



KAREN LETÍCIA SANCHEZ COSTA

**BRIQUETES DE BAGAÇO DE CANA COM ADIÇÃO DE
LIGNINA KRAFT: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
FÍSICO-MECÂNICAS E CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO**

LAVRAS – MG

2019

KAREN LETÍCIA SANCHEZ COSTA

**BRIQUETES DE BAGAÇO DE CANA COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT:
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS E CARACTERIZAÇÃO DO
BIO-ÓLEO**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes

Orientador

Prof. Dr. Tiago José Pires Oliveira

Coorientador

**LAVRAS – MG
2019**

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras, em especial o Departamento de Engenharia, ao seu corpo docente e técnico, pela oportunidade e assistência.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes e ao meu coorientador Prof. Tiago José Pires Oliveira, por toda disposição, paciência e dedicação, que tornaram possível a realização deste trabalho.

À Carine e Fabiana, por toda ajuda e disponibilidade na realização dos experimentos.

Aos meus familiares por todo incentivo e apoio incondicional.

A todas as outras pessoas que contribuíram direta e indiretamente, para a realização deste trabalho com todo apoio e amizade.

À FAPEMIG e CNPq, pela bolsa concedida e apoio financeiro.

RESUMO

O bagaço de cana de açúcar é um resíduo industrial, com elevado potencial energético. Entretanto devido à sua baixa densidade, a compactação deste resíduo é uma alternativa que visa promover maior densidade energética, e facilitar o transporte e estocagem desses combustíveis sólidos. A lignina Kraft, também é um resíduo industrial, que possui elevada estabilidade térmica, devido a suas propriedades químicas. O objetivo do trabalho foi avaliar a influência de diferentes concentrações de lignina Kraft como agente aglutinante, nas propriedades físicas e mecânicas dos briquetes. E também caracterizar o bio-óleo produzido a partir da pirólise lenta dos briquetes. Foram produzidos briquetes sem lignina, com 10%, 25%, 50% de adição de lignina Kraft em relação a massa de bagaço de cana. A compactação ocorreu em uma prensa hidráulica sob pressão de 17 MPa e temperatura de 140 °C, durante 8 minutos. Para a avaliação das propriedades dos briquetes realizou-se os testes de análise imediata da biomassa, densidade aparente, expansão longitudinal, resistência à compressão diametral e combustibilidade. A pirólise lenta foi realizada para obtenção do bio-óleo, e foi realizada nas temperaturas de 300°C, 400°C e 500°C. A caracterização do bio-óleo obtido, foi realizada por meio de uma cromatografia gasosa com espectrômetro de massa. Os resultados indicaram que a adição de lignina Kraft favoreceu o processo de compactação dos briquetes, promovendo assim maior densidade aparente e resistência a compressão diametral dos briquetes e também promovendo estabilidade térmica a estes. A pirólise dos briquetes indicou que a presença de lignina influenciou nos compostos obtidos pela análise do bio-óleo, apresentando compostos mais ramificados e com maior número de hidroxilas em suas cadeias orgânicas. Os briquetes com adição de 50% de lignina Kraft apresentaram resultados mais distintos em relação aos demais tratamentos analisados. Contudo todos os tratamentos avaliados apresentaram se aptos de serem empregados para fins energéticos.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica. Briquetagem. Pirólise lenta. Resíduos. Compactação.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular da celulose.	10
Figura 2 – Estrutura dos monômeros que constituem as hemiceluloses.	11
Figura 3 – Provável estrutura da lignina proposta por Nimz (1974).	12
Figura 4 – Álcoois precursores.	13
Figura 5 – Produtos da conversão termoquímica da biomassa lignocelulósicas.	15
Figura 6 – Etapas do processo de briquetagem.	16
Figura 7 – Fluxograma da produção dos briquetes.	27
Figura 8 – Molde utilizado na produção dos briquetes.	28
Figura 9 – Briquetes após a produção.	28
Figura 10 – Equipamento utilizado para realização da combustibilidade.	30
Figura 11– Comparação entre os tratamentos em relação a densidade aparente.	34
Figura 12 – Comparação entre os tratamentos em relação a expansão longitudinal.	35
Figura 13 – Comparação entre os tratamentos para a resistência à compressão diametral.	37
Figura 14 – Gráfico de perda de massa dos briquetes.	38
Figura 15 – Início da combustão dos briquetes de cada tratamento.	38
Figura 16 – Início do consumo dos briquetes de cada tratamento.	39
Figura 17– Maior temperatura obtida dos briquetes de cada tratamento.	39
Figura 18 – Término da combustão dos briquetes de cada tratamento.	40
Figura 19 – Cromatografia dos briquetes pirolisado a 300°C.	41
Figura 20 – Cromatografia dos briquetes pirolisado a 400°C.	43
Figura 21 – Cromatografia dos briquetes pirolisado a 500°C.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação entre proporção e massa utilizada.....	27
Tabela 2 – Dados da análise imediata do bagaço de cana.....	32
Tabela 3 – Compostos detectados e porcentagem de área na pirólise a 300°C (continua).	41
Tabela 4- Compostos detectados e porcentagem de área na pirólise a 400°C (continua).....	44
Tabela 5 - Compostos detectados e porcentagem de área na pirólise a 500°C (continua).....	46

