



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS
MESTRADO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS**

THAYANE DUARTE COSTA

**Qualidade bioenergética do resíduo de açaí sob diferentes
condições de estocagem e tempo**

BELÉM

2022

THAYANE DUARTE COSTA

Qualidade bioenergética do resíduo de açaí sob diferentes condições de estocagem e tempo

Dissertação apresentada à Universidade Federal Rural da Amazônia, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Ciências Florestais para obtenção do título de Mestre.

Área de concentração: Ciências Florestais

Linha de Pesquisa: Tecnologias dos Recursos Florestais

Orientadora: Profa. Dra. Lina Bufalino

Coorientador: Prof. Dr. Thiago de Paula Protásio

BELÉM

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Bibliotecas da Universidade Federal Rural da Amazônia
Gerada automaticamente mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C837q Costa, Thayane Duarte
Qualidade bioenergética do resíduo de açaí sob diferentes condições de estocagem e tempo / Thayane Duarte Costa. - 2022.
52 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Programa de PÓS-GRADUAÇÃO em Ciências Florestais (PPGCF), Campus Universitário de Belém, Universidade Federal Rural Da Amazônia, Belém, 2022.
Orientador: Profa. Dra. Lina Bufalino
Coorientador: Prof. Dr. Thiago de Paula Protásio.

1. Poder calorífico Superior. 2. Biocombustível. 3. Degradação térmica. I. Bufalino, Lina , *orient.* II. Título

CDD 634.6098115

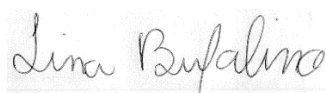
THAYANE DUARTE COSTA

Qualidade bioenergética do resíduo de açaí sob diferentes condições de estocagem e tempo

Dissertação apresentada à Universidade Federal Rural da Amazônia, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Ciências Florestais para obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 31 de janeiro de 2022.

BANCA EXAMINADORA



Dra. Lina Bufalino - Orientadora
Universidade Federal Rural da Amazônia - UFRA



Dr. Thiago Paula Protásio – Coorientador
Universidade Federal Rural da Amazônia – UFRA



Dr. Gustavo Schwartz - 1º Examinador
Embrapa Amazônia Oriental



Dr. Alaán Ubaiara Brito - 2º Examinador
Universidade Federal do Amapá – UNIFAP



Dra. Vania Aparecida De Sá - 3º Examinador
Universidade Federal de Alagoas - UFAL

AGRADECIMENTOS

A Deus, que até aqui tem me sustentado, me dando forças e saúde para alcançar meus objetivos.

A Universidade Federal Rural da Amazônia (UFRA), ao Programa de Pós-Graduação em Ciências florestais (PPGCF) e ao Laboratório de Tecnologia de Produtos Florestais (LTPF) pela possibilidade de realização deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos, que foi fundamental para minha permanência no curso.

A minha orientadora professora Dra. Lina Bufalino, pela orientação, paciência, por todos os ensinamentos, pela compreensão e auxílio durante esse período.

Ao meu coorientador professor Dr. Thiago de Paula Protásio pela ajuda imprescindível no decorrer desta caminhada.

A Universidade Federal de Lavras-MG que possibilitou a realização de algumas análises.

As minhas amigas Juliana Abreu e a Fernanda Sakuma que estiveram ao meu lado desde o início e foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Aos amigos do LTPF Catarina Miranda, Fábio Silva e Paulo Gibson pelo companheirismo e momentos de descontração que tornaram a jornada mais leve.

A secretária de pós-graduação Andreza Pereira, pela amizade, disponibilidade e dedicação para com todos os mestrandos e doutorandos, sempre fazendo um ótimo trabalho.

A minha família que não permitiu que eu desistisse do mestrado, que sempre me deu todo o suporte para estudar e ir em busca dos meus objetivos.

E, por fim a todos que contribuíram para a realização deste trabalho direta ou indiretamente, pois jamais conseguiria concluí-lo sozinha.

SUMÁRIO

RESUMO	1
ABSTRACT	2
1. CONTEXTUALIZAÇÃO	3
1.1 Revisão de Literatura	4
1.1.1 Biomassa	4
1.1.2 Política Nacional de Resíduos Sólidos	5
1.1.3 Estocagem de biomassas	5
1.1.4 Resíduo de Açaí	6
1.1.5 Propriedades Físicoquímicas da Biomassa	6
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	13
2 Qualidade bioenergética do resíduo de açaí estocado sob diferentes condições ao longo do tempo.	17
2.1 Introdução	17
2.2 Material e métodos	18
2.2.1 Coleta e preparo do material	18
2.2.2 Estocagem	19
2.2.3 Planejamento das Análises	19
2.2.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	20
2.2.5 Caracterização morfológica do endosperma da semente de açaí.	20
2.2.6 Extrativos hidrossolúveis	21
2.2.7 Determinação das umidades base seca e base úmida do resíduo de açaí	21
2.2.8 Determinação da densidade básica do resíduo de açaí	22
2.2.9 Determinação da composição química imediata	22
2.2.10 Poder calorífico e densidade energética	24
2.2.11 Análises termogravimétricas (TG)	25
2.2.12 Análises Estatísticas	26
2.3 Resultados e Discussão	26
2.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	26
2.3.2 Caracterização morfológica do endosperma da semente de açaí.	28
2.3.3 Extrativos hidrossolúveis	29
2.3.4 Propriedades Físicas do resíduo de açaí	29
2.3.5 Composição química imediata do resíduo de açaí	34
2.3.6 Poder Calorífico e Densidade energética	37
2.3.7 Análise termogravimétrica em atmosfera oxidativa: combustão	38

2.3.8 Análise termogravimétrica em atmosfera inerte: pirólise	41
2.4 Conclusões.....	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

RESUMO

A produção e comercialização do fruto do açaí tem contribuído de maneira significativa para o desenvolvimento agroindustrial da região amazônica. Porém, tal progresso vem acompanhado do crescimento exponencial da geração de resíduos pós-beneficiamento, com potencial para a geração de bioenergia. Contudo, a estocagem inadequada deprecia a biomassa. Portanto, o objetivo deste trabalho foi analisar o efeito das condições e do tempo de estocagem no grau de modificação da qualidade bioenergética do resíduo do açaí. Os caroços foram estocados em três diferentes condições: imersos em água deionizada, sob o solo e em sacos plásticos e armazenados em casa de vegetação coberta por nove meses. Foram realizadas análises físicas e químicas do resíduo fresco no tempo 0 (zero) e após 30, 60, 180, e 270 dias de estocagem. As análises de extrativos solúveis em água, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, termogravimétrica em atmosfera inerte e em atmosfera oxidativa foram realizadas para o resíduo fresco e ao final do tempo de estocagem. Todas as estocagens do resíduo do açaí avaliadas ocasionaram sua degradação. Entretanto, as estocagens em solo e saco plástico aumentaram as concentrações dos componentes estruturais da biomassa. Com isso, os teores de carbono fixo da biomassa e o poder calorífico aumentaram de forma vantajosa, compensando pequenas reduções na densidade da biomassa. Além disso, a umidade foi reduzida com esses métodos de estocagem e houve aumento do teor de cinzas. Após 30 dias de estocagem, houve a menor umidade e maior teor de carbono fixo em comparação ao resíduo fresco e aos demais dias de estocagem. Já a estocagem em água degradou muito o resíduo, mas sem concentrar os componentes estruturais, além disso, a umidade manteve-se alta e a densidade decresceu de forma significativa. A combustibilidade e a pirólise dos resíduos estocados em água e saco plástico alterou pouco em relação aos resíduos frescos. Já a estocagem em solo, apesar das alterações vantajosas em propriedades bioenergéticas, alterou de forma desvantajosa a combustibilidade e pirólise do resíduo do açaí. Na combustibilidade, o resíduo tem a ignição atrasada e perda de massa muito intensa no segundo estágio. Para a pirólise o resíduo ficou mais estável por esse método de estocagem. Este trabalho comprovou o potencial bioenergético do resíduo do açaí, altamente resistente às intempéries causadas pelo ambiente, mesmo com seu frequente despejo inadequado.

Palavras-chave: Poder calorífico Superior. Biocombustível. Degradação térmica.

ABSTRACT

The production and commercialization of the açai fruit have contributed significantly to the agro-industrial development of the Amazon region. However, such progress has caused exponential growth of post-processing waste, the açai residue, with potential for bioenergy generation. Inadequate storage of açai residue depreciates its biomass. Therefore, the objective of this work was to analyze the effect of storage conditions and time on the modification degree of the bioenergetic quality of the açai residue. Açai seeds were stored in a covered greenhouse for nine months under three conditions: immersed in deionized water, under the ground, and in plastic bags. Physical and chemical analyzes of the fresh residue were performed at time zero and after 30, 60, 180, and 270 days of storage. Analyses of water-soluble extractives, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric in an inert atmosphere, and thermogravimetric in the oxidative atmosphere were performed for the fresh residue and at the end of the storage time. All açai residue storages evaluated caused degradation. However, storage in soil and plastic bag increased concentrations of the biomass structural components. As a result, the fixed carbon content of the biomass and the calorific value increased significantly, balancing small reductions in the biomass density. In addition, moisture was reduced with these storage methods, and ash content increased. After 30 days of storage, there was the lowest moisture content and the highest fixed carbon content compared to the fresh residue and the other days of storage. On the other hand, storage in water significantly degraded the residue, but without concentration of structural components. Humidity remained high, and density decreased significantly. The combustibility and pyrolysis of açai residue stored in water and in plastic bags presented small changes when compared to fresh açai residue. On the contrary, storage in soil, despite the positive changes in bioenergetic properties, adversely altered the combustibility and pyrolysis of the açai residue. In combustibility, açai residue has delayed ignition and very intense mass loss in the second stage. For pyrolysis, açai residue was more stable by this storage method. This work proved the bioenergetic potential of the açai residue, highly resistant to the weather caused by the environment, even with its frequent improper disposal.

Key-words: Higher heating value. Biofuel. Thermal Degradation.

1. CONTEXTUALIZAÇÃO

A matriz energética do mundo ainda é composta principalmente por fontes não renováveis, tais como petróleo e gás natural. No Brasil, aproximadamente 59% da oferta energética advém dessas fontes, e apenas 41% de fontes renováveis (EPE, 2020), evidenciando a grande dependência que a sociedade ainda possui de combustíveis não renováveis.

Estima-se a população mundial em nove bilhões de pessoas em 2040 e, para atender à futura demanda de energia, em comparação ao consumo de 2010, será necessário um aumento próximo a 35% na oferta total de energia (PREDROSO et al., 2018). Torna-se então necessário buscar fontes alternativas de energia renovável que sejam capazes de substituir as fontes de energia não renováveis.

A biomassa apresenta forte viés econômico, ambiental e social, porém ainda é preciso verificar a potencialidade energética que um país apresenta em relação à produção desta fonte. O Brasil é um rico produtor de *commodities* agrícolas e florestais, sendo vasto o mercado a ser explorado para geração de energia através dos resíduos derivados (LOPES et al., 2019).

A polpa do fruto do açaí (*Euterpe oleraceae*) é um mercado em expansão por ser alimento funcional devido ao seu reconhecido poder antioxidante, além das aplicações em cosméticos e formulações alimentícias como um ingrediente orgânico, (BEZERRA et al., 2016). A região Norte do Brasil é a maior produtora do fruto do açaí sendo responsável por praticamente o total da produção brasileira. O estado do Pará é o maior produtor dessa região, correspondendo a 94,41% da produção nacional (IBGE, 2020), onde máquinas de despulpamento são utilizadas para separar a polpa dos resíduos, que consistem em sementes recobertas por fibras lignocelulósicas (BUFALINO et al., 2018).

A grande quantidade de resíduo gerado no processo afeta diretamente a qualidade de vida da população local rural e urbana, pois o que se observa é o seu descarte inadequado. Frequentemente os resíduos ficam armazenados em sacos plásticos em frente aos estabelecimentos de comercialização de açaí por tempo indefinido ou são despejados nas ruas, canais e lixões. Como consequência, resultam em impactos socioambientais, como degradação do solo, comprometimento dos corpos d'água e mananciais, enchentes e proliferação de vetores causadores de doenças nos centros urbanos.

Essa biomassa do resíduo de açaí pode ser reaproveitada de várias formas, sendo uma opção a utilização para a geração de energia, uma vez que o resíduo do açaí, quando seco, possui elevado poder calorífico e densidade (COSTA et al., 2020). Esta alternativa,

além de melhorar a oferta local de energia, poderia amenizar os efeitos negativos da destinação incorreta do resíduo do açai.

1.1 Revisão de Literatura

1.1.1 Biomassa

Biomassa é toda matéria orgânica disponível de fonte renovável, incluindo culturas energéticas agrícolas e arbóreas, culturas agrícolas alimentares e seus resíduos, plantas aquáticas, madeira e seus resíduos, resíduos animais e outros (POPA, 2021). No Brasil, a biomassa mais utilizada para a geração de eletricidade atualmente é proveniente da cana-de-açúcar, principalmente o bagaço (EPE, 2020).

A biomassa, tais como madeira e resíduos da agroindústria, se utilizada como recurso energético renovável, tem o potencial de contribuir para o desenvolvimento sustentável de muitos países, incluindo o Brasil (SOARES et al., 2014). Para o Brasil, além da geração de receita para populações locais, pode-se destacar que a biomassa possui outras vantagens econômicas que no futuro podem contribuir com a expansão do comércio internacional do setor energético. Uma alternativa, é a venda do excedente de energia produzido para países que não possuem tantas vantagens competitivas que facilitem a produção da biomassa (LOPES et al., 2019).

Na Amazônia, a biomassa florestal é um recurso abundante e se obtida a partir do manejo florestal sustentável pode ser considerada uma fonte de energia renovável e sustentável. Entretanto, ocorre a geração de resíduos em toda a cadeia produtiva da madeira, os quais podem ser agrupados em: resíduos do manejo florestal, resíduos da colheita florestal e resíduos da transformação da madeira em produtos manufaturados (BRANDÃO et al., 2021).

Brandão et al. (2021), em um estudo realizado sobre a biomassa florestal como via viável para o fornecimento de energia sustentável em aldeias isoladas da Amazônia, estimaram que do volume anual bruto de aproximadamente 1000 m³ de madeira, seriam gerados aproximadamente 574 m³ de biomassa, sem incluir os resíduos gerados durante a colheita florestal. Nesse mesmo estudo foram testados dois tipos de sistemas de conversão de energia: o gaseificador e o ciclo Rankine, e foi constatado que ambos os sistemas representam uma alternativa viável para geração de energia elétrica sustentável, pois podem atender à demanda de eletricidade das comunidades por meio da utilização de resíduos de produtos de base da gestão florestal comunitária.

1.1.2 Política Nacional de Resíduos Sólidos

No ano de 2020 houve um aumento populacional no Brasil de 0,76% em relação ao ano anterior (IBGE, 2021). O aumento populacional ocasiona o crescimento do consumo de bens gerando grande quantidade de resíduos produzidos. Como agravante, a maioria dos descartes desses resíduos são realizados de maneira incorreta, gerando diversos problemas ambientais, como a contaminação dos solos e atmosfera.

