66,31 ^A	
Tipo do resíduo da madeira de <i>Pinus</i> spp			
Resíduo de <i>Pinus</i> (%)	Serragem	Maravalha	Média
5	64,92 ^{aA}	66,92 ^{aA}	65,93 ^a
10	66,51 ^{aA}	65,61 ^{abA}	66,03 ^a
15	63,24 ^{baA}	64,61 ^{abcA}	63,95 ^b
20	63,85 ^{abA}	62,30 ^{caA}	63,12 ^b
Média	64,8 ^A	64,6 ^A	
Tipo do resíduo da madeira de <i>Pinus</i> spp			
Granulometria	Serragem	Maravalha	Média
<5 mm	62,21 ^{baA}	64,01 ^{aA}	63,12 ^b
>5 mm	67,03 ^{aA}	65,72 ^{aaA}	66,32 ^a
Média	64,61 ^A	64,83 ^A	

Letras minúsculas e maiúsculas distintas indicam diferenças significativas entre as médias, respectivamente, na mesma coluna e linha, pelo teste de Tukey, a 95% de probabilidade.

É possível perceber a ocorrência do aumento do teor de carbono fixo dos briquetes quando se usa finos de carvão vegetal de maior granulometria (>5 mm). A utilização de finos com granulometria inferior a 5 mm provocou aumentos significativos nos teores de cinzas dos briquetes, o que resultou em decréscimos nos teores de carbono fixo dos mesmos. Vale ressaltar que o teste de Mann Whitney coaduna com os valores dos teores de cinzas e suas implicações (diminuição) no teor de carbono fixo dos briquetes. Porém, neste trabalho, o que pode ter resultado na elevação dos teores de carbono fixo foram os menores teores de materiais voláteis. A maior influência dos teores de materiais voláteis está vinculada aos elevados valores envolvidos e em uma relação negativa entre esta variável e o teor de carbono fixo (BHUPENDRA et al., 1973; DEMIRBAS, 2004).

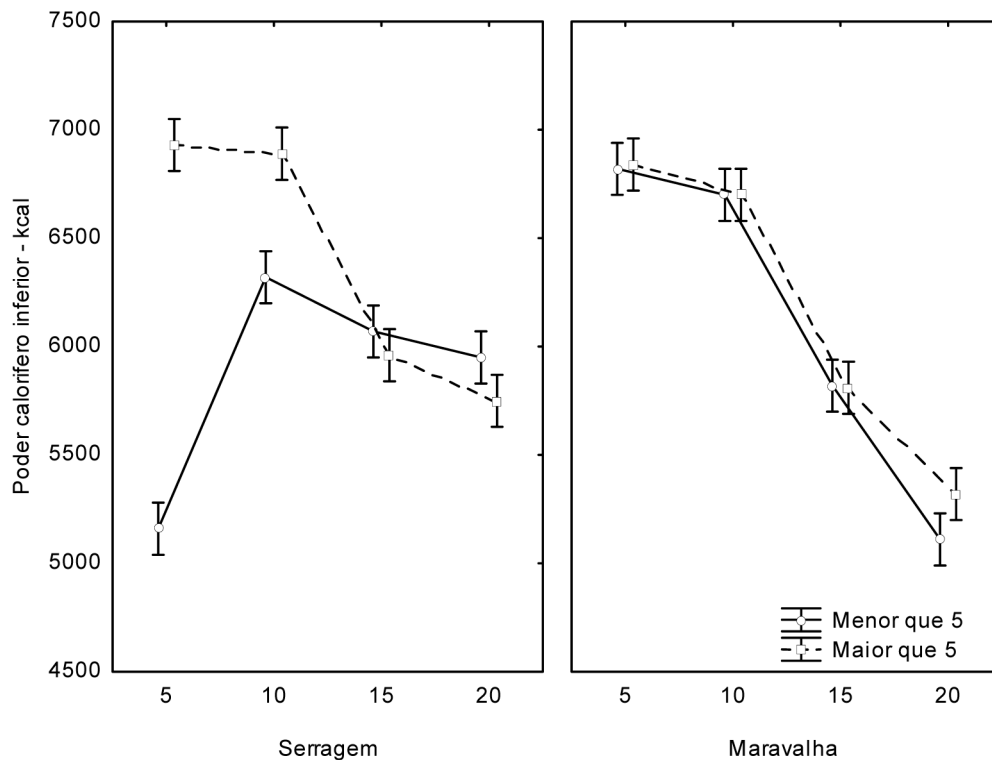
De acordo com AFNOR (2005), Dias Júnior et al. (2015), Rosa et al. (2012) e São Paulo (2015) o carvão vegetal ou briquetes para o consumo doméstico ("churrasco"), deve possuir, em média, valores iguais ou superiores a 75% para o teor de carbono fixo. No presente estudo, os teores médios de carbono fixo dos briquetes se apresentaram abaixo do referido teor ideal, variando entre os tratamentos, de acordo com as respectivas combinações, de 61,7% a 68,5%. As análises simultâneas da Tabela 7 e da Figura 2 permitem a interpretação das variações do poder calorífico dos briquetes produzidos.