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	8
1 INTRODUÇÃO GERAL	8
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	10
2.1 Biomassa de resíduos lignocelulósicos	10
2.2 Lignina Kraft	13
2.3 Produção de energia por meio de resíduos lignocelulósicos	14
2.4 Briquetagem	15
2.5 Bio-óleo	18
REFERÊNCIAS	20
SEGUNDA PARTE – aRTIGO	23
ARTIGO 1 – BRIQUETES DE BAGAÇO DE CANA COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS E CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO	23
1 INTRODUÇÃO.....	24
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	26
2.1 Caracterização da matéria prima	26
2.2 Análise imediata	26
2.3 Produção dos briquetes.....	27
2.4 Caracterização dos briquetes	29
2.5 Pirólise lenta	30
2.6 Análise dos dados	31
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
3.1 Análise imediata do bagaço de cana.....	32
3.2 Propriedades físicas e mecânicas dos briquetes	33
3.3 Combustibilidade.....	37
3.4 Análise da composição do bio-óleo.....	40
4 CONCLUSÃO.....	48
REFERÊNCIAS	49

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO GERAL

A utilização de fontes alternativas de energia tem crescido mundialmente, buscando minimizar a dependência da matriz energética em relação a fontes não renováveis, como o uso de derivados do petróleo (RÍPOLI; MOLINA; RÍPOLI, 2000).

Alguns resíduos industriais possuem grande potencial energético devido a suas propriedades físico-químicas, porém o seu reaproveitamento direto para a produção de energia pode não ser viável devido a limitações dos equipamentos e a baixa eficiência dos processos, portanto é necessário que se faça modificações na matéria prima para que esta seja capaz de competir com os atuais combustíveis que se encontram no mercado.

O bagaço de cana de açúcar (*Saccharum officinarum*) é um resíduo que possui tal potencial energético, e atualmente é utilizado como matéria prima para produção de etanol de segunda geração e também é empregado nas usinas de açúcar e álcool para geração de energia, por meio da sua queima em caldeiras.

Entretanto essa utilização é problemática, pois é necessário que a caldeira sofra modificações para que o bagaço possa ser utilizado como combustível. Outro problema é a estocagem desse bagaço que devido a sua baixa densidade, há a necessidade de um espaço adequado para a estocagem de grandes volumes de material o que implica também em problemas de transporte (LELA; BARIŠIĆ; NIZETIC, 2016)

Elevados volumes de bagaço de cana de açúcar são produzidos anualmente, representando cerca de 30% da massa de cana de açúcar produzida, sendo que no ano de 2017 a produção de cana de açúcar foi estimada em 633,26 milhões de toneladas (CONAB, 2018). Por isso uma destinação adequada que valorize o potencial energético desse resíduo é necessária.