Com o intuito de reduzir o impacto desse descarte dos resíduos sólidos no meio ambiente, foi instituída, em 2010, no Brasil a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) lei (nº 12.305/10) regulamentada pelo Decreto 7.404/10 que propõe a prática de hábitos de consumo sustentáveis. A PNRS foi um marco muito importante para política ambiental brasileira, incentivando o descarte dos resíduos de forma correta e compartilhada, além da reciclagem e reutilização dos resíduos sólidos.

1.1.3 Estocagem de biomassas

Segundo Brand e Muñiz (2012), o desempenho da biomassa é afetado na estocagem pela espécie que dá origem à biomassa, pela época em que a biomassa é colhida, pelo tempo de estocagem e pela forma e tamanho da biomassa estocada. A biomassa florestal usada para a geração de energia inclui muitas espécies e componentes (galhos, folhas, madeira, casca), que diferem muito em relação às suas propriedades físicas e químicas.

A estocagem de biomassa bruta é uma fase crítica para uma cadeia de fornecimento de biocombustíveis viável. Durante o armazenamento, a biomassa é degradada e convertida em CO₂ e água. Dessa forma, mais biomassa degradada em relação à biomassa preservada seria necessária para suprir a mesma quantidade de energia requerida em um sistema (DAR; SHAH, 2012). O tempo de colheita, as condições de (presença/ausência) de oxigênio, disponibilidade de água e exposição ao ar afetam a umidade, a perda de massa e a contaminação por impurezas da biomassa. De forma geral, a estocagem em condições fechadas costuma ser mais indicada do que a estocagem em condições abertas (REES, 1982; DAR; SHAH, 2012).

Além disso, o processo de respiração aeróbica é exotérmico e leva ao autoaquecimento da biomassa. Auto aquecimento é caracterizado como o aumento da temperatura de uma biomassa durante o armazenamento. Se a temperatura interna de biomassa excede 80°C, a matéria-prima corre o risco de combustão espontânea (LEMUS, 2009).

Para biomassa lenhosa, foi verificado que a estocagem sob as condições sem cobertura, com cobertura e com cobertura e ventilação, ocasionou aumento do poder calorífico, aumento da umidade para estocagem sem cobertura, diminuição da umidade para as estocagens com cobertura e pequena diminuição no teor de cinzas (THERASME, 2019).

1.1.4 Resíduo de Açaí

Principal subproduto da indústria de processamento do açaí, o caroço é uma semente oleaginosa formada por um endosperma sólido ligado a um tegumento que, na maturidade, é rico em celulose (33%), hemiceluloses (32%) e lignina (23%), características que fazem desta biomassa uma importante fonte para produção de energia (COSTA et al., 2020).

Foi verificado que pelo menos 70% da massa do fruto do açaí processado para despulpamento se torna resíduo. A variação de produção de resíduos entre produtores locais pode estar relacionada a fatores como a variabilidade natural dos frutos de diferentes procedências, capacidade de processamento da máquina e/ou tempo decorrido entre a colheita e o processamento (BUFALINO et al., 2018).

1.1.5 Propriedades Fisicoquímicas da Biomassa

O conhecimento sobre a composição fisicoquímica de resíduos lignocelulósicos beneficia eficiência termoquímica dos sistemas de combustão e carbonização, como caldeiras, fogões e fornos (COSTA et al., 2020).

Dentre as principais características fisicoquímicas que se deve ter conhecimento dos combustíveis para uso energético estão: a densidade, a umidade, o poder calorífico, a composição imediata (materiais voláteis, cinzas e carbono fixo) e as composições químicas elementar e molecular. Essas análises são essenciais para os processos de combustão e para determinar o potencial energético da biomassa lignocelulósica (EICHLER et al., 2015; PROTASIO, 2014). Essas características são amplamente variáveis entre diferentes biomassas (PROTÁSIO et al., 2013).

1.1.4.1 Densidade

A densidade pode ser expressa de várias formas, sendo algumas delas a densidade básica que é a relação entre a massa absolutamente seca da biomassa e o seu volume saturado em água, e densidade aparente que é a relação entre a massa e o volume,

determinada nas mesmas condições de umidade. Segundo Protásio (2016) esta é uma das principais propriedades da biomassa a serem analisadas, pois está diretamente relacionada à viabilidade do seu transporte. Além disso, quanto maior a densidade, maior a quantidade de energia estocada por unidade de volume, o que pode ser utilizado para calcular a densidade energética.

Os valores médios da densidade básica do caroço do açaí logo após processamento em bateadeira variaram de 0,75 g/cm³ a 0,81 g/cm³ (BUFALINO et al., 2018). Na literatura, as densidades aparentes ou básicas de biomassas provenientes de outras partes das palmeiras de outras espécies também foram determinadas. Em um estudo realizado com tecidos do pecíolo de Buriti, Souza et al. (2020) encontraram as densidades básicas de 0,042 g/cm³ para o miolo e 0,27 g/cm³ para a casca. A semente não comestível de uma angiosperma lenhosa, *Prunus cerasoides*, caracterizada visando utilização como biocombustível, apresentou densidade aparente de 0,86 g/cm³, similar à do caroço do açaí (MUNIR et al., 2019).

As madeiras de diferentes espécies de eucalipto, principais biomassas florestais utilizadas no Brasil para propósitos bioenergéticos, têm densidade menor do que a do caroço do açaí. Soares et al. (2015) encontraram valores entre 0,37 g/cm³ e 0,54 g/cm³ para híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* de diferentes idades.

1.1.4.2 Umidade

A quantidade de água presente na biomassa é representada pela umidade, variável que pode ser expressa tanto na base seca como na base úmida. A quantidade de água está altamente relacionada com a eficiência energética do processo de combustão da biomassa, pois altos teores de água demandam maior gasto energético, devido à quantidade de energia absorvida para sua vaporização (GEBREEGZIABHER et al., 2014).

Quanto mais úmida for a biomassa, mais pesada ela será por unidade de volume, entre os principais fatores que limitam a sua aplicação como combustível alternativo estão: alto custo de transporte, às dificuldades de armazenamento e à redução da eficiência térmica durante a conversão de energia (LIU et al., 2014). Na carbonização, elevadas umidades na biomassa diminuem o poder calorífico, aumentam a emissão de gases e reduzem a resistência mecânica do carvão vegetal devido ao aparecimento de fissuras (KORUS; SZLEK, 2015).

Em estudo realizado por Bufalino et al. (2018) com resíduo de açaí, foram encontrados valores médios de umidade a base seca imediatamente após o processamento que variaram de 66,6% a 76,2%. Apesar da combustão de qualquer biomassa ser teoricamente possível, para viabilizar esse processo a umidade deve estar no máximo 50% (KUMAR et al., 2015).

Segundo estudo realizado por Arede et al. (2020), com caroços de açaí coletados sob diferentes condições, após a despolpa, o resíduo apresentou umidade base seca acima de 100%, mas a estocagem resultou em secagem natural, reduzindo esta propriedade para até 12%. Esses resultados mostram que mesmo realizado de forma inadequada, o processo de estocagem de resíduos do açaí resulta em secagem natural, independente das condições do ambiente.

1.1.4.3 Composição Química Imediata

A análise imediata separa a biomassa em três frações: materiais voláteis, carbono fixo e cinzas. Pelo teor de materiais voláteis é possível saber se a biomassa possui facilidade de ignição, pois expressa a quantidade de gás que se desprende do material durante o aquecimento. Segundo McKendry (2002), quanto maior esse valor em um combustível, maior será sua reatividade e mais fácil será iniciar a ignição. Geralmente, os teores de materiais voláteis encontrados em biomassas variam entre 70% e 87% (POTÁSIO et al., 2013).

Em um estudo realizado por Costa et al. (2020) com resíduos agrícolas, o açaí, o cacho de dendê e o sabugo de milho apresentaram teores de materiais voláteis que variaram de 77% a 78%. Já a casca de coco e do cacau apresentaram os menores valores, entre 69% e 72%. Em outro estudo realizado com clones de *Eucalyptus*, gênero tradicionalmente cultivado para produção energética no Brasil, Protásio (2016) encontrou valores que variaram de 82% a 84% para materiais voláteis.

Para geração de energia são preferíveis biomassas que contenham baixo teor de cinzas, pois a alta concentração de metais alcalinos nas cinzas contribui para a formação de incrustações e escórias, levando à corrosão dos equipamentos (FERNANDES et al., 2013). Biomassas com alto teor de cinzas possuem baixa eficiência para o uso direto na geração de energia, uma vez que os minerais não participam das reações do combustível (PROTÁSIO et al., 2014).

Alguns resíduos lignocelulósicos apresentam elevado teor de cinzas quando comparados com a madeira de eucalipto. Em estudo realizado por Nones et al. (2014),

foram encontrados valores entre 0,25% e 0,43% para madeira de eucalipto de diferentes idades. Para o resíduo de açaí foi encontrado 1,42% e para a casca de cacau 8,55% (COSTA et al., 2020).

O carbono fixo representa a parte do combustível livre de umidade, voláteis e cinzas. Combustíveis com alto índice de carbono fixo apresentam queima mais lenta, implicando maior tempo de residência nos equipamentos de combustão, em comparação com outros que tenham menor teor de carbono fixo (SILVA et al., 2015).

Em estudo realizado por Nones et al. (2014), foram encontrados teores de carbono fixo que variaram entre 17% e 18% para madeira de eucalipto de diferentes idades. Protásio et al. (2013), em um estudo realizado com resíduos lignocelulósicos brasileiros em comparação com combustíveis fósseis, encontraram valores de 19% para resíduos do café e de 13% para aparas de pinus.

Para caroços de açaí coletados sob diferentes condições, Arede et al. (2020) encontraram valores para a composição química imediata que variaram entre 60% e 70% para materiais voláteis, 38% e 28% para carbono fixo e 1,24% a 1,61% para os teores de cinzas.

1.1.4.4 Poder Calorífico

O poder calorífico é uma das principais características avaliadas na biomassa para uso energético e representa a quantidade de energia liberada durante a combustão completa de uma unidade de massa (LEITE et al., 2014). Pode ser expresso de três formas, poder calorífico superior (PCS), poder calorífico inferior (PCI) e poder calorífico útil (PCU). O PCS considera o calor latente de vaporização gerada pela reação de combustão durante a queima do combustível e representa a quantidade máxima de energia que pode ser liberada da biomassa. O PCI não considera este calor latente e representa a quantidade real de energia produzida pela combustão completa do material (PROTÁSIO, 2016).

No ponto de vista da utilização da biomassa é importante saber a quantidade de energia útil (PCU) a ser liberada pela combustão, pois o PCU aliado à alta densidade resulta na maximização da densidade energética, sendo esta uma variável importante para quantificar a energia calorífica estocada na biomassa e assim pode-se inferir o quanto de energia em média será usada (OLIVEIRA et al., 2019).

O poder calorífico é um importante parâmetro para seleção das biomassas, pois influencia diretamente no rendimento energético. O PCI é mais aplicado para os cálculos de rendimento e viabilidade econômica (FERNANDES et al., 2013). Ao caracterizar o

PCI de clones de *Eucalyptus*, Protásio (2016) encontrou valores entre 17,66 e 18,27 MJ. Kg⁻¹. Para caroços de açaí recém processados, Arede et al. (2020) encontraram valores de poder calorífico superior de aproximadamente 23 MJ. kg⁻¹

1.1.4.5 Composição química da biomassa

Os materiais lignocelulósicos são compostos principalmente por três polímeros: celulose, hemiceluloses e lignina. A celulose possui a predominância do monossacarídeo glicose (BORGES; GIGLIOLLI, 2020). A estrutura das microfibrilas de celulose apresenta regiões altamente ordenadas, estabilizadas por ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares. Também apresenta regiões amorfas, onde as cadeias apresentam uma orientação altamente ramificada. As unidades de celulose são unidas por ligações glicosídicas do tipo β -1-4. (YAHYA et al., 2018).

As hemiceluloses são formadas por uma classe heterogênea de polissacarídeos de baixo peso molecular, sendo xilose o principal componente, representando até 25% de sua composição. As hemiceluloses possuem certa similaridade com a celulose, porém são constituídas de unidades de pentoses (xilanas) ou unidades alternadas de manoses e glicoses ou ainda unidades de galactoses, com o diferencial de que todas as hemiceluloses possuem cadeias laterais constituídas de ácido acético, pentoses que são responsáveis pela solubilidade da hemiceluloses em água e/ou em álcalis (MENEZES; BARRETO, 2015).

A lignina é um polímero amorfo, altamente complexo e ramificado, com estruturas aromáticas e alifáticas. O processo de síntese da lignina se dá pelas reações entre três estruturas precursoras: o álcool cumarílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico. As ligações éteres predominam na união entre as unidades da lignina, que apresenta um grande número de interligações. (YAHYA et al., 2018).

Além dos polímeros supracitados, os resíduos lignocelulósicos tendem a possuir alto teor de extrativos. Os extrativos são substâncias de baixo ou médio peso molecular, que podem ser extraídos em água ou solventes orgânicos. A porção removível em água corresponde principalmente a alguns sais ou minerais inorgânicos, açúcares e polissacarídeos (SILVÉRIO et al., 2006).

A quantidade de extrativos na biomassa é um fator importante na produção de bioenergia, pois altas porcentagens podem ser fundamentais nas reações iniciais da combustão e da pirólise, além de alguns deles possivelmente aumentarem o poder calorífico (PROTÁSIO et al., 2013b).

Moreira et al. (2016) estudaram a variação dos teores de extrativos na madeira de *Eucalyptus urograndis*, *Eucalyptus urophylla* e *Tectona grandis* L.F de duas diferentes

idades e encontraram valores médio de extrativos solúveis para *Eucalyptus urograndis* em água fria que variaram entre 3,3% a 4,6% e em água quente entre 5,9% e 9,8%. Para *Eucalyptus urophylla*, os valores variaram entre 2,0% a 3,8% em água fria e 2,6% a 5,6% em água quente. Para *Tectona grandis*, os valores variaram entre 2,1% e 3,8% para água fria e 6,2% a 8,5% para água quente.

1.1.4.6 Processos de termoconversão da biomassa

A biomassa é um importante material para geração de energia, principalmente pela versatilidade, pois pode ser transformada em vários tipos de combustíveis (sólidos, líquidos e gasosos) e conseqüentemente, gerar diferentes tipos de energia (LEITE et al., 2015). Por isso é necessário escolher o melhor processo de conversão, que pode variar de acordo com o tipo de biomassa. Dentre os tipos de conversão destaca-se a termoconversão que compreende os processos de combustão, gaseificação e pirólise (MOTA et al., 2015).