Tabela 7. Poder calorífico superior dos briquetes produzidos.

Table 7. Higher calorific value of produced briquettes.

Poder calorífico superior (kcal kg ⁻¹)					
Resíduo de <i>Pinus</i> (%)	Granulometria média dos finos de carvão vegetal				Média
	<5 mm		>5 mm		
	Serragem	Maravalha	Serragem	Maravalha	
5	5.160 ^{bC}	6.820 ^{aA}	6.930 ^{aA}	6.840 ^{aA}	6.438 ^b
10	6.320 ^{ba}	6.700 ^{aA}	6.890 ^{aA}	6.700 ^{aA}	6.653 ^a
15	6.070 ^{aAB}	5.820 ^{aB}	5.960 ^{aB}	5.810 ^{aB}	5.915 ^c
20	5.950 ^{aB}	5.110 ^{bc}	5.750 ^{aB}	5.320 ^{bc}	5.533 ^d
Média	5.875 ^C	6.113 ^B	6.383 ^A	6.168 ^B	
Média geral	5.994 ^B		6.275 ^A		

Letras minúsculas e maiúsculas distintas indicam diferenças significativas entre as médias, respectivamente, na mesma coluna e linha, pelo teste de Tukey, a 95% de probabilidade.



Comparação múltipla pelo teste de Tukey ao nível de 95% de probabilidade, delimitado pelas barras verticais.

Figura 2. Comparação entre os valores médios dos poderes caloríficos superiores dos briquetes, em função da granulometria dos finos de carvão vegetal e do tipo e da proporção de resíduos da madeira de *Pinus* spp.

Figure 2. Comparison between the average values of the higher calorific powers of the briquettes, according to the granulometry of the charcoal fines and the type and proportion of residues of the *Pinus* spp wood.

Ao se considerar a fração de maior granulometria dos finos de carvão vegetal (>5 mm), percebe-se que os aumentos nos teores de carbono fixo dos briquetes foram acompanhados por aumentos no poder calorífico superior dos mesmos (Tabela 7). Entretanto, a literatura aponta que, até certo ponto, quanto maior for o teor de carbono fixo, maior será o poder calorífico (ANDRADE et al., 2004; DEMIRBAS, 2004; ; DIAS JÚNIOR, 2016; NURMESNIEMI et al., 2005; KALIYAN; MOREY, 2010; PROTÁSIO et al., 2012).

Com exceção da condição em que a proporção de 5% de serragem é incorporada aos finos de carvão vegetal com granulometria abaixo de 5 mm, à medida que se aumentou a proporção de resíduos de *Pinus* spp na composição dos briquetes, ocorreu o decréscimo do poder calorífico superior, evidenciando-se a influência das proporções de resíduos sobre o poder calorífico (Tabela 7). É válido mencionar que os teores de carbono fixo dos briquetes diminuíram à medida que se elevou a proporção de resíduos de *Pinus* spp na composição dos mesmos. Portanto, tal fato pode ter provocado a diminuição do poder calorífico dos briquetes ora analisados, quando as proporções de resíduos foram aumentadas.