A utilização de biomassas compactadas na forma de pellets e briquetes é uma forma de promover a concentração da energia presente nessa matéria prima (QUIRINO; BRITO, 1991). E esta pode ser uma alternativa para a utilização dos resíduos de bagaço de cana, que visa otimizar o espaço de estocagem do bagaço, facilitar seu transporte e eliminar a necessidade de alterações no projeto das caldeiras para que possam utilizar diretamente os briquetes como fonte de energia (SCHUTZ; ANAMI; TRAVESSINI, 2010).

O processo de densificação de biomassas por meio da briquetagem já é conhecido a muitos anos, e é utilizado principalmente em países desenvolvidos como principal substituinte

da lenha. Entretanto nos países em desenvolvimento sua utilização é ainda pequena, visto que no Brasil, por exemplo, não existem normas que definem as propriedades que os briquetes precisam atender.

A briquetagem consiste na compactação por meio de pressão aplicada a biomassa, sendo opcional o uso de temperatura e de aglutinantes no processo. Estudos como o de Paula et al. (2011), que avaliou briquetes produzidos a partir de diferentes biomassas e pode concluir que os briquetes produzidos com bagaço de cana apresentaram se inferiores em relação as propriedades como densidade, resistência a compressão e combustibilidade, quando comparados aos briquetes produzidos por exemplo com casca de arroz e serragem de madeira.

A possibilidade de desenvolver briquetes de bagaço de cana modificados a fim de melhorar suas propriedades físico-mecânicas e torná-los uma alternativa viável para a sua utilização como fonte de energia. Um dos principais problemas desses briquetes é sua baixa densidade aparente, que ocorre devido à baixa massa específica do bagaço ($0,6 \text{ g.cm}^{-3}$). Outra característica importante que é desejável nos briquetes de bagaço de cana é sua estabilidade térmica, que visa uma queima mais lenta e controlada (PAULA et al., 2011).

Por isso, a utilização da lignina Kraft como agente aglutinante é considerada uma opção válida para melhorar as características dos briquetes, visto que a lignina Kraft possui estabilidade térmica, devido a sua formação estrutural consistir em uma complexa cadeia carbônica (SOUTO; CALADO; JUNIOR, 2015).

Dado as vantagens da produção dos briquetes como fonte alternativa para produção de energia, o objetivo do seguinte estudo foi avaliar diferentes concentrações de lignina nas propriedades físicas e mecânicas de briquetes produzidos com bagaço de cana. E também realizar a pirólise lenta dos mesmos para obtenção do bio-óleo.

Após a produção foram realizados testes para determinação de propriedades tais como: densidade aparente, comportamento dos briquetes quando submetidos a combustão, resistência a compressão diametral e expansão longitudinal. Em relação ao bio-óleo obtido por meio da pirólise lenta, este foi caracterizado por meio de cromatografia gasosa e espectrometria de massa.

Com isso foi possível avaliar alterações nas propriedades dos briquetes devido a adição da lignina e comparar tais resultados com os encontrados na literatura e nas normas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Biomassa de resíduos lignocelulósicos

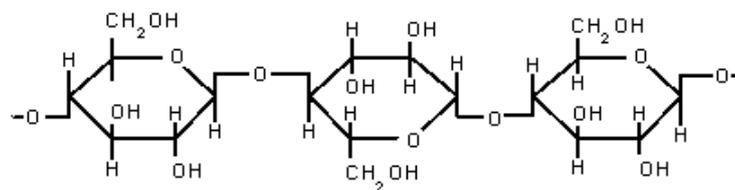
Todo material de origem orgânica, não fóssil e que armazena em seu interior energia química é considerado biomassa (OMACHI et al., 2004).

As “biomassas convencionais”, geralmente, são aquelas utilizadas de maneira não sustentáveis pois são obtidas de maneira não sustentável, como é o caso do carvão e da lenha. Já as “biomassas modernas” são as derivadas de matérias primas sustentáveis, como as madeiras de reflorestamento, bagaço de cana, casca de arroz, entre outros (KAREKESI; LATA; COELHO, 2006) e essas podem ser importante alternativa para produção de energia limpa, com baixa emissão de poluentes (LI; LIU, 2000).