No Brasil os dois processos mais empregados para o uso da energia da madeira são a combustão direta, para geração de calor, e a pirólise lenta, para a produção de carvão vegetal. A combustão completa é considerada a forma mais simples de uso energético da biomassa e consiste na oxidação dos principais elementos químicos combustíveis, em que o calor liberado pode ser destinado à cocção de alimentos, aquecimento, secagem de grãos ou para a produção de vapor em caldeiras e, conseqüentemente, geração de bioeletricidade (PROTÁSIO, 2016). Ainda segundo o mesmo autor, a pirólise lenta ou carbonização da madeira é um processo termoquímico, utilizado para produção de carvão vegetal de uso siderúrgico ou doméstico. As reações que ocorrem consistem na conversão térmica dos componentes químicos moleculares da biomassa lignocelulósica, na ausência ou presença controlada de oxigênio, em temperaturas acima de 300 °C.

QUESTÕES

1. Quais as tendências de modificação das propriedades químicas, físicas e bioenergéticas do resíduo do açaí estocado em diferentes condições ao longo do tempo?
2. Qual efeito de diferentes condições de estocagens por 270 dias no comportamento da combustão do resíduo do açaí?

Qual efeito de diferentes condições de estocagens precárias por 270 dias no comportamento da pirólise do resíduo do açaí?

HIPÓTESES

1. Devido à degradação e/ou lixiviação de componentes químicos, haverá alteração das propriedades químicas, físicas e bioenergéticas do resíduo açaí submetido aos diferentes métodos de estocagem;
2. Diferentes condições de estocagem ocasionarão diferentes efeitos nas propriedades dos resíduos do açaí em diferentes tempos de estocagem, que poderão ser vantajosos ou desvantajosos para aplicações bioenergéticas;
3. Como haverá alteração das propriedades do resíduo do açaí após 270 dias de secagem, o comportamento de degradação térmica em combustão será alterado;
4. Como haverá alteração das propriedades do resíduo do açaí após 270 dias de secagem, o comportamento de degradação térmica em pirólise será alterado.

OBJETIVO GERAL

Avaliar os padrões das modificações das propriedades químicas, físicas e bioenergéticas, bem como dos comportamentos de degradação térmica e combustão, do resíduo do açaí estocado sob diferentes condições precárias ao longo do tempo.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Avaliar as tendências de modificação das propriedades químicas, físicas e bioenergéticas do resíduo do açaí estocado em diferentes condições precárias ao longo do tempo;
2. Determinar se há tempo máximo de estocagem sob diferentes condições precárias em que o resíduo do açaí permanece apto para a produção bioenergética, ou em oposição se as estocagens somente depreciam a qualidade bioenergética do resíduo;
3. Analisar o efeito de diferentes condições de estocagens precárias por 270 dias no comportamento da combustão do resíduo do açaí;
4. Analisar o efeito de diferentes condições de estocagens precárias por 270 dias no comportamento da combustão do resíduo do açaí.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AREDE, R. S. C.; BATISTA, E. S.; BEZERRA, J. B.; SOUZA, T. M.; BUFALINO, L. Potencial energético do resíduo do despolpamento do açaí sob diferentes condições de estocagem. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 63, p. 1-8, 2020.

BEZERRA, V. S.; SILVA, O. F.; DAMASCENO, L. F. Açaí: produção de frutos, mercado e consumo. II Jornada Científica Embrapa, 2016.

BORGES, C. P.; GIGLIOLLI, A. A. S. Avaliação do acervo de informações de teores de celulose, hemicelulose e lignina na biomassa do bagaço de cana de açúcar. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 9, p. 71782-71791, 2020.

BRAND, M. A.; MUÑIZ, G. I. B. Influência da época de colheita e da estocagem na composição química da biomassa florestal. **Floresta e Ambiente**, v. 19, n. 1, p. 66-78, 2012.

BRANDÃO, P. C.; SOUZA, A. L.; ROUSSET, P.; SIMAS, F. N. B.; MENDONÇA, B. A. F. Forest biomass as a viable pathway for sustainable energy supply in isolated villages of Amazonia. **Environmental Development**, v. 37, 100609, 2021.

BRASIL. **Balanco Energético Nacional 2020**: ano base 2019. Rio de Janeiro: EPE, 2020. 292 p.

BUFALINO, L.; GUIMARÃES, A. A.; SILVA, B. M. S.; SOUZA, R. L. F.; MELO, I. C. N. A.; OLIVEIRA, D. N. P. S.; TRUGILHO, P. F. Local variability of yield and physical properties of açaí waste and improvement of its energetic attributes by separation of lignocellulosic fibers and seeds. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10, 053102, 2018.

COSTA, J. S.; SILVA, M. G.; SCATOLINO, M. V.; LIMA, M. D. R.; ASSIS, M. R.; BUFALINO, L.; NUMAZAWA, S.; TRUGILHO, P. F.; PROTÁSIO, T. P. Relating features and combustion behavior of biomasses from the Amazonian agroforestry chain. **Biomass Conversion and Biorefinery** (online first), 2020.

DARR, M. J.; SHAH, A. Biomass storage: an update on industrial solutions for baled biomass feedstocks. **Biofuels**, v. 3, n. 3, p. 321-332, 2012.

EICHLER, P.; SANTOS, F.; TOLEDO, M.; ZERBIN, P.; SCHMITZ, G.; ALVES, C.; RIES, L.; GOMES, F. Produção do biometanol via gaseificação de biomassa lignocelulósica. **Química Nova**, v. 38, n. 6, p. 828-835, 2015.

FERNANDES, E. R. K.; MARANGONI, C.; SOUZA, O.; SELLIN, N. Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source. **Energy Conversion and Management**, v. 75, p. 603-608. 2013.

GEBREEGZIABHER, T.; OYEDUN, A. O.; LUK, H. T.; LAM, T. Y. G.; ZHANG, Y.; HUI, C.W. Design and optimization of biomass power plant. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 8, p. 1412-1427, 2014.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa Agrícola Municipal 2019**. Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6949>> Acesso em: 7 de abril de 2021.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Projeções e estimativas da população do Brasil e das Unidades da Federação 2020**. Rio de Janeiro, 2021. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/apps/populacao/projecao/index.html>> Acesso em: 13 de outubro de 2021.

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

KUMAR, A.; KUMAR, N.; BARENDAR, P.; SHUKLA, A. A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 530-539, 2015.

LEITE, E. R. S.; PROTÁSIO, T. P.; ROSADO, S. C. S.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A. Estudo tecnológico da madeira de *coffea arabica* L. visando à combustão completa e pirólise. **Coffee Science**, v. 10, n. 2, p. 158-168, 2015.

LEMUS, R. W. **Hay storage: dry matter losses and quality changes**. Mississippi State University Extension Service 2540, p. 1–8, 2009.

LIU, Y.; AZIS, M.; KANSHA, Y.; BATTACHARIA, S.; TSUTSUMI, A. Application of the self-heat recuperation technology for energy saving in biomass drying system. **Fuel Processing Technology**, v. 117, p. 66–74, 2014.

LOPES, K.; MARTINS, E. M.; MIRANDA, R. L. A Potencialidade energética da biomassa no Brasil. **Revista Desenvolvimento Socioeconômico em Debate**, v. 5, n.1, 2019.

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

MENEZES, C. R., BARRETO, A. R. Biodegradação de resíduos lignocelulósicos por fungos basidiomicetos: Caracterização dos resíduos e estudo do complexo enzimático fúngico. 2015.

MOREIRA, E. L.; FAZION, H.; RIBEIRO, E. S. Variação dos teores de extrativos de três espécies florestais. **Biodiversidade**, v. 15, n. 2, p. 163-172, 2016.

MOTA, F. A. S.; VIEGAS, R. A.; LIMA, A. A. S.; SANTOS, F. F. P.; CASELLI, F. T. R. Pirólise da biomassa lignocelulósica: uma revisão. **Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 5, n. 4, p. 2511-2525, 2015.

MUNIR, M.; AHMAD, M.; SAEED, M.; WASEEM, A.; REHAN, M.; NIZAMI, A.; ZAFAR, M.; ARSHAD, M.; SULTANA, S. Sustainable production of bioenergy from novel non-edible seed oil (*Prunus cerasoides*) using bimetallic impregnated montmorillonite clay catalyst. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 109, p. 321-332, 2019.

NONES, D. L.; BRAND, M. A.; CUNHA, A. B.; CARVALHO, A. F.; WEISE, S. M. K. Determinação das propriedades energéticas da madeira e do carvão vegetal produzido a partir de *Eucalyptus henthamii*. **Floresta**, v. 45, n. 1, p. 57-64, 2014.

OLIVEIRA, R. S.; SILVA, L. F. F.; ANDRADE, F. W. C.; TRUGILHO, P. F.; PROTÁSIO, T. P.; GOULART, S. L. Qualidade do carvão vegetal comercializado no Sudeste Paraense para cocção de alimentos. **Amazonian Journal of Agricultural and Environmental Sciences**, v. 62, 2019.

PAZ, E. C. S.; PEDROZA, M. M.; DE OLIVEIRA, L. R. A. Alternativa de exploração sustentável dos resíduos do coco verde para a produção de energia. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 6, n. 2, 2017.

PEDROSO, L. L. A.; SILVA, F. F.; MELO, A. M.; JUNIOR, M. E.; SHIMOYA, A.; MATIAS, I. O.; SOUZA, C. L. M. Demandas atuais e futuras da biomassa e da energia renovável no Brasil e no mundo. **Brazilian Journal of Development**, v. 4, n. 5, p. 1980-1996, 2018.

POPA, V. I. **Sustainability of Biomass through Bio-based Chemistry**. CRC Press, 2021. 320 p.

PROTÁSIO, T. P. **Características de crescimento, madeira e carvão para a classificação de clones de *Eucalyptus* spp. visando o uso energético**. 2016. 163 f. Tese (Doutorado em Ciência e tecnologia da madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; JÚNIOR, M. G.; TRUGILHO, P. F.; MENDES, L. M. Brazilian lignocellulosic wastes for bioenergy production: characterization and comparison with fossil fuels. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 1166-1185. 2013.

PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; REIS, A. A.; TRUGILHO, P. F. 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, 2013b.

PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; CÉSAR, A. A. S.; NAPOLI, A.; MELO, I. C. N. A.; SILVA, M. G. Babassu nut residues: potential for bioenergy use in the North and Northeast of Brazil. **SpringerPlus**, v. 3, n. 124, p. 1-14, 2014.

REES, D. V. H. A discussion of sources of dry matter loss during the process of haymaking. **Journal of Agricultural Engineering Research**. v. 27, n. 6 p. 469-479, 1982.

SILVA, D. A.; MULLER, B. V.; KUIASKI, E. C.; ELOY, E.; BEHLING, A.; COLAÇO, C. M. Propriedades da madeira de *Eucalyptus benthamii* para produção de energia. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 35, n. 84, p. 481-485, 2015.

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

SOARES, V. C.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F.; HÖFLER, J.; PEREIRA, A. J. Análise das propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto em três idades. **Cerne**, v. 21 n. 2, p. 191-197, 2015.

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

SOUZA, L. M.; BEZERRA, J. B.; QUEIROZ, W. L. V.; TRUGILHO, P. F.; PROTÁSIO, T. P.; SOUZA, T. M. D.; BUFALINO, L. Comparação da qualidade dos tecidos do pecíolo de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para combustão e carbonização. **Ciência Florestal**, v. 30, n. 2, p. 516-531, 2020.

THERASME, O.; EISENBIES, M. H.; VOLK, T. A. Overhead protection increases fuel quality and natural drying of leaf-on woody biomass storage piles. **Forests**, v. 10, n. 5, p. 390, 2019.

YAHYA, M., CHEN, Y. W., LEE, H. V., HASSAN, W. H. W. REUSE of selected lignocellulosic and processed biomasses as sustainable sources for the fabrication of nanocellulose via Ni (II)-catalyzed hydrolysis approach: a comparative study. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 7, p. 2825-2844, 2018.

2 Qualidade bioenergética do resíduo de açaí estocado sob diferentes condições ao longo do tempo.

2.1 Introdução

A crescente demanda pela polpa do fruto do açaí tem contribuído de maneira significativa para o desenvolvimento agroindustrial da região amazônica, tendo um incremento superior a 32% na produção entre 2015 e 2019 (IBGE, 2020). Porém, tal progresso vem acompanhado do aumento da geração de resíduos pós-beneficiamento, que são descartados de maneira inadequada no ambiente, causando modificações nas paisagens naturais e urbanas, contribuindo para o entupimento de córregos, esgotos e igarapés (BENTES, 2017).

Com essa preocupação, alternativas de aproveitamento adequado deste resíduo, composto basicamente de sementes e fibras do mesocarpo superficiais, vêm sendo estudadas. Braga et al. (2021) utilizaram a fibra do açaí para a produção de compósitos poliméricos e Marvila et al. (2020) para testar a durabilidade das argamassas de revestimento. Além dos bioprodutos, o aproveitamento bioenergético sustentável do resíduo do açaí tem apresentado resultados promissores, devido à sua ampla disponibilidade e alta densidade energética (COSTA et al., 2020; BUFALINO et al., 2018). Esta matéria-prima não madeireira pode ser utilizada para geração de energia térmica e elétrica, originando fonte alternativa de renda e contribuindo para a economia local.

Foi verificado que a maior parte da massa do açaí processado para despulpamento, entre 71% e 91%, consiste de resíduos e que sua umidade logo após o processamento varia entre 66,6% e 76,2%, enquanto os valores médios da densidade básica variam de 0,753 g.cm⁻³ a 0,812 g.cm⁻³ (BUFALINO et al., 2018). Em outro estudo de caráter bioenergético, foram encontradas umidades que variaram entre 10% e 11% para sementes e 10% e 12% para fibras secas em temperatura ambiente (30°C). Foram realizadas também análises da composição química imediata que demonstraram entre 88% e 91% de materiais voláteis, 1,3% e 2,9% de cinzas e 6% e 10% de carbono fixo (LIMA et al., 2021).

Apesar das propriedades tecnológicas promissoras, existem sérias dificuldades socioeconômicas para promover o aproveitamento adequado do resíduo do açaí nas cidades da Amazônia. Moreira e Sousa (2020) realizaram uma pesquisa exploratória, por meio de levantamento, junto a estabelecimentos de produção de açaí da região

metropolitana de Belém-PA. O estudo apontou que apenas parte dos participantes possuem conhecimento acerca da gestão socioambiental e do que é impacto socioambiental. Na percepção da maioria deles, a obrigatoriedade de realizar a correta destinação dos resíduos de açaí é da prefeitura. Quanto ao tratamento, a maioria respondeu que os resíduos são destinados a aterros.

Assim, o despejo e o armazenamento do resíduo do açaí por longos períodos a céu aberto em diferentes ambientes é uma prática comum, o que pode alterar de forma imprevisível suas propriedades físicas e químicas. Biomassas no geral quando estocadas podem sofrer tanto alterações benéficas como depreciativas em suas propriedades. Para madeiras da caatinga, por exemplo, foi verificado que a estocagem por 15 dias é suficiente para a biomassa atingir alta qualidade energética (BRAND et al., 2016). Já o carvão vegetal comercial derivado de madeira apresentou depreciação das propriedades energéticas devido à estocagem, com diminuição dos teores de materiais voláteis e carbono fixo e aumento do teor de cinzas (WANG et al., 2017).