Com respeito à avaliação dos valores médios dos poderes caloríficos superiores dos briquetes, observados neste trabalho, pode-se afirmar que são satisfatórios e compatíveis com várias aplicações energéticas. Kaliyan e Morey (2010) e Dias Júnior et al. (2015), avaliando briquetes de resíduos agroflorestais diversos, encontraram poderes caloríficos superiores que variaram de 5.000 kcal kg⁻¹ a 6.800 kcal kg⁻¹, valores próximos aos observados nesta pesquisa. Os autores recomendaram os briquetes produzidos para a queima direta em fornalhas de caldeiras e de alambiques, fogões, olarias, cerâmicas, secadores de grãos, entre outros usos que exijam a formação de labaredas (chamas). Para os briquetes com os maiores teores de finos de carvão vegetal na composição, os autores mencionaram a possibilidade da queima em churrasqueiras, forjas, fornos de pizzarias e padarias, entre outras atribuições que exijam a manutenção de um braseiro mais constante e homogêneo, sem a presença de chamas (labaredas), mas alertando quanto à composição dos gases emitidos pela combustão dos materiais combustíveis.

CONCLUSÕES

O aumento da proporção de resíduos da madeira de *Pinus* spp (serragem ou maravalha) na composição dos briquetes é acompanhado por aumentos significativos nos teores de materiais voláteis. O uso de finos de carvão vegetal com granulometria média abaixo de 5 mm também provoca a elevação nos teores de materiais voláteis dos briquetes.

Os teores de cinzas dos briquetes não são afetados pelo tipo de resíduo de *Pinus* spp. Entretanto, o uso de finos de carvão vegetal com granulometria média abaixo de 5 mm ocasiona aumentos nos teores de cinzas dos briquetes.

Os briquetes com maiores teores de carbono fixo e poder calorífico são produzidos com as duas menores proporções de resíduos da madeira de *Pinus* spp (5% e 10%) e finos de carvão vegetal com granulometria média acima de 5 mm.

Conclui-se, portanto, que é tecnicamente viável a utilização de finos de carvão vegetal, consorciados com serragem ou maravalha de *Pinus* spp, para a produção de briquetes com boas propriedades termoquímicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFNOR - ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION. NF EM 1860-2: appareils, combustibles solides et allume: barbecue pour la cuisson au barbecue. Saint Denis, 2005. 29 p.

ANDRADE, A. M.; PASSOS, P. R. A.; MARQUES, L. G. C.; OLIVEIRA, L. B.; VIDAURRE, G. B.; ROCHA, J. D. S. Pirólise de resíduos do coco-da-baía (*Cocos nucifera* Linn) e análise do carvão vegetal. Revista Árvore, Viçosa, v. 28, n. 5, p. 707-714, 2004.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 8633: Determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1985. 9 p.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8112: Carvão vegetal – análise imediata. Rio de Janeiro, 1984. 6 p.

BHUPENDRA, K.; NRIPENDRA, N.; CHATTERJEE, N. Mechanism of coal pyrolysis in relation to industrial practice. Fuel, v. 52, n. 1, p. 11-19, 1973.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Balanco Energético Nacional – BEN**. Rio de Janeiro: EPE, 2017. 296 p. Disponível em: < https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2017.pdf >. Acessado em: 22 fev. 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Levantamento sobre a geração de resíduos provenientes da atividade madeireira e proposição de diretrizes para políticas, normas e condutas técnicas para promover o seu uso adequado**. 2009. 35 p. Disponível em: < http://www.mma.gov.br/estruturas/164/_publicacao/164_publicacao10012011032535.pd >. Acesso em 10 abr. 2108.

BOASIAKO, C. A.; ACHEAMPONG, B. B. Strength properties and calorific values of sawdust-briquettes as wood residue energy generation source from tropical hardwoods of different densities. **Biomass and Bioenergy**, v. 85, p.144-152, 2016.

BRAND, M. A. **Energia de biomassa florestal**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.114 p.