A biomassa vegetal também pode ser chamada de lignocelulósica devido à sua constituição básica formada por frações de: celulose, hemiceluloses e lignina, essas três representam cerca de 90% da massa seca da biomassa vegetal (PANDEY et al., 2000).

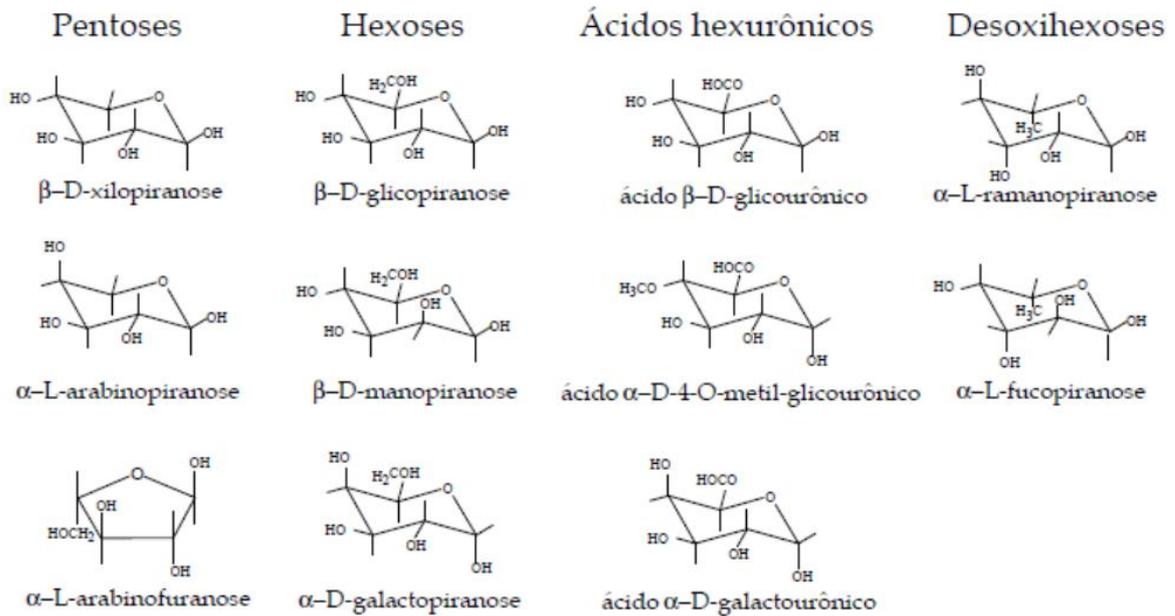
A celulose é composta por polissacarídeos de glicose unidos por ligações β -1,4-glicosídicas (OGEDA; PETRI, 2010), esses polissacarídeos unem-se entre si por meio de ligações de hidrogênio, como representado na Figura 1, formando uma estrutura linear e insolúvel, que irá compor a parede celular dos vegetais.

Figura 1 – Estrutura molecular da celulose.



As hemiceluloses recobrem as fibras de celulose, e são constituídas por derivados da celulose, porém com menor grau de polimerização e formadas por monossacarídeos como as pentoses, as hexoses, os ácidos hexurônicos e as desoxihexoses a manose e xilose, estes estão representados na Figura 2 (FENGEL; WEGENER, 1989).

Figura 2 – Estrutura dos monômeros que constituem as hemiceluloses.