Dessa forma, é necessário analisar se o resíduo do açaí mantém as propriedades mínimas favoráveis para a produção de bioenergia mesmo após a estocagem ou se é necessário que a conversão seja realizada logo após a geração do resíduo. Há apenas um trabalho na literatura, realizado por Arede et al. (2021), relacionado com a estocagem deste resíduo, porém sem o controle do ambiente e do tempo.

Tem-se por hipótese que, dependendo do ambiente, a umidade pode ser benéficamente reduzida pela secagem natural do resíduo, enquanto que suas propriedades morfológicas, químicas e físicas podem ser adversamente ou benéficamente alteradas pela degradação natural. Essas informações podem ser utilizadas para conscientizar a população, o poder público e as empresas e produtores locais da urgência de resolver o problema do resíduo do açaí com o suporte para coleta e transporte e desenvolvimento de tecnologias de conversão em bioenergia. Portanto, este trabalho teve por objetivo avaliar os padrões das modificações das propriedades químicas, físicas e bioenergéticas, bem como dos comportamentos de degradação térmica e combustão, do resíduo do açaí estocado sob diferentes condições precárias ao longo do tempo.

2.2 Material e métodos

2.2.1 Coleta e preparo do material

Foram coletados aproximadamente 20 kg de resíduo de açaí recém processado em uma despoldadeira localizada no município de Belém-PA. Em seguida, as amostras foram

armazenadas em sacos plásticos de 30 kg e levadas ao Laboratório de Tecnologia de Produtos Florestais – LTPF, da Universidade Federal Rural da Amazônia. O resíduo foi lavado em água corrente para remoção de polpa residual.

2.2.2 Estocagem

Foram armazenados 1,6 kg de resíduo de açaí em três diferentes condições: em bacia imersos em 3 litros de água deionizada, em bacia sobre 1,69 kg de solo e em sacos plásticos transparentes abertos de 30 kg. Para cada condição, foram preparadas três repetições (Figura1), armazenados em casa de vegetação coberta com plástico transparente, não climatizada pelo período de nove meses (julho de 2020 a abril de 2021).

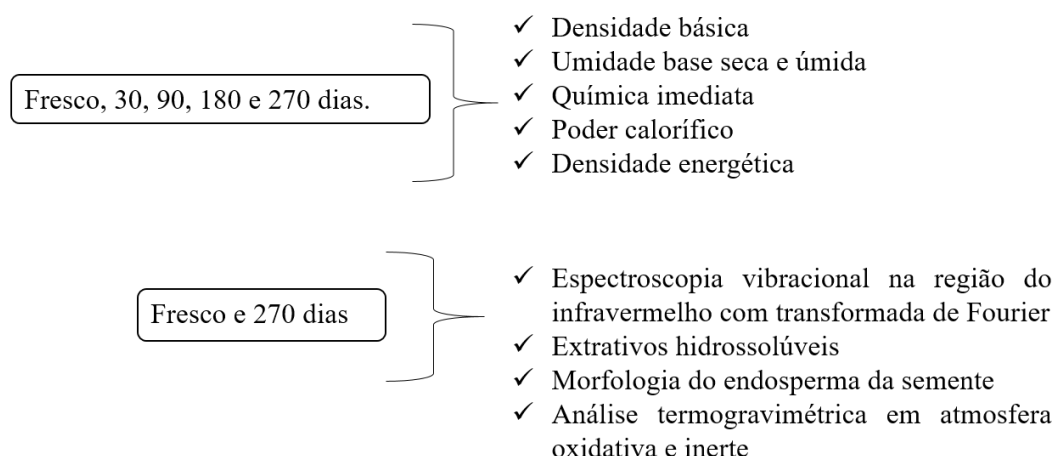
Figura 1. Estocagem do resíduo de açaí em diferentes condições.



2.2.3 Planejamento das Análises

As propriedades físicas (densidade, umidade base seca e umidade base úmida) e bioenergéticas (composição química imediata, poder calorífico e densidade energética) foram determinadas periodicamente desde a coleta do resíduo fresco. As análises de extrativos solúveis em água, a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e termogravimétricas em atmosfera oxidativa de oxigênio (O₂) e atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) foram realizadas para os resíduos coletados frescos e no último dia de estocagem (Figura 2).

Figura 2. Planejamento das análises.



2.2.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia FTIR por transmitância foi realizada com materiais previamente secos a 50 °C até remoção total da umidade. As amostras foram incorporadas ao KBr na proporção 1:100 (m:m), trituradas e homogeneizadas. A mistura foi compactada para formação de pastilhas aptas para leitura em um espectrômetro modelo Spectrum 1000 (Perkim Elmer®). Os espectros foram obtidos utilizando 32 scans por amostra entre 400 e 4000 cm^{-1} e uma resolução de 2 cm^{-1} . Para obtenção desses parâmetros foi utilizado o *Software Origin Pro8.5*.

2.2.5 Caracterização morfológica do endosperma da semente de açaí.

Foram realizadas 50 observações do endocarpo das sementes de açaí do resíduo fresco e de cada condição de estocagem para o último dia (270 dias), os caroços foram cortados ao meio com uma faca e posicionados na base do estereomicroscópio Zeiss modelo CV11 (Figura 3), no qual foram avaliados a integridade da semente, cor, brilho e a presença ou não de fungos. As imagens foram obtidas através do Software—Tcapture 5.1.1 da marca Tucsen.

Figura 3. Caroços cortados ao meio e posicionados na base do estereomicroscópio



2.2.6 Extrativos hidrossolúveis

Os caroços de açai foram triturados em um moinho analítico (Ika A1 Basic) e peneirados para seleção das frações retidas entre 40 mesh (0,420 mm) e 60 mesh (0,250 mm). O teor de extrativos solúveis em água quente e água fria foram determinados de acordo com a norma NBR 14.577 (ABNT, 2003).

2.2.7 Determinação das umidades base seca e base úmida do resíduo de açai

A determinação da umidade do resíduo foi realizada de acordo com a NBR 14929 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2003b), após o processo de lavagem dos caroços. Foram selecionados dez caroços do resíduo fresco e dez caroços de cada repetição, de cada condição de estocagem, em cada tempo de estocagem. As amostras foram pesadas em balança semianalítica com precisão 0,01g para obtenção da massa úmida e, em seguida, secas em estufa, à temperatura 100 ± 5 °C até secagem completa. Posteriormente, foram armazenadas em dessecador com sílica em gel até resfriamento e pesadas novamente na mesma balança. Os cálculos da umidade base seca e umidade base úmida foram realizados a partir das Equações 1 e 2.

$$UBS = \left(\frac{mu - ms}{ms} \right) * 100 \quad (1)$$

$$UBU = \left(\frac{mu - ms}{mu} \right) * 100 \quad (2)$$

Em que,

UBS: umidade base seca (%);

UBU: umidade base úmida (%);

mu: massa úmida (g);

ms: massa seca (g).

2.2.8 Determinação da densidade básica do resíduo de açai

Foram selecionados 10 caroços do resíduo fresco e dez caroços de cada repetição, de cada condição de estocagem e em cada tempo de análise. Os caroços foram imersos em béqueres contendo água deionizada por oito dias até atingir a saturação completa. Em seguida, o volume saturado dos caroços foi determinado por deslocamento de água, pelo princípio de Arquimedes utilizando uma balança semianalítica com precisão de 0,01g. Os caroços foram então secos em estufa a 100 ± 5 °C até atingirem 0% de umidade e pesados novamente. A determinação da densidade básica foi realizada com base na NBR 11941 (ABNT, 2003a), utilizando a Equação 3:

$$Db = \frac{ms}{V_{sat}} \quad (3)$$

Em que,

Db: densidade básica (g/cm³);

ms: massa absolutamente seca (g);

V_{sat}: volume saturado (cm³).

2.2.9 Determinação da composição química imediata

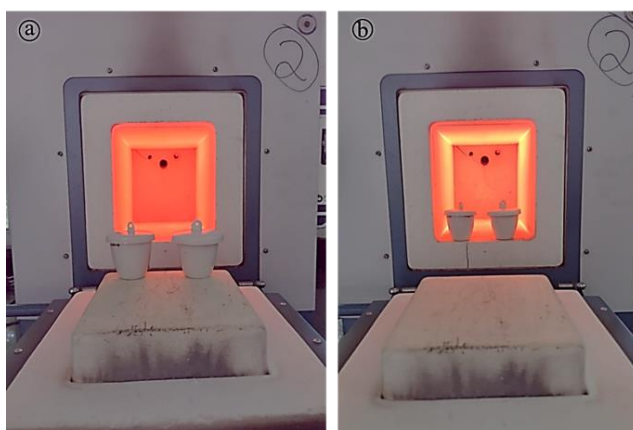
Os caroços de açai foram triturados em um moinho analítico (Ika A1 Basic) e peneirados para seleção das frações retidas entre 40 e 60 mesh. A análise imediata foi conduzida em triplicata de acordo com a norma ASTM D1762/ 84 (ASTM, 2013) para obtenção das variáveis teor de materiais voláteis, teor de cinzas e carbono fixo.

Em cadinhos de porcelana foram adicionados aproximadamente 2,0 g de amostra pesadas em balança analítica com precisão 0,0001g para obtenção da massa úmida. Essas amostras foram secas em estufa durante 1h30min, à temperatura 100 ± 5 °C. Em seguida,

foram armazenadas em dessecador com sílica em gel e pesadas novamente. Foi então determinada a umidade base úmida de cada amostra.

Em seguida, foi determinado o teor de materiais voláteis. A mesma amostra previamente seca foi posicionada na tampa do forno mufla, previamente aquecido a $950 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$, ficando nessa posição durante 2 min (Figura 3a). Passado esse período, os cadinhos foram posicionados na entrada do forno mufla durante 3 minutos (Figura 3b) e, posteriormente no interior do forno mufla com a porta fechada por 6 min. Em seguida, os cadinhos foram esfriados em dessecador com sílica em gel durante 20 minutos. Posteriormente, as amostras foram pesadas na mesma balança analítica.

Figura 4. Análise do teor de materiais voláteis - (a) cadinhos na tampa do forno mufla, (b) cadinhos na entrada do forno mufla.



Após a determinação do teor de voláteis, os cadinhos foram levados novamente para o forno mufla, onde ficaram pelo período de 6h a uma temperatura de $750 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, os cadinhos foram esfriados em dessecador com sílica em gel aproximadamente por 20 min e pesados na mesma balança analítica (Figura 5).

Figura 5. Determinação do teor de cinzas.



O teor de carbono fixo foi calculado subtraindo-se de 100% a soma dos teores de materiais voláteis e cinzas, de acordo com a Equação 10:

$$TCF = 100\% - TMV - TCz \quad (4)$$

Em que:

TCF: teor de carbono fixo (%);

TMV: teor de materiais voláteis (%);

TCz: teor de cinzas (%).

2.2.10 Poder calorífico e densidade enegética

O poder calorífico superior (PCS) foi estimado através da equação 5 com base nas propriedades obtidas na análise química imediata. O poder calorífico inferior (PCI) e o poder calorífico útil (PCU) foram calculados utilizando as Equações 6 e 7 segundo a norma DIN EN 14918 (Deutsches Institut Für Normung, 2010).

$$PCS = \left(19,2880 - 0,2135 \times \frac{MV}{CF}\right) + \left(0,0234 \times \frac{CF}{CZ}\right) - \left(1,9584 \times \frac{CZ}{MV}\right) \quad (5)$$

Em que,

PCS: poder calorífico superior (KJ/ kg⁻¹)

CF: carbono fixo (%);

MV: materiais voláteis (%);

Cz: cinzas (%).

$$PCI = PCS - 206 * H \quad (6)$$

Em que,

PCI: poder calorífico inferior (KJ/ kg⁻¹);

PCS: poder calorífico superior (KJ/ kg⁻¹);

H: teor de hidrogênio (%).

$$PCU = [(PCI * (1 - 0,01 * UBU))] - (23,05 * UBU) \quad (7)$$

Em que:

PCU: poder calorífico útil (KJ/kg⁻¹);

PCI: poder calorífico inferior (KJ/kg⁻¹);

UBU: umidade base úmida (%).

A variável densidade energética (DE) dos resíduos foi determinada pelo produto entre o poder calorífico útil em KJ/kg⁻¹ e a densidade básica em g/cm⁻³.

2.2.11 Análises termogravimétricas (TG)

As análises termogravimétricas foram conduzidas em um analisador térmico automático DTG-60H, desenvolvido pela SHIMADZU (Kyoto, Japão). Para o comportamento da biomassa em combustão foi conduzida análise em atmosfera contendo ar (O₂), em que, o fluxo foi de 50 ml/min⁻¹ variando da temperatura ambiente (20–35 °C) até 600 °C e taxa de aquecimento a 5 °C /min. Para análise do comportamento da biomassa em pirólise, a análise foi conduzida em atmosfera inerte de N₂ com um fluxo também de 50 ml/min⁻¹, com faixa da temperatura ambiente (20–35 °C) a 600 °C e aquecimento a 10 °C/min⁻¹.

Em atmosfera inerte, a primeira derivada das curvas TGs forneceu outros parâmetros da pirólise. O pico observado na curva DTG indicou a temperatura de máxima degradação (T_{max}) e a taxa máxima de degradação térmica (dm/dt_{max}). A temperatura de degradação inicial (Tonset) foi obtida pelas projeções mútuas e cruzadas do segmento antes (horizontal) e depois (vertical) do ponto de intercessão das curvas TG e DTG. A massa residual foi obtida no ponto final da curva TG (a 600 °C). Além disso, as perdas de massa em intervalos de temperaturas fixas (até 200°C, 200-300°C, 300-400°C, 400-500°C e 500-600°C) foram obtidas com base na massa inicial.

Em atmosfera oxidativa a curva DTG permitiu identificar a taxa de perda de massa por minuto e os parâmetros de combustão. Os parâmetros obtidos foram a temperatura de ignição (T_i), a temperatura de queima (T_B), o tempo correspondente à taxa máxima de combustão (t_p), o tempo de ignição (t_{ig}), a taxa máxima de combustão (dm/dt_{max}), a taxa média de combustão (dm/dt_{med}), o índice de combustão (S), o índice de ignição (D) e o índice de inflamabilidade (C). Para obtenção destes foi utilizado o *Software Origin Pro8.5*. O índice de combustão (S, %² min⁻² °C⁻³) ignição (D, % min⁻³) e inflamabilidade (C, % min⁻¹ °C⁻²) foram obtidos respectivamente pelas equações 8, 9 e 10.

$$S = \frac{\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{máx}} \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{méd}}}{T_i^2 \times T_B} \quad (8)$$

$$D = \frac{\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{máx}}}{T_p \times T_{ig}} \quad (9)$$

$$C = \frac{\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{máx}}}{T_2} \quad (10)$$

Em que,

$(dm/dt)_{\text{max}}$: taxa de combustão máxima (% min⁻¹);

$(dm/dt)_{\text{méd}}$: taxa média de combustão;

T_i : temperatura de ignição (°C);

T_B : temperatura de esgotamento (°C);

T_p : tempo correspondente à taxa de combustão máxima (min);

t_{ig} : tempo de ignição (min).