BRITO, J. O. Madeira e energia. In: SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. **Bioenergia e biorrefinaria: cana-de-açúcar e espécies florestais**. Viçosa: Editora UFV, 2013. 551 p.

BRITO, J. O. Princípios de produção e utilização de carvão vegetal de madeira. **Documentos florestais IPEF**, Piracicaba, n. 9, 1990. 19 p.

- BRITO, J. O.; TOMAZELLO FILHO, M.; SALGADO, A. L. B. Produção e caracterização do carvão vegetal de espécies e variedades de bambu. **IPEF**, Piracicaba, n. 36, p.13-17, 1987.
- BROWN, M. T. A picture is worth a thousand words: energy systems language and simulation. **Ecological Modelling**, n. 178, p. 83-100, 2004.
- CARROTT, P. J. M.; FREEMAN, J. J. Evolution of micropore structure of activated charcoal cloth. **Carbon**. v. 29, n. 4-5, p. 499-506, 1991.
- CHIDUMAYO, E. N.; GUMBO, D. J. The environmental impacts of charcoal production in tropical ecosystems of the world: A synthesis. **Energy for Sustainable Development**, v. 17, n. 2, p. 86-94, 2013.
- COUTINHO, A. R.; FERRAZ, E. S. B. Determinação da friabilidade do carvão vegetal em função do diâmetro das árvores e temperatura de carbonização. **IPEF**, Piracicaba, n. 38, p. 33-37, 1988.
- DEMIRBAS, A. Relationships between carbonization temperature and pyrolysis products from biomass. **Energy Exploration & Exploitation**, v. 22, n. 6, p. 411-420, 2004.
- DIAS JÚNIOR, A. F.; LANA, A. Q.; BERNARDES, F. F.; BRITO, J. O. Madeira, energia e geração de termoeletricidade. **Energia na Agricultura**, Botucatu, v. 33, n. 2, p. 157-163, 2017.
- DIAS JÚNIOR, A. F.; ANDRADE, A. M. de; CARVALHO, A. M.; BENICIO, E. L.; BRITO, J. O. Produção de briquetes de moinha de carvão vegetal e resíduos lignocelulósicos visando uso bioenergético. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 44, n.110, p. 453-462, 2016.
- DIAS JÚNIOR, A. F.; ANDRADE, C. R.; BRITO, J. O.; MILAN, M. Desdobramento da função de qualidade (QFD) na avaliação da qualidade do carvão vegetal utilizado para cocção de alimentos. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 22, n. 2, p. 262-270, 2015
- DIAS JÚNIOR, A. F.; ANDRADE, A. M.; COSTA JÚNIOR, D. S. Caracterização de briquetes produzidos com resíduos agroflorestais. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 34, n. 79, p. 225-234, 2014.
- DONATO, D. B.; SILVA, S. M. S.; MAGALHÃES, M. A.; ARAÚJO JÚNIOR, C. A.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R. Propriedades de briquetes obtidos de finos de carvão vegetal. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 6, n. 2, p. 107-111, 2015.
- DUBUCQ, P.; ACKERMANN, G. Optimal Use of Energy Storage Potentials in a Renewable Energy System with District Heating. **Energy Procedia**, v. 135, p. 158-171, 2017.
- FERREIRA, O. C. Emissão de Gases de Efeito Estufa na produção e no uso do carvão vegetal na siderurgia. **Revista Economia & Energia**, n. 20, p.19, 2000.
- GOLDEMBERG, J. Biomassa e Energia. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 582-587, 2009.
- KALIYAN, N.; R. MOREY, V. Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 3, p.1082-1090, 2010.
- MACHADO, F. S.; ANDRADE, A. M. Propriedades termoquímicas dos finos de carvão vegetal e de carvão mineral, para a injeção nas ventaneiras de altos-fornos siderúrgicos. **Biomassa & Energia**, v. 1, n. 4, p. 353-363, 2004.
- MARTINS, M. P.; BENICIO, E. L.; DIAS JÚNIOR, A. F.; ALMEIDA, R. B.; CARVALHO, A. M.; YAMAJI, F. M. Produção e avaliação de briquetes de finos de carvão vegetal compactados com resíduo celulósico proveniente da indústria de papel e celulose. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 40, n. 1, p. 173-180, 2016.
- MESA, J. M., ROCHA, J. D.; OLIVARES, E.; BARBOZA, L. A.; BROSSARD, L. E.; BROSSARD JÚNIOR, L. E. Pirólise rápida em leito fluidizado: uma opção para transformar biomassa em energia limpa. **Revista Analytica**, São Paulo, n. 4, p. 32-36, 2003.