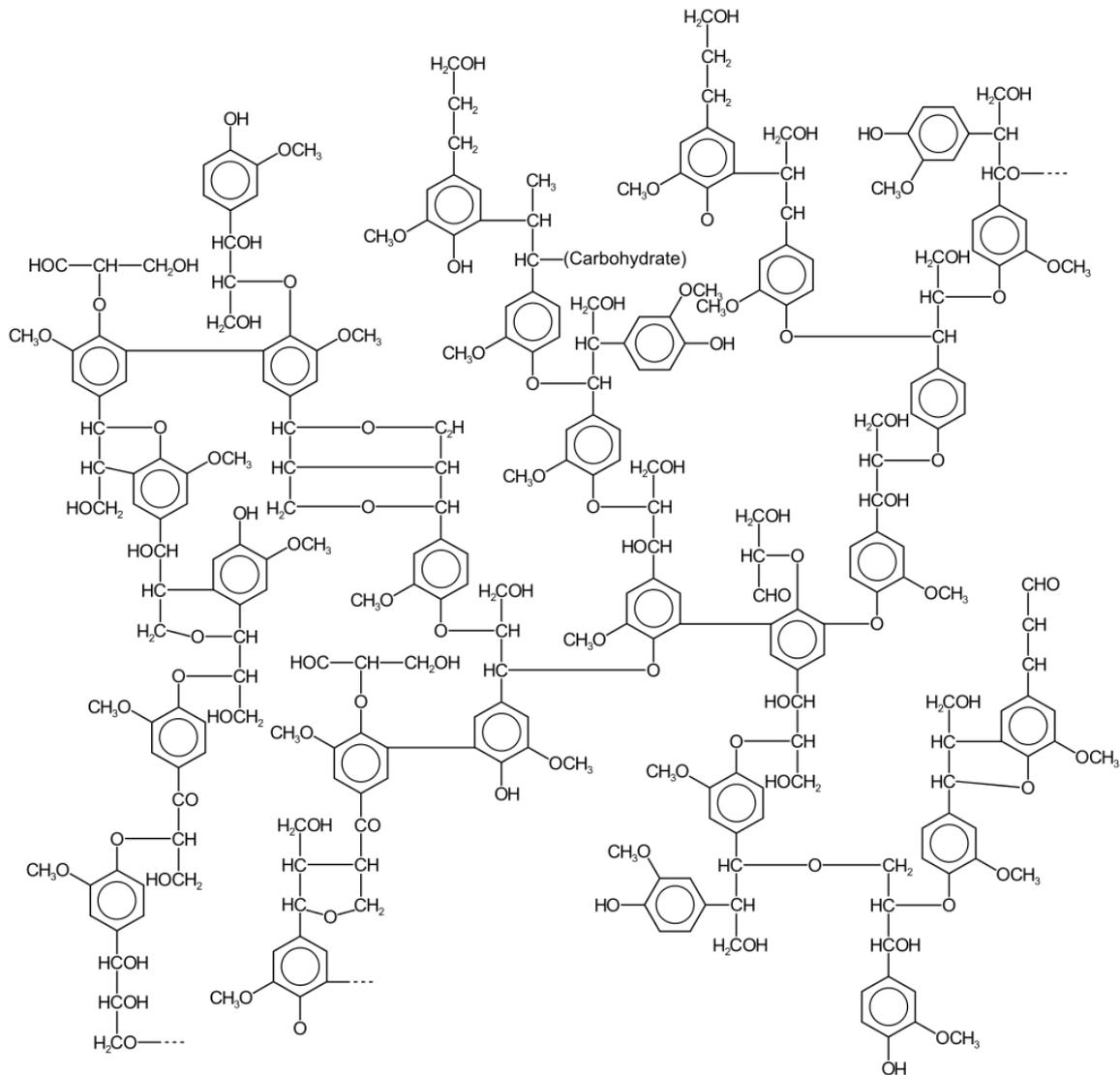


Fonte: Fengel; Wegener (1989).

Os monômeros se unem também por ligações do tipo β -1,4, conferindo conformação linear para a estrutura. A cadeia apresenta uma complexa série de ramificações. A decomposição das moléculas de hemiceluloses é normalmente rápida e excede a taxa de decomposição da celulose (WAGNER; WOLF, 1999).

A lignina por sua vez é constituída por uma classe de materiais correlatos, devido a sua macromolécula complexa (FENGEL; WEGENER, 1989), composta por grupos aromáticos com diferentes tipos de ligações. Está representada na Figura 3, uma possível composição estrutural da lignina, proposta por Nimz em 1974.

Figura 3 – Provável estrutura da lignina proposta por Nimz (1974).



Fonte: Fengel; Wegener (1989).