2.2.12 Análises Estatísticas

Após a coleta de dados, estes foram tabulados em planilhas eletrônicas e posteriormente foi realizada a análise descritiva por meio de média, desvio-padrão e coeficiente de variação. Os parâmetros foram analisados seguindo o delineamento inteiramente ao acaso submetido à análise de variância em esquema de parcelas subdividas, em que o tipo de armazenamento foi a parcela e o tempo a subparcela. Foi utilizado o auxílio do programa R Core Team (2017) (FERREIRA et al., 2013).

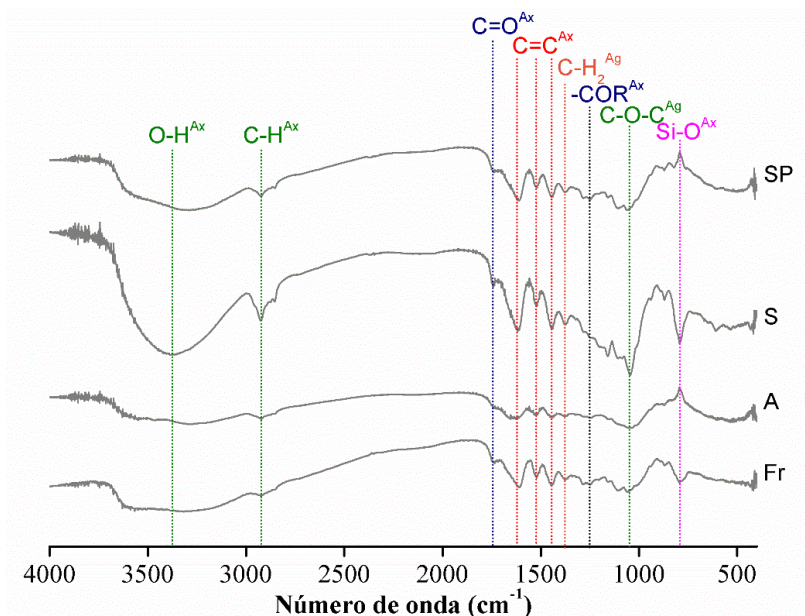
2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise FTIR revelou modificações na estrutura química dos resíduos após 270 dias de estocagem em relação ao resíduo fresco, principalmente para estocagem em solo (Figura 6). Um pico largo pode ser observado no início de cada espectro que absorve a aproximadamente 3200-3799 cm⁻¹ e corresponde à deformação axial do grupamento hidroxila (OH), típica de polissacarídeos, principalmente das ligações de hidrogênio intra e intermolecular da celulose (ROSA et al., 2010; POPESCU et al., 2011), mas também presente na lignina hidrolisada (LI; GE, 2012).

As bandas fracas em 2850 e 2924 cm^{-1} são devido ao alongamento CH_2 simétrico e assimétrico de ligações alifáticas, respectivamente (LIU et al., 2016). Já as bandas que aparecem a aproximadamente 1032 cm^{-1} correspondem à deformação axial das ligações C-O e C-C-O, que se originam de todos os componentes estruturais da biomassa (LAZZARI et al., 2018). A intensificação desses picos nos resíduos estocados em solo e saco plástico indica aumento da concentração dos componentes estruturais em detrimento de componentes não estruturais. O mesmo não ocorreu para a estocagem em água.

Figura 6. Espectro infravermelho do material fresco e estocado.



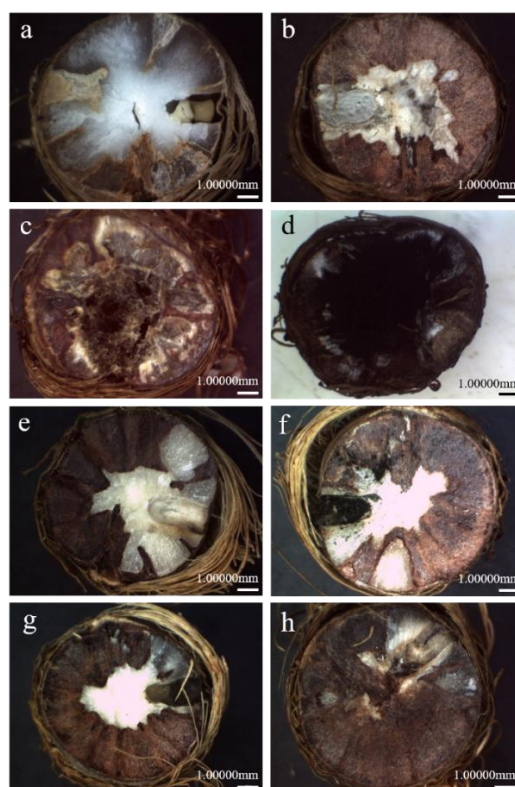
As bandas em 1750 cm^{-1} e 1240 cm^{-1} correspondem ao alongamento dos grupos carbonila (C=O) e acetil (COR) das hemiceluloses, respectivamente (SUN et al., 2005; NETO et al., 2013). Essas bandas para estocagem em solo permaneceram igual as bandas dos resíduos fresco e para a estocagem em saco plástico e foi suavizada na estocagem em água.

As bandas em 1590 cm^{-1} e 1505 cm^{-1} presentes em todos os diagramas correspondem às vibrações e alongamentos, respectivamente, dos grupos C=C no anel aromático de lignina. Enquanto próximo a 1380 cm^{-1} são observadas as deformações das ligações C-H da lignina (LAZZARI et al., 2018). Portanto, as estocagens em solo e saco plástico aumentaram a proporção de lignina em relação às proporções de celulose e hemiceluloses. A celulose e as hemiceluloses são consumidas mais facilmente por degradação aeróbica do que a lignina (DARR; SHAH, 2012).

2.3.2 Caracterização morfológica do endosperma da semente de açaí.

A estocagem alterou as características morfológicas do endocarpo do caroço de açaí, tais como o brilho, a cor e a integridade em relação ao resíduo fresco (Figura 7). Para o resíduo estocado em solo não foi observada a presença de fungos, apenas a perfuração natural do embrião (Figuras 7g, 7h). Já para saco plástico os caroços permaneceram íntegros com a presença de fungos na região do embrião (Figuras 7e, 7f). O resíduo estocado em água foi o que mais sofreu alteração, ocorrendo caroços em vários níveis de degradação para o último dia de estocagem, no qual se tem caroços íntegros, caroços com perfuração e fungos e caroços completamente tomado por fungos (Figuras 7b, 7c, 7d).

Figura 7. Modificação da estrutura morfológica do endocarpo do resíduo do açaí ao longo do tempo para cada ambiente - (a) fresco; (b, c, d) água; (e, f) solo e (g, h) saco plástico;



Os caroços em todas as condições de estocagem apresentaram escurecimento da coloração e perderam o brilho natural, quando comparados ao resíduo fresco.

2.3.3 Extrativos hidrossolúveis

Houve uma redução significativa no teor de extrativos em água fria do resíduo estocado em solo e em água quando comparados com o resíduo fresco (Tabela 1). Já para o teor de extrativos em água quente, apenas o resíduo estocado em solo apresentou redução. As reduções dos teores para estocagem em solo possivelmente se devem à lixiviação, enquanto que em água à solubilização de componentes extraíveis em água fria. Esses resultados confirmam a degradação do resíduo nas estocagens.

Tabela 1. Extrativos hidrossolúveis

Extrativos	Fresco	Solo	Saco Plástico	Água
Água Fria	11,2 \pm 0,71	7,7 \pm 0,06	10,4 \pm 0,04	8,2 \pm 0,46
Água Quente	12,3 \pm 0,52	9,6 \pm 0,26	11,6 \pm 0,52	12,2 \pm 0,99

Protásio et al (2021) encontraram o valor de 10,8% para extrativos do resíduo de açaí em água quente, valor próximo ao encontrado neste estudo para o resíduo estocado em solo e menor do que o encontrado para o resíduo fresco.

Moreira et al. (2016) estudaram a variação dos teores de extrativos na madeira de *Eucalyptus urograndis*, *Eucalyptus urophylla* e *Tectona grandis* L.F de duas diferentes idades e encontraram valores médio de extrativos solúveis para *Eucalyptus urograndis* em água fria que variaram entre 3,3% a 4,6% e em água quente entre 5,9% e 9,8%, valores de extrativos solúveis em água quente próximo ao encontrado neste estudo para o resíduo estocado em solo. Para *Eucalyptus urophylla*, os valores variaram entre 2,0% a 3,8% em água fria e 2,6% a 5,6% em água quente. Para *Tectona grandis*, os valores variaram entre 2,1% e 3,8% para água fria e 6,2% a 8,5% para água quente. Valores menores do que os encontrados neste estudo.

A quantidade de extrativos na biomassa é um fator importante na produção de bioenergia, pois altas porcentagens podem ser fundamentais nas reações iniciais da combustão e da pirólise, além de alguns deles possivelmente aumentarem o poder calorífico (PROTÁSIO et al., 2013b).

2.3.4 Propriedades Físicas do resíduo de açaí

A umidade base seca, a umidade base úmida e a densidade básica foram influenciadas significativamente pelo tipo e tempo de armazenamento, que apresentaram interação (Tabela 2).

Tabela 2. Resumo da análise de variância para as propriedades físicas do resíduo de açaí submetido a três condições de estocagem ao longo tempo.

Fonte de variação	GL	UBU (%)		UBS (%)		DB (g/cm ³)	
		QM	Fc	QM	Fc	QM	Fc
Tipo de Armaz. (TiA)	2	5520,1	1250,31*	29383,8	296,28*	0,05162	156,93*
Erro a	6	4,4	-	99,2	-	0,00033	-
Tempo de Armaz. (TeA)	4	925,6	848,86*	3375,8	105,56*	0,02098	34,74*
TiA*TeA	8	360,4	330,51*	2328,8	72,82*	0,01404	23,25*
Erro b	24	1,1	-	32,0	-	0,00060	-
Total	44	-	-	-	-	-	-
Cve ¹	-	7,82	-	20,27	-	2,47	-
Cve ²	-	3,89	-	11,51	-	3,34	-

GL: grau de liberdade; QM: quadrado médio; Fc: F calculado; Cve: coeficiente de variação experimental; *: Significativo a 5% de significância; ns: não significativo a 5% de significância. UBU: umidade base úmida; UBS: umidade base seca; DB: densidade básica.

Primeiro desdobramento demonstra que o armazenamento em água ocasionou maiores umidades base seca e base úmida nos tempos de 30 a 270 dias (Tabelas 3 e 4).

Tabela 3. Médias de UBU para diferentes condições em diferentes tempos de armazenamento

Armazenamento	Tempo				
	0	30	90	180	270
	-----%-----				
A	44 a	45 a	46 a	54 a	57 a
S	44 a	7 b	8 b	10 b	10 b
SP	44 a	6 b	8 b	10 b	10 b

Médias seguidas pela mesma letra na vertical não diferem entre si de acordo com o teste de tukey a 5% de significância.

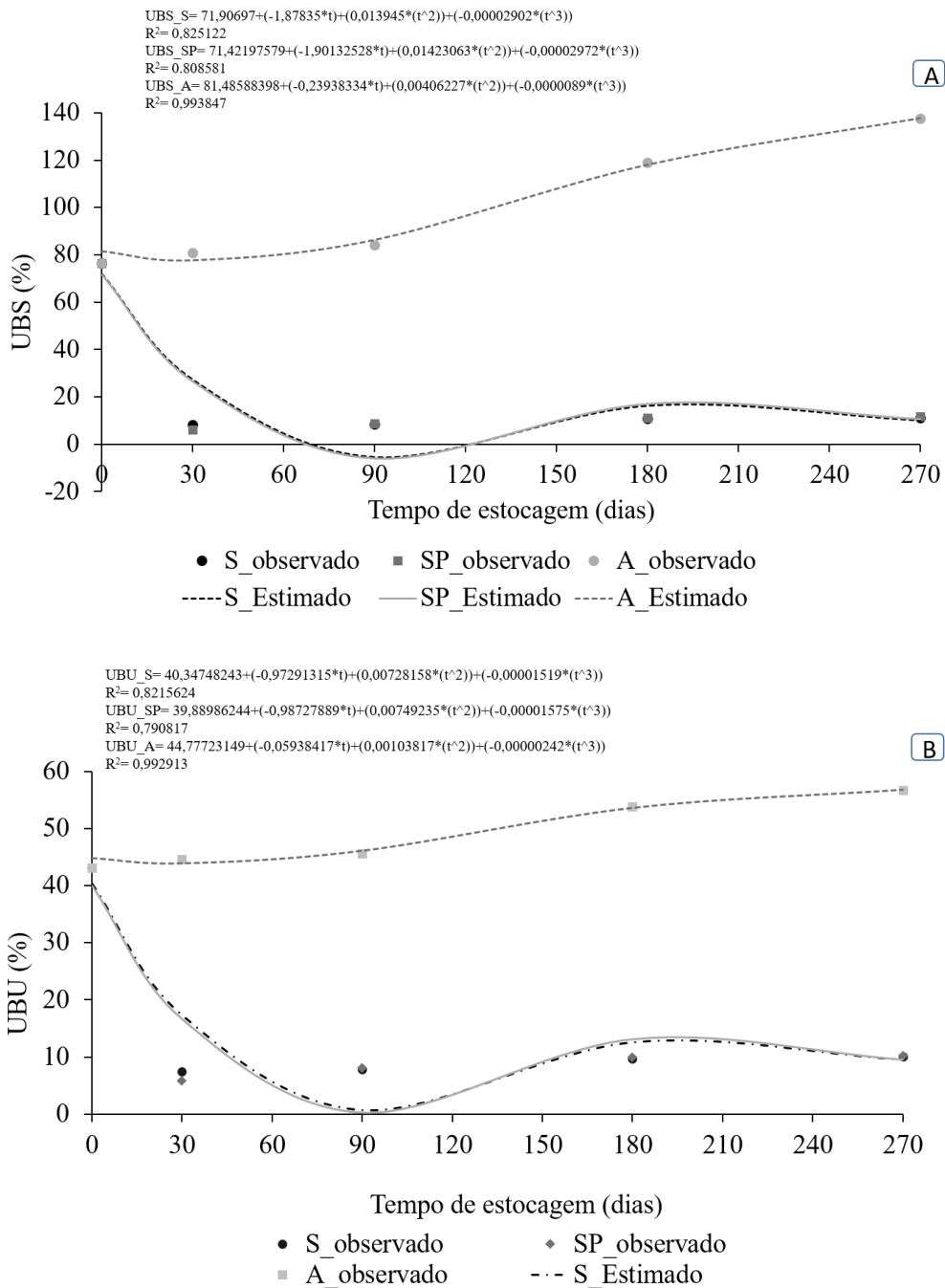
Tabela 4. Médias de UBS para diferentes condições em diferentes tempos de armazenamento

Armazenamento	Tempo				
	0	30	90	180	270
	-----%-----				
A	80 a	81 a	84 a	119 a	137 a
S	80 a	8 b	9 b	11 b	12 b
SP	80 a	6 b	9 b	11 b	11 b

Médias seguidas pela mesma letra na vertical não diferem entre si de acordo com o teste de tukey a 5% de significância.