NURMESNIEMI, H.; POYKIO, R.; PERAMAKI, P.; KUOKKANEN, T. The use of a sequential leaching procedure for heavy metal fractionation in green liquor dregs from a causticizing process at a pulp mill. *Chemosphere*, v. 61, n. 10, p. 1475-1484, 2005.

OLIVEIRA, M. R. C.; MARTINS, J. Caracterização e classificação do resíduo sólido "Pó do Balão", gerado na indústria siderúrgica não integrada a carvão vegetal: estudo de um caso na região de Sete Lagoas, MG. *Química Nova*, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 5-9, 2003.

PAULA, L. E. R.; TRUGILHO, P. F.; REZENDE, R. N.; ASSIS, C. O.; BALIZA, A. L. R. Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos. *Pesquisa Florestal Brasileira*, Colombo, v. 31, n. 61, p. 103-112, 2011.

PEREIRA, F. A.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; DELLA LUCIA, R. M.; PATRÍCIO JÚNIOR, W.; BIANCHE, J. J. Propriedades físico-químicas de briquetes aglutinados com adesivo de silicato de sódio. *Floresta e Ambiente*, Seropédica, v.16, n.1, p. 23-29, 2009.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; MENDES, R. F.; RIBEIRO, M. X.; TRUGILHO, P. F.; LEITE, E. R. S. Torrefação e carbonização de briquetes de resíduos do processamento dos grãos de café. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v.16, n.11, p.1252-1258, 2012.

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

QUIRINO, W. F.; PINHA, I. V. O.; MOREIRA, A. C. O.; SOUZA, F.; TOMAZELLO FILHO, M. Densitometria de raios-X na análise da qualidade de briquetes de resíduos de madeira. *Scientia Forestalis*, Piracicaba, v. 40, n. 96, p. 525-36, 2012.

ROSA, R. A.; ARANTES, M. D. C.; PAES, J. B.; ANDRADE, W. S. D. P.; MOULIN, J. C. Qualidade do carvão vegetal para uso doméstico. *Journal of Biotechnology and Biodiversity*, v. 3, n. 2, p. 41-48, 2012.

SANTIAGO, A. R.; ANDRADE, A. M. Carbonização de resíduos do processamento mecânico da madeira de eucalipto. *Ciência Florestal*, Santa Maria, v. 15, n. 1, p. 1-7, 2005.

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

SÃO PAULO (ESTADO). Secretaria de Agricultura e Abastecimento. Resolução nº 40 SAA, de 14 de dezembro de 2015. *Diário Oficial do Poder Executivo*, São Paulo, dezembro de 2015.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, J. R. M.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M.; MENDES, L. R. B. Rendimentos e características do carvão vegetal em função da posição radial de amostragem em clones de *Eucalyptus*. *Cerne*, Lavras, v. 11, n. 2, p. 178-186, 2005.

VITAL, B. R.; ANDRADE, A. M.; VALENTE, O. F.; CAMPOS, J. C. C. Influência da casca no rendimento e na qualidade do carvão vegetal de *Eucalyptus grandis*. *IPEF*, Piracicaba, n. 41, p. 44-49, 1989.

WANG, Q.; HAN, K.; GAO, J.; LI, H.; LU, C. The pyrolysis of biomass briquettes: Effect of pyrolysis temperature and phosphorus additives on the quality and combustion of bio-char briquettes. *Fuel*, v. 199, p. 488-496, 2017.

WARNES, A. *Savage barbecue: race, culture and the invention of America's first food*. Geórgia: British Library, 2008. 201p.

Recebido em 01/09/2017

Aceito em 21/03/2018