As biomassas lignocelulósicas também são formadas por uma fração de compostos inorgânicos como: de cálcio (Ca), potássio (K), magnésio (Mg), fósforo (P), sódio (Na), ferro (Fe), silício (Si) e zinco (Zn) (JENKINS, 1990). O excesso de matéria inorgânica na biomassa irá proporcionar maior teor de cinzas desta, o que ocasiona maior deposição de resíduos levando a incrustações em caldeiras e promovendo maior desgaste do equipamento (PROTÁSIO et al., 2013). Essa matéria inorgânica pode derivar de contaminantes do solo que também pode afetar a composição de voláteis e a quantidade de carbono fixo.

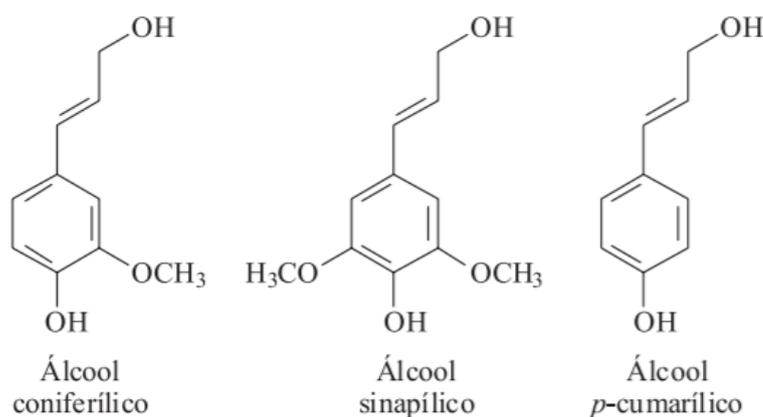
De 2% a 6% em massa da matéria presente nos compostos lignocelulósicos são extrativos formado por compostos como: ácidos graxos, ceras, taninos, resinas, terpenos e carboidratos de baixa massa molecular (JENKINS, 1990).

Portanto a caracterização da biomassa por meio da determinação do seu teor de umidade, cinzas, voláteis e teor de carbono fixo é de fundamental importância para compreender como o material irá se comportar termicamente (NUNES; MATIAS; CATALÃO, 2016).

2.2 Lignina Kraft

A lignina é um produto industrial de baixo valor agregado devido à sua estrutura complexa e sua reatividade incerta. Ela é um polímero complexo aromático, heterogênea e tridimensional formada a partir da desidrogenação dos álcoois: cumarílico (unidade *p*-hidroxifenila), coniferílico (unidade guaiacil) e sinapílico (unidade siringil), a estrutura desses precursores está representada na Figura 4 (SOUTO; CALADO; JUNIOR, 2015).

Figura 4 – Álcoois precursores.



A extração ou recuperação de lignina pode ocorrer de diversas maneiras tais como, processo Kraft, método organosolv, explosão a vapor, entre outros. Entretanto não é possível obter uma estrutura idêntica ao da sua forma nativa, igual se encontra no vegetal, devido aos processos químicos que alteram sua estrutura (PILÓ-VELOSO, 1993). As propriedades da lignina também são alteradas dependendo do tipo de vegetal de origem, pois cada um contém proporções diferentes das unidades básicas que a constituem (SOUTO; CALADO; JUNIOR, 2015).

O processo Kraft é o principal processo de extração de lignina comercial do mundo (TEJADO, et al., 2007). Esse processo consiste no cozimento da madeira em solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, onde durante o cozimento cerca de 90 a 95% da

lignina contida na madeira irá se dissolver na solução, promovendo a liberação das fibras de celulose e hemiceluloses (ALVES, et al., 2015). A solução obtida do processo denomina-se de licor negro e contém diferentes fragmentos de ligninas que são solúveis em águas alcalinas (CHAKAR e RAGAUSKAS, 2004). A solução é recuperada em evaporadores, onde a lignina e os reagentes químicos utilizados são separadas e reaproveitadas em outras etapas do processo.