Para o armazenamento em água, a umidade base seca (UBS) e umidade base úmida (UBU) aumentaram ao longo do tempo. (Figuras 8A, 8B). A UBS do resíduo armazenado em água alcançou 137% após 270 dias. Os armazenamentos em solo e em saco plástico, em geral, diminuíram a UBS e UBU dos resíduos.

Figura 8. Umidade base seca (UBS) e Umidade base úmida (UBU) do resíduo fresco e estocado.



A estocagem protegida do contato direto com água líquida pode causar a redução ou aumento da umidade em biomassas lignocelulósicas, pois se tratam de materiais higroscópicos. A temperatura e umidade relativa do ambiente determinam a umidade de equilíbrio (UE) da biomassa. Se ela estiver com a umidade corrente acima ou abaixo da UE, haverá aumento ou diminuição da umidade, respectivamente. Os menores valores de umidade para a estocagem em solo e saco plástico se deram no período de agosto a outubro (30 e 90 dias) que compreendem o período menos chuvoso da região, o chamado “verão amazônico” e houve um pequeno aumento da umidade no período de janeiro a abril (180 e 270 dias), estando estes no período mais chuvoso, o “inverno amazônico” (MORAES et al., 2005).

Na estocagem em água, valores de umidade base seca acima de 100% a partir de 180 dias indicam um ganho de porosidade do resíduo do açaí que promove a capacidade de conter mais água do que sua própria biomassa para uma unidade de volume. Sendo o caroço do açaí bastante maciço, trata-se de mais um indicativo de degradação.

Os valores encontrados para a estocagem em saco plástico e em solo estão próximos aos valores encontrados por Arede et al. (2020) que são de até 12% (UBS) para o resíduo de açaí estocado. Quanto menor a umidade, melhor é a biomassa para geração de energia, além de diminuir os custos de transporte. Assim, em solo e saco plástico, a secagem natural promovida pela estocagem até 30 dias foi vantajosa.

Os resíduos estocados em saco plástico e em solo apresentaram umidade significativamente inferior quando comparada ao bagaço da cana de açúcar, pois esta biomassa é utilizada logo após a extração do caldo e sai das moendas com umidade de aproximadamente 50%, sendo enviado em seguida às caldeiras para sua combustão (SANTOS et al., 2011). Segundo Kumar et al. (2015), apesar da combustão de qualquer biomassa ser teoricamente possível, para viabilizar esse processo a umidade deve estar no máximo em 50%.

Primeiro desdobramento para densidade básica demonstra diferença entre tipos de armazenamentos a partir de 90 dias, sendo que o armazenamento em água diminuiu mais esta propriedade. Aos 270 dias, o armazenamento em saco plástico resultou em densidade básica menor do que o armazenamento em solo (Tabela 5).

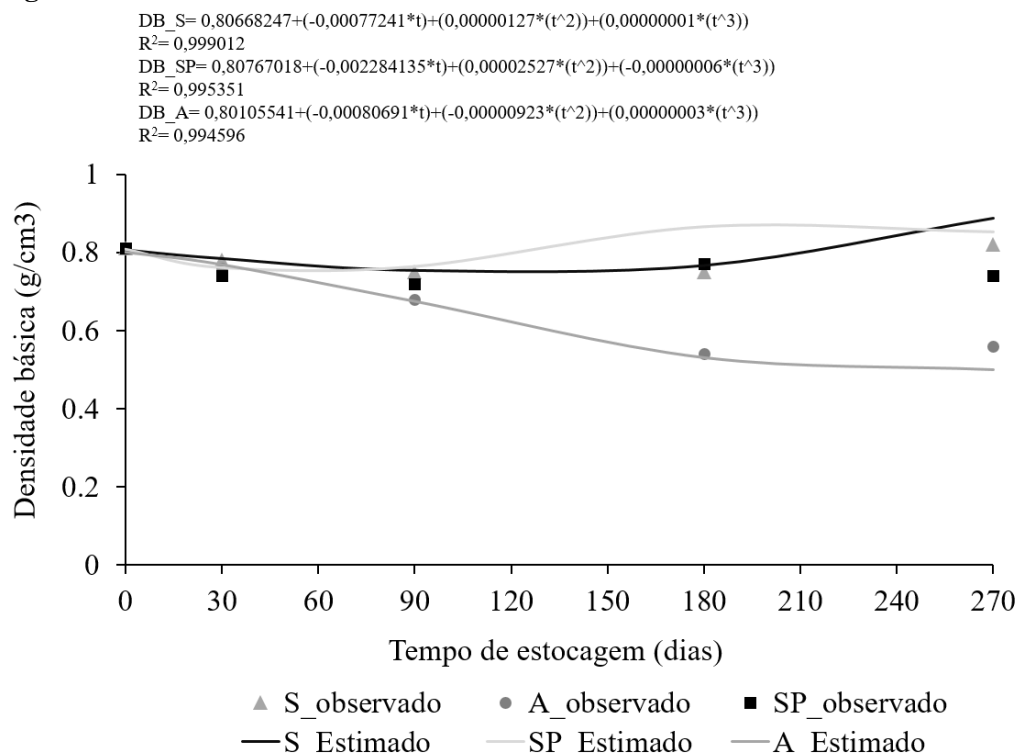
Tabela 5. Médias de Densidade Básica para diferentes condições em diferentes tempos de armazenamento

Armazenamento	Tempo				
	0	30	90	180	270
	-----g/cm ³ -----				
A	0,810 a	0,756 a	0,687 b	0,543 b	0,553 c
S	0,810 a	0,783 a	0,753 a	0,747 a	0,820 a
SP	0,810 a	0,740 a	0,716 ab	0,773 a	0,733 b

Médias seguidas pela mesma letra na vertical não diferem entre si de acordo com o teste de tukey a 5% de significância.

A densidade básica do resíduo estocado em água diminuiu significativamente a partir de 90 dias, chegando a apresentar redução de 31% no último dia de estocagem em relação ao resíduo fresco. O mesmo ocorreu para o resíduo estocado em solo, porém com menor intensidade, chegando a apresentar densidade no último dia de estocagem maior do que o resíduo fresco. Já o resíduo estocado em saco plástico apresentou redução de 11% da densidade até 90 dias, voltando a aumentar em 180 dias e diminuindo novamente em 270 dias (Figura 9).

Figura 9. Densidade básica do resíduo fresco e estocado.



A queda drástica da densidade básica dos resíduos estocados em água corrobora a possibilidade de aumento da porosidade do resíduo. Quanto maior a densidade da

biomassa, maior será o estoque energético e o tempo de combustão (PROTÁSIO, 2014b). Assim, com a exceção da manutenção em solo por 270 dias, esta propriedade foi depreciada rapidamente pela estocagem.

Apesar de apresentar queda na densidade básica em relação ao resíduo fresco, o resíduo de açaí estocado em todas as condições ao longo do tempo apresentou maior densidade do que outras biomassas normalmente destinadas à produção de bioenergia como à do Eucalipto, a qual varia entre 0,4 g/cm³ a 0,5 g/cm³ e para bagaço de cana de açúcar que varia entre 0,104 g/cm³ a 0,120 g/cm³. Por outro lado, apresentou densidade básica menor que a do o resíduo do coco babaçu de 1,3 g/cm³ (PROTÁSIO et al., 2014a).

2.3.5 Composição química imediata do resíduo de açaí

O teor de cinzas foi influenciado significativamente pela interação entre tipo e tempo de armazenamento. Para os teores de materiais voláteis e carbono fixo houve apenas efeito significativo do fator tempo de armazenamento (Tabela 6), não havendo efeito do tipo de armazenamento (Tabela 7).

Tabela 6. Resumo da análise de variância para análise química imediata do resíduo de açaí submetido a três condições de estocagem ao longo tempo.

Fonte de variação	GL	TMV (%)		TCF (%)		TCZ (%)	
		QM	Fc	QM	Fc	QM	Fc
Tipo de Armaz. (TiA)	2	2,7619	5,28 ^{ns}	2,1643	3,29 ^{ns}	0,11273	8,73*
Erro a	6	0,5229	-	0,6572	-	0,01291	-
Tempo de Armaz. (TeA)	4	19,6062	23,37*	15,4353	19,33*	0,38144	18,57*
TiA*TeA	8	1,3752	1,64 ^{ns}	1,6046	2,01 ^{ns}	0,05329	2,59*
Erro b	24	0,8388	-	0,7982	-	0,02054	-
Total	44	-	-	-	-	-	-
Cve ¹	-	0,97	-	3,41	-	7,89	
Cve ²	-	1,22	-	3,76	-	9,95	

GL: grau de liberdade; QM: quadrado médio; Fc: F calculado; Cve: coeficiente de variação experimental; *: Significativo a 5% de significância; ^{ns}: não significativo a 5% de significância. TMV: teor de materiais voláteis; TCF: teor de carbono fixo; TCZ: teor de cinzas.

Tabela 7. Médias de Teor de carbono fixo e materiais voláteis para diferentes condições de armazenamento

Armazenamento	TMV%	TCF%
A	75,29 a	23,90 a
S	74,56 a	23,34 a
SP	74,53 a	24,06 a

Médias seguidas pela mesma letra na vertical não diferem entre si de acordo com o teste de tukey a 5% de significância.

A comparação entre armazenamentos apresentou diferença significativa apenas para o tempo 180 dias, sendo que o armazenamento em água apresentou maior valor (Tabela 8).

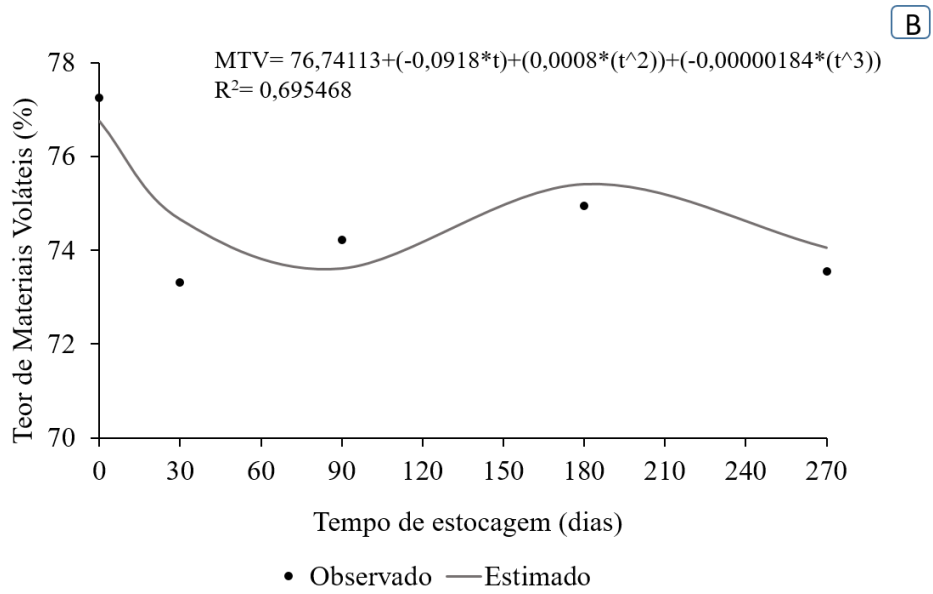
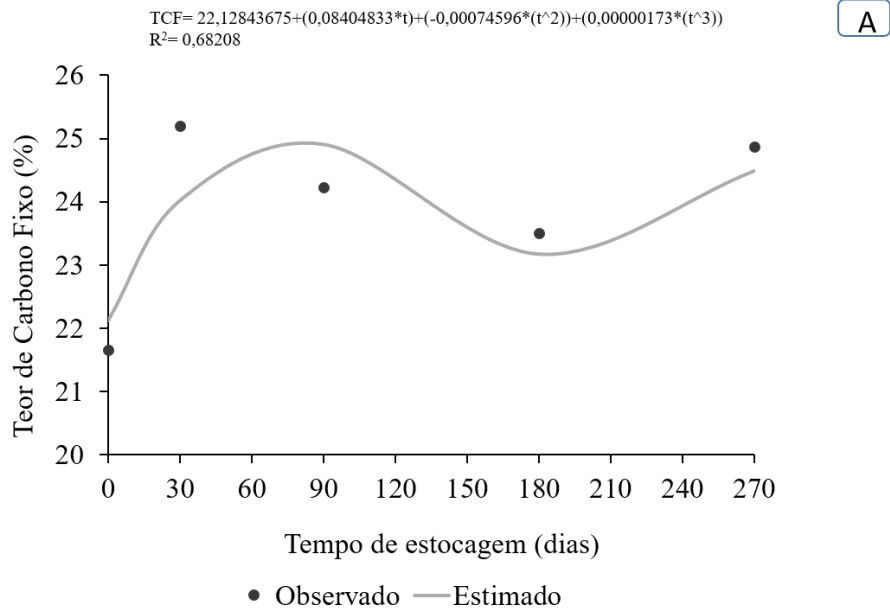
Tabela 8. Médias de Teor de Cinzas para diferentes condições em diferentes tempos de armazenamento

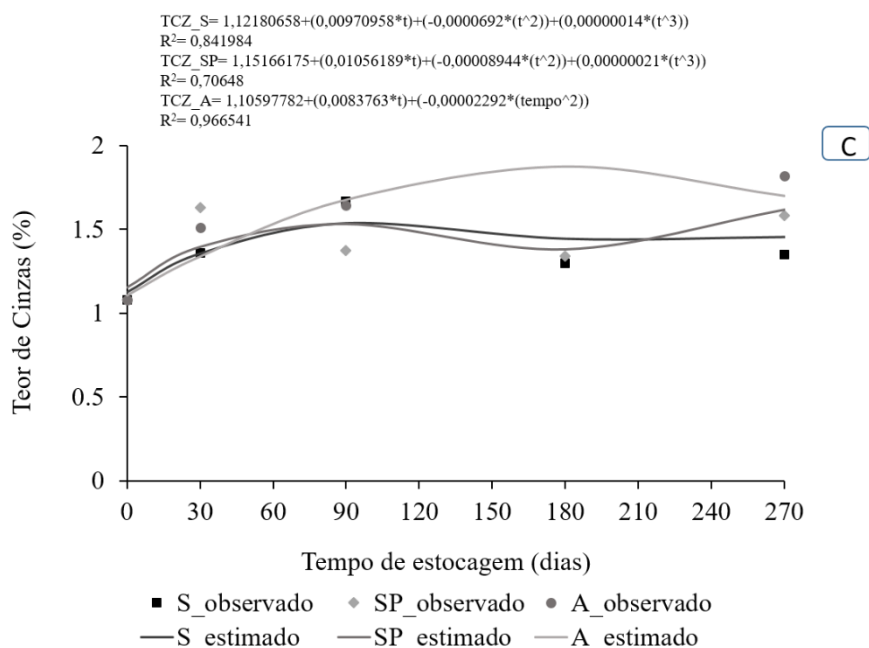
Armazenamento	Tempo				
	0	30	90	180	270
	-----%				
A	1,08 a	1,41 a	1.60 a	1.91 a	1.69 a
S	1,08 a	1,45 a	1.46 a	1.46 b	1.41 a
SP	1,08 a	1,55 a	1.42 a	1.42 b	1.58 a

Médias seguidas pela mesma letra na vertical não diferem entre si de acordo com o teste de tukey a 5% de significância.

Observa-se que a estocagem do resíduo do açaí ocasionou aumento relativo dos teores de carbono fixo e diminuição proporcional dos teores de materiais voláteis para as três condições em relação ao resíduo fresco, independentemente do método de armazenamento. Para o teor de cinzas houve aumento significativo com o tempo de estocagem, especialmente para o armazenamento em água (Figura 10).

Figura 10. Modificação da composição química imediata do resíduo do açaí ao longo do tempo para cada ambiente – (A) teor de carbono fixo (CF), (B) teor de materiais voláteis (MV), e (C) teor de cinzas (CZ).





Resíduos agrícolas tendem a apresentar menor teor de materiais voláteis e maior teor de cinzas quando comparados com a madeira. Protásio (2016) encontrou valores que variaram de 82% a 84% para materiais voláteis e de 0,19% a 0,27% para cinzas em clones de *Eucalyptus*.

Os valores encontrados neste estudo estão próximos aos encontrados por Costa et al. (2020) e Arede et al. (2020) para o resíduo do açaí para as três frações da composição imediata. Os valores de carbono fixo são maiores do que os encontrados por Protásio et al. (2013) que variaram entre 19% para resíduos do café e de 13% para aparas de pinus.

Altos teores de carbono fixo na biomassa são vantajosos para o processo de combustão, pois tendem a residir mais tempo nos aparelhos de queima. Quanto maior o estoque de carbono na biomassa maior será a produção de bioenergia. O aumento do teor de carbono fixo foi compatível com a concentração da lignina nos resíduos estocados (PROTÁSIO et al., 2013b).

2.3.6 Poder Calorífico e Densidade energética

A estocagem em solo aumentou um pouco o poder calorífico superior e inferior, enquanto o poder calorífico útil foi o que mais se alterou. Dessa forma, a alteração na densidade energética também foi baixa, exceto pelo último dia em que ocorreu aumento da densidade básica. Dessa forma, esta estocagem ao final de 270 dias forneceu resíduos com maior densidade energética. A estocagem em saco plástico alterou muito pouco a

densidade energética. Já a estocagem em água depreciou muito estas propriedades (Tabela 9).

Tabela 9. Poder calorífico superior (PCS), poder calorífico inferior (PCI), poder calorífico útil (PCU) e densidade energética (DE) dos resíduos fresco e estocados.

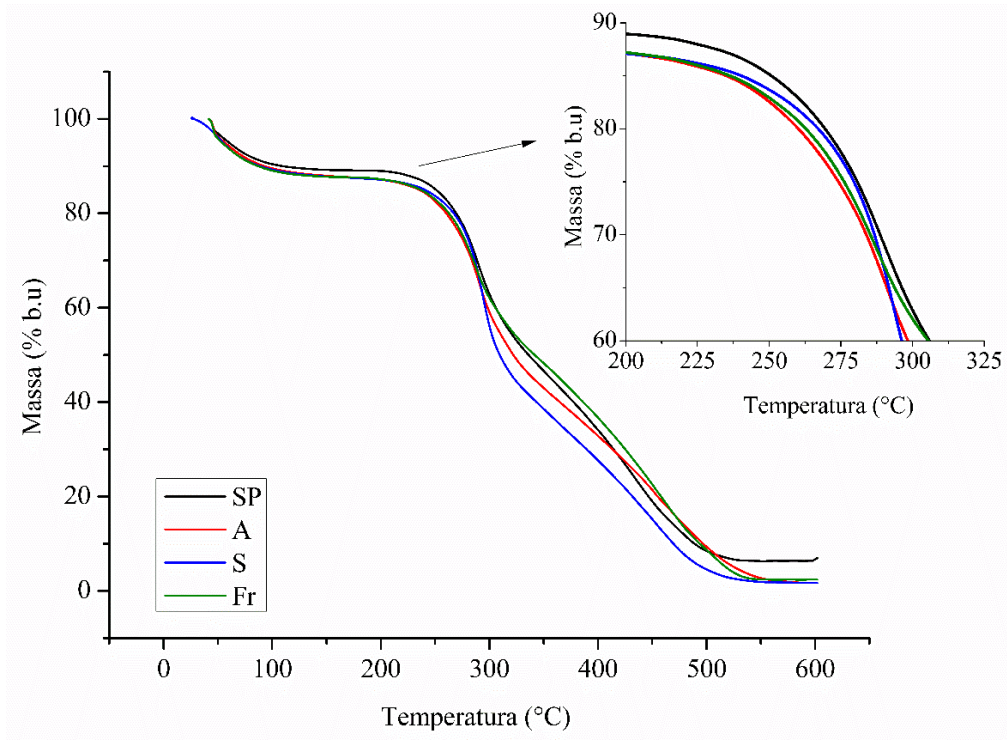
Dia	Tratamento	PCS (MJ/Kg)	PCI (MJ/Kg)	PCU (MJ/Kg)	DE (GJ/m ³)
0	Fresco	18,97	17,73	15,46	12,52
	S	19,07	17,83	16,27	12,69
30	SP	18,95	17,72	16,22	12,00
	A	19,05	17,81	13,68	10,40
	S	18,92	17,69	16,11	12,08
90	SP	18,99	17,76	16,17	11,64
	A	18,96	17,72	15,54	10,56
	S	18,99	17,75	16,01	12,01
180	SP	19,03	17,79	15,86	12,21
	A	18,80	17,56	15,28	8,25
	S	19,05	17,81	16,02	13,14
270	SP	18,99	17,75	15,63	11,57
	A	18,93	17,69	15,23	8,53

Costa et al. (2020) encontraram poder calorífico inferior de 18,98 MJ.kg⁻¹ para o resíduo de açaí, valor próximo ao encontrado neste estudo. Protásio (2016) ao caracterizar o poder calorífico inferior de 14 clones de eucalipto, espécie tradicionalmente utilizada como matéria prima energética, encontrou valores entre 17,66 e 18,27 MJ.kg⁻¹.

2.3.7 Análise termogravimétrica em atmosfera oxidativa: combustão

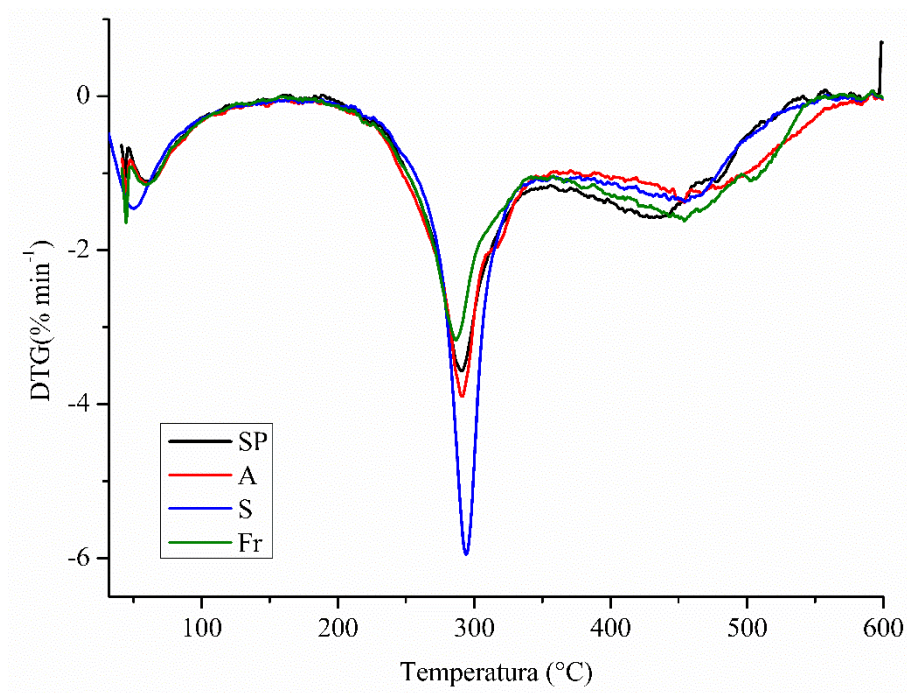
O resíduo estocado em solo foi o que perdeu menos massa até 300 °C, já os resíduos frescos e estocados em água foram os que mais perderam massa no início da degradação térmica (Figuras 11 e 12) devido à alta umidade. Na fase de 300 °C a 400 °C, o resíduo fresco foi o que degradou menos. É possível que haja maior presença de extrativos fenólicos e outros compostos mais resistentes termicamente que geram maior perda de massa no estágio final em relação às demais condições de estocagem.

Figura 11. Curvas TG dos resíduos fresco e estocado.



Os diferentes estágios de perda de massa observados nas curvas DTG são atribuídos aos seguintes estágios da combustão: perda de massa, desvolatilização dos componentes químicos, combustão do material volátil (principal estágio) e combustão do carvão (MIAN et al., 2020; SHER et al., 2020).

Figura 12. Curvas DTG dos resíduos fresco e estocados.



O resíduo estocado em solo apresentou valores superiores quando comparado às outras condições, exceto para T_b e para taxa média de combustão (Tabela 10).

Tabela 10. Análise termogravimétrica dos resíduos fresco e estocado, indicando parâmetros avaliados na combustão: temperatura ignição (T_i); temperatura de esgotamento (T_b); tempo de ignição (t_{ig}); tempo correspondente à taxa de combustão máxima (t_p); taxa máxima de combustão ($Dm/Dt_{máx}$) e taxa média de combustão ($Dm/Dt_{média}$).

Parâmetros	Fresco	Solo	Saco Plástico	Água
T_{ig} (°C)	250,98	256,2	250,51	247,03
T_b (°C)	509,65	478,82	483,82	499,22
t_p (min)	48,03	54,45	49,17	48,98
t_{ig} (min)	41,12	47,08	41,37	40,4
$Dm/Dt_{máx}$ (% min ⁻¹)	3,17	5,95	3,57	3,90
$Dm/Dt_{média}$ (% min ⁻¹)	0,88	0,84	0,83	0,87
Índice de combustão	0,86	1,59	0,98	1,13
Índice de ignição	1,6	2,3	1,8	2,0
Índice de inflamabilidade	0,50	0,91	0,57	0,64

Quanto maior o índice de combustão, melhor será o desempenho de ignição e queima (GALINA et al., 2019). O índice de combustão, levando em consideração todos os fatores como ignição, temperatura de queima e taxa de perda de massa, quantifica o desempenho da combustão (LIU et al., 2015).

O resíduo fresco foi o que perdeu menos massa no segundo estágio de combustão (Tabela 11), indicando ser mais estável, ou seja, tende a ficar mais tempo queimando e pode conter mais lignina quando comparado com as demais condições de estocagem. Já o resíduo estocado em água e em solo foram os que mais perderam massa no segundo estágio indicando a alta concentração de amido.

Tabela 11. Perda de massa e pico de temperatura (T_{max}) durante as três fases de combustão dos resíduos fresco e estocado.

Condição	1° estágio		2° estágio		3° etapa estágio	
	Perda de massa %	T_{max} °C	Perda de massa %	T_{max} °C	Perda de massa %	T_{max} °C
Fresco	12,4	59	37,7	287	47,5	455
Solo	12,5	49	46,0	294	39,7	454
Saco Plástico	10,9	60	42,0	291	40,4	450
Água	12,2	61	47,0	291	38,7	454

2.3.8 Análise termogravimétrica em atmosfera inerte: pirólise

As curvas TG mostram os perfis de perda de massa, a primeira etapa, a partir da temperatura ambiente até 200 °C, ocorre apenas a evaporação de água da biomassa.

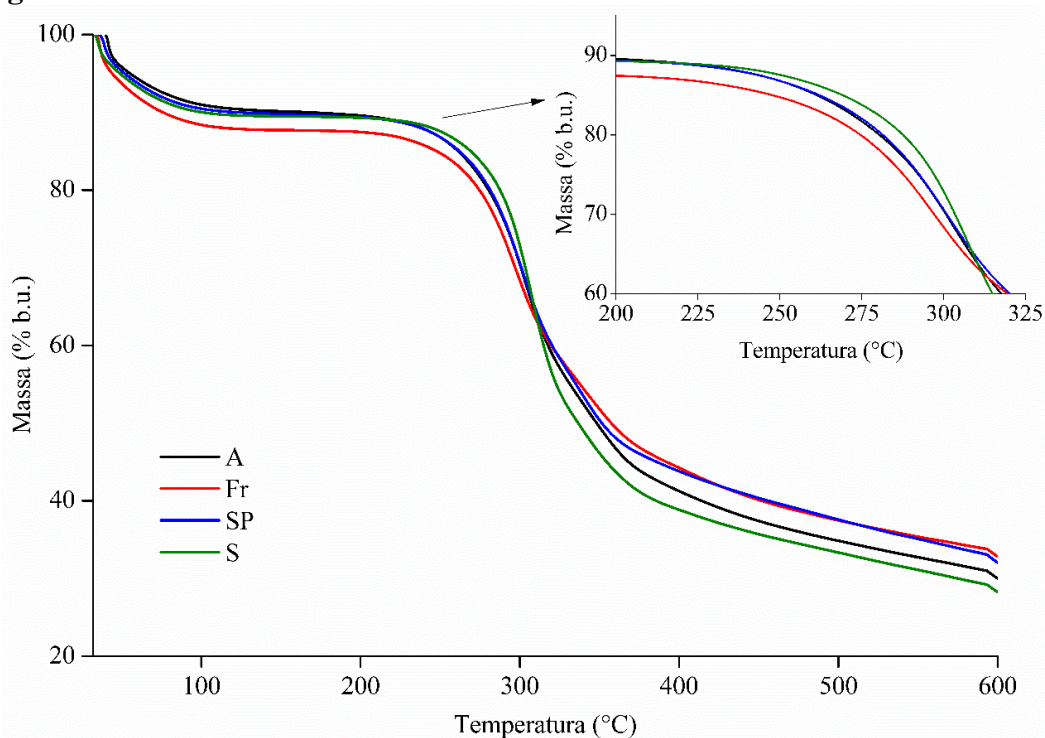
O resíduo fresco perde uma porcentagem maior no início degradando primeiro que as demais condições (Figura 13). Possivelmente o resíduo fresco deve conter maior teor de hemiceluloses, celulose e extrativos de baixa resistência à degradação. Porém, ao atingir a temperatura de 300 °C começa a perder menos massa que os demais, indicando que há a presença de estruturas mais resistentes. Quanto maior a razão extrativos/lignina, maior a perda de massa em temperaturas abaixo de 300°C (PROTÁSIO et al., 2021).

A fase principal de degradação térmica ocorre entre 200 °C e 400 °C (Figura 14), na qual a massa diminui significativamente, e pode ser explicada pela degradação da celulose e das hemiceluloses.

A DTG permitiu identificar a taxa de perda de massa por minuto e os estágios de pirólise. O resíduo fresco apresentou o pico mais acentuado no início da curva DTG. Os resíduos estocados tiveram comportamentos semelhantes, com picos menos acentuados neste primeiro estágio de degradação.

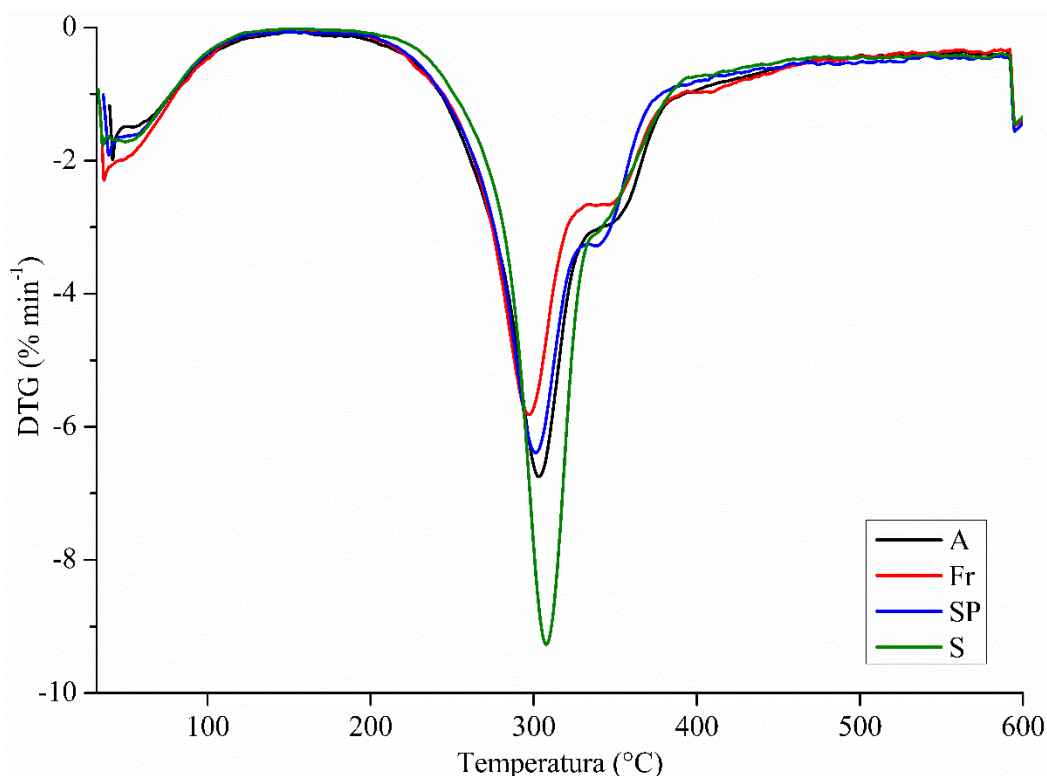
O resíduo estocado em solo apresentou o pico mais acentuado, seguido do resíduo estocado em água e em solo, ou seja, perderam maior quantidade de massa no segundo estágio. O resíduo fresco foi o que menos perdeu massa no principal pico de degradação.

Figura 13. Curvas TG dos resíduos fresco e estocado.



Fr: fresco; A: água; S: solo; SP; saco plástico.

Figura 14. Curvas DTG dos resíduos fresco e estocados.



Fr: fresco; A: água; S: solo; SP; saco plástico.

Apesar da influência mais significativa da holocelulose na etapa principal da pirólise, a decomposição térmica conjunta dos extrativos e da lignina precisa ser considerada (PROTÁSIO et al., 2021).

Em temperaturas acima de 400 °C, a lenta diminuição da massa reflete a pirólise da lignina, o componente mais resistente termicamente da biomassa (PROTÁSIO, 2014)

Costa et al. (2020) encontraram em um estudo com biomassas amazônicas teores de celulose (33%), hemiceluloses (32%) e lignina (23%) para semente do açaí. Já Barros et al (2021) em um estudo com resíduos de açaí encontraram teores de 45% para celulose, 21% para hemiceluloses e 24% de lignina.

O resíduo que apresentou maior temperatura de degradação inicial também apresentou maior temperatura de degradação máxima e taxa máxima de degradação térmica, indicando uma correlação positiva entre as variáveis. O resíduo estocado em solo foi o que apresentou a maior taxa de temperatura de degradação inicial seguido pelo resíduo estocado em água, saco plástico e fresco respectivamente (Tabelas 12 e 13).

Tabela 12. Temperatura de degradação inicial (Tonset), temperatura de degradação máxima (Tmax), taxa máxima de degradação térmica (Dm/Dtmax) da pirólise.

Parâmetros/Condição	Fresco	Solo	Saco Plástico	Água
Tonset (°C)	264	279	265	268
T _{máx} (°C)	297	308	301	303
Dm/Dt _{max} (% min ⁻¹)	5,82	9,27	6,39	6,75

Tabela 13. Perda de massa (%) por faixa de temperatura (°C) e massa residual (%)

Faixa de temperatura	Perda de massa (%)			
	Fresco	Solo	Saco Plástico	Água
ambiente-200 °C	12,5	10,7	10,6	10,4
200-300 °C	18,85	16,04	18,48	18,8
300-400 °C	24,3	34,37	27,05	29,48
400-500 °C	6,81	5,52	6,23	6,42
500-600 °C	4,61	5,06	5,50	4,82
MR (%)	32,6	28,0	32,0	30,0

Analisar a perda de massa em faixas de temperatura fixas visa um melhor entendimento do processo de pirólise de resíduos lignocelulósicos (PROTÁSIO et al., 2021).

2.4 Conclusões

Todas as estocagens do resíduo do açaí avaliadas ocasionaram sua degradação. Entretanto, as estocagens em solo e saco plástico aumentaram as concentrações dos componentes estruturais da biomassa. Com isso, os teores de carbono fixo da biomassa e o poder calorífico aumentaram de forma significativa, compensando pequenas reduções na densidade da biomassa. Além disso, a umidade foi reduzida com esses métodos de estocagem, com um aumento no teor de cinzas. Após 30 dias de estocagem, a umidade diminuiu e o teor de carbono fixo aumentou em comparação ao resíduo fresco e aos demais dias de estocagem. Já a estocagem em água degradou muito o resíduo, mas sem concentrar os componentes estruturais, além disso, a umidade manteve-se alta e a densidade decresceu de forma significativa.

A combustibilidade e a pirólise dos resíduos estocados em água e saco plástico foi pouco alterada em relação aos resíduos frescos. Já a estocagem em solo, apesar das

alterações vantajosas em propriedades bioenergéticas, alterou de forma desvantajosa a combustibilidade e pirólise do resíduo do açaí. Na combustibilidade, o resíduo tem a ignição atrasada e perda de massa muito intensa no segundo estágio. Para a pirólise o resíduo ficou mais estável por esse método de estocagem.

Este trabalho comprovou o potencial bioenergético do resíduo do açaí, altamente resistente às intempéries causadas pelo ambiente, mesmo com seu frequente despejo inadequado, situações que foram aqui simuladas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14.577 – Pasta celulósica e madeira – Determinação do material solúvel em água. Rio de Janeiro, 4 p. 2003.

AREDE, R. S. C.; BATISTA, E. S.; BEZERRA, J. B.; SOUZA, T. M.; BUFALINO, L. Potencial energético do resíduo do despolpamento do açaí sob diferentes condições de estocagem. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 63, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 11941: determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 14929: determinação do teor de umidade. Rio de Janeiro, 2003b.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). D1762–84. Standard test method for chemical analysis of wood charcoal. ASTM International, Philadelphia, 2013.

BRAGA, D. G.; BEZERRA, P. G. F.; LIMA, A. B. F. D.; PINHEIRO, H. A.; GOMES, L. G.; FONSECA, A. S.; BUFALINO, L. Chitosan-based films reinforced with cellulose nanofibrils isolated from *Euterpe oleraceae* MART. **Polymers from Renewable Resources**, v. 12, n. 1-2, p. 46-59, 2021.

BRAND, M. A.; LACERDA, S. R.; OLIVEIRA, J.; LOPES, G. P. R. D.; CASAGRANDE, N. B. Storage of Caatinga forest biomass to improve the quality of wood for energy. **Ciência Rural**, v. 46, n. 7, p. 1178, 2016.

BENTES, V. L. I. **Preparação e caracterização de compósitos a base de fosfatos de ferro suportados em carvões ativados de resíduos de caroços de açaí e do endocarpo de tucumã para aplicação ambiental**. 2017. 137 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.

BUFALINO, L.; GUIMARÃES, A. A.; SILVA, B. M. S.; SOUZA, R. L. F.; MELO, I. C. N. A.; OLIVEIRA, D. N. P. S.; TRUGILHO, P. F. Local variability of yield and physical properties of açai waste and improvement of its energetic attributes by separation of lignocellulosic fibers and seeds. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10, n. 053102, 2018.

COSTA, J. S.; SILVA, M. G.; SCATOLINO, M. V.; LIMA, M. D. R.; ASSIS, M. R.; BUFALINO, L.; NUMAZAWA, S.; TRUGILHO, P. F.; PROTÁSIO, T. P. Relating features and combustion behavior of biomasses from the Amazonian agroforestry chain. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-21, 2020.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG - DIN. DIN EN 14918: Determination of calorific value. Belim: CEN, 2010. 63 p.

DARR, M. J.; SHAH, A. Biomass storage: an update on industrial solutions for baled biomass feedstocks. **Biofuels**, v. 3, n. 3, p. 321-332, 2012.

FERREIRA, E. B.; CAVALCANTI, P. P.; NOGUEIRA, D. A. R. A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. PACOTE: ExpDes -. 2013.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Agrícola Municipal 2019. Rio de Janeiro. 2020. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6949>>. Acesso em: 7 de abril de 2021.

GALINA, N. R.; LUNA, C. M. R.; ARCE, G. L.; ÁVILA, I. Comparative study on combustion and oxy-fuel combustion environments using mixtures of coal with sugarcane bagasse and biomass sorghum bagasse by the thermogravimetric analysis. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 3, p. 741-754, 2019.

LI, Z.; GE, Y. Antioxidant activities of lignin extracted from sugarcane bagasse via different chemical procedures. **International journal of biological macromolecules**, v. 51, n. 5, p. 1116-1120, 2012.

LIMA, A. C.P.; BASTOS, D. L. R.; CAMARENA, M. A.; BON, E. P. S.; CAMMAROTA, M. C.; TEIXEIRA, R. S. S.; GUTARRA, M. L. E. Physicochemical characterization of residual biomass (seed and fiber) from açai (*Euterpe oleracea*) processing and assessment of the potential for energy production and bioproducts. **Biomass Conversion and Biorefinery**, n. 11, p. 925–935, 2021.

LIU, Y.; HE, Z.; SHANKLE, M.; TEWOLDE, H. Compositional features of cotton plant biomass fractions characterized by attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v. 79, p. 283-286, 2016.

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

MARVILA, M. T.; AZEVEDO, A. R.; CECCHIN, D.; COSTA, J. M.; XAVIER, G. C.; DO CARMO, D. D. F.; MONTEIRO, S. N. Durability of coating mortars containing acai fibers. **Case Studies in Construction Materials**, v. 13, e00406, 2020.

MIAN, I.; LI, X.; DACRES, O. D.; WANG, J.; WEI, B.; JIAN, Y.; ZHONG, M.; LIU, J.; MA, F.; RAHMAN, N. Combustion kinetics and mechanism of biomass pellet. **Energy**, v. 205, p. 117909, 2020.

MORAES, B. C.; COSTA, J. M. N.; COSTA, A. C. L.; COSTA, M. H. Variação espacial e temporal da precipitação no estado do Pará. **Acta Amazonica**, v. 35, n. 2, p. 207-214, 2005.

MOREIRA, M. A.; SOUSA, A. L. F. Tratamento e análise de resíduos da produção de açaí: um estudo sob a ótica da ecoeficiência. **Revista Ambiente Contábil**, v. 12, n. 2, p. 279-297, 2020.

NETO, A. R. S.; ARAUJO, M. A.; SOUZA, F. V.; MATTOSO, L. H.; MARCONCINI, J. M. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 529-537, 2013.

POPESCU, M. C.; POPESCU, C. M.; LISA, G.; SAKATA, Y. Evaluation of morphological and chemical aspects of different wood species by spectroscopy and thermal methods. **Journal of molecular structure**, v. 988, n. 1-3, p. 65-72, 2011.

PROTÁSIO, T. P. **Características de crescimento, madeira e carvão para a classificação de clones de *Eucalyptus* spp. visando o uso energético**. 2016. 163 f. Tese (Doutorado em Ciência e tecnologia da madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; CÉSAR, A. A. S.; NAPOLI, A.; MELO, I. C. N. A.; SILVA, M. G. Babassu nut residues: potential for bioenergy use in the North and Northeast of Brazil. **SpringerPlus**, v. 3, n. 124, p. 1-14, 2014a.

PROTÁSIO, T. P. **Biomassa residual do coco babaçu: potencial de uso bioenergético nas regiões norte e nordeste do Brasil**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e tecnologia da madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014b.

PROTÁSIO, T. P.; COSTA, J. S.; SCATOLINO, M. V.; LIMA, M. D. R.; ASSIS, M. R.; SILVA, M. G.; BUFALINO L.; DIAS JUNIOR A. F.; TRUGILHO, P. F. Revealing the influence of chemical compounds on the pyrolysis of lignocellulosic wastes from the Amazonian production chains. **International Journal of Environmental Science and Technology**. p. 1-18. 2021

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; JÚNIOR, M. G.; TRUGILHO, P. F.; MENDES, L. M. Brazilian lignocellulosic wastes for bioenergy production: characterization and comparison with fossil fuels. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 1166-1185. 2013.

PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; REIS, A. A.; TRUGILHO, P. F. 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. 015-028, 2013b.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate polymers**, v. 81, n. 1, p. 83-92, 2010.

SANTOS, M. L.; LIMA, O. J.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Química nova**, v. 34, n. 3, p. 507-511, 2011.

SUN, X. F.; XU, F.; SUN, R. C.; FOWLER, P.; BAIRD, M. S. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. **Carbohydrate research**, v. 340, n. 1, p. 97-106, 2005.

SHER, F.; IQBAL, S. Z.; LIU, H.; IMRAN, M.; SNAPE, C. E. Thermal and kinetic analysis of diverse biomass fuels under different reaction environment: A way forward to renewable energy sources. **Energy Conversion and Management**, v. 203, p. 112266, 2020.

WANG, L.; BARTA-RAJNAI, E.; HU, K.; HIGASHI, C.; SKREIBERG, O.; GRONLI, M.; CZÉGÉNY, Z.; JAKAB, E.; MYRVÅGNES, V.; VÁRHEGYI, G.; ANTAL, M. J. Biomass charcoal properties changes during storage. **Energy Procedia**, v. 105, p. 830-835, 2017.