2.3 Produção de energia por meio de resíduos lignocelulósicos

As biomassas lignocelulósicas podem ser utilizadas para a produção de energia, por meio da geração de calor a partir de sua queima (QUIRINO, 2003). A combustão da biomassa produz cerca de 14% da demanda mundial de energia, sendo o quarto recurso energético mais utilizado (CAI et al., 2017). A biomassa é utilizada como fonte de energia principalmente, por países em desenvolvimento devido ao seu baixo custo e grande disponibilidade (DEMIRBAS, 2005)

Os resíduos de biomassa podem ser utilizados de diversas formas para a produção de energia, podem passar por um processo mecânico de moagem para a obtenção de partículas menores, podem ser utilizados na forma em que se encontram, porém é preciso um controle de umidade nesses casos, e também podem ser utilizados na sua forma compactada, como pellets ou briquetes (VALE; GENTIL, 2008).

Entretanto, apesar do potencial energético desses resíduos, alguns fatores dificultam sua utilização como fonte de energia, tais como:

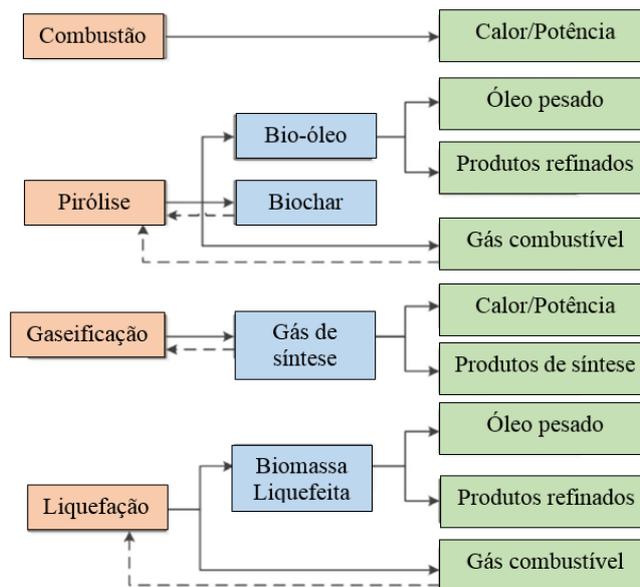
- Umidade: a alta umidade dos resíduos impede que o calor gerado na combustão seja completamente utilizado para a produção de energia, pois parte do calor gerado é utilizado para vaporização da água presente no material;
- Densidade: grande parte dos resíduos lignocelulósicos, como é o caso do bagaço de cana de açúcar, possuem baixa densidade. O que dificulta e encarece seu transporte e estocagem, devido ao grande volume ocupado pelo material (LI; LIU, 2000);
- Heterogeneidade: os materiais não possuem uma forma específica, o que dificulta sua queima uniforme nos equipamentos (LI; LIU, 2000).

A conversão da biomassa em energia pode ocorrer por meio de rotas termoquímicas ou bioquímicas (CAI et al., 2017). A rota termoquímica é atualmente a mais utilizada e

consiste em processos como combustão, pirólise, liquefação e gaseificação (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008). Já a rota bioquímica consiste na utilização de microrganismos ou enzimas para realizar a decomposição da biomassa produzindo combustíveis, como o biogás ou bioetanol (BRETHAUER; STUDER, 2015).

Os principais produtos obtidos de biomassas lignocelulósicas por meio da conversão termoquímica estão representados na Figura 5.

Figura 5 – Produtos da conversão termoquímica da biomassa lignocelulósicas.



Fonte: Cai et al. (2017)

Para a geração de energia por meio de resíduos lignocelulósicos é preciso considerar toda a logística envolvida no processo, tal como: coleta da matéria-prima, manuseio, armazenamento e transporte da biomassa. Em seguida são realizados os processos de pré-tratamento, que envolve a secagem da biomassa, a moagem para redução das partículas e a classificação por meio de peneiras. Posteriormente a essas etapas é que a conversão em energia pode ser realizada e irá incluir também os processos de separação de produtos intermediários gerados na conversão (YUE; YOU; SNYDER, 2014).

2.4 Briquetagem

O processo de briquetagem consiste na compactação da biomassa, a fim de obter um produto de maior densidade e que apresente uma maior razão de energia por unidade de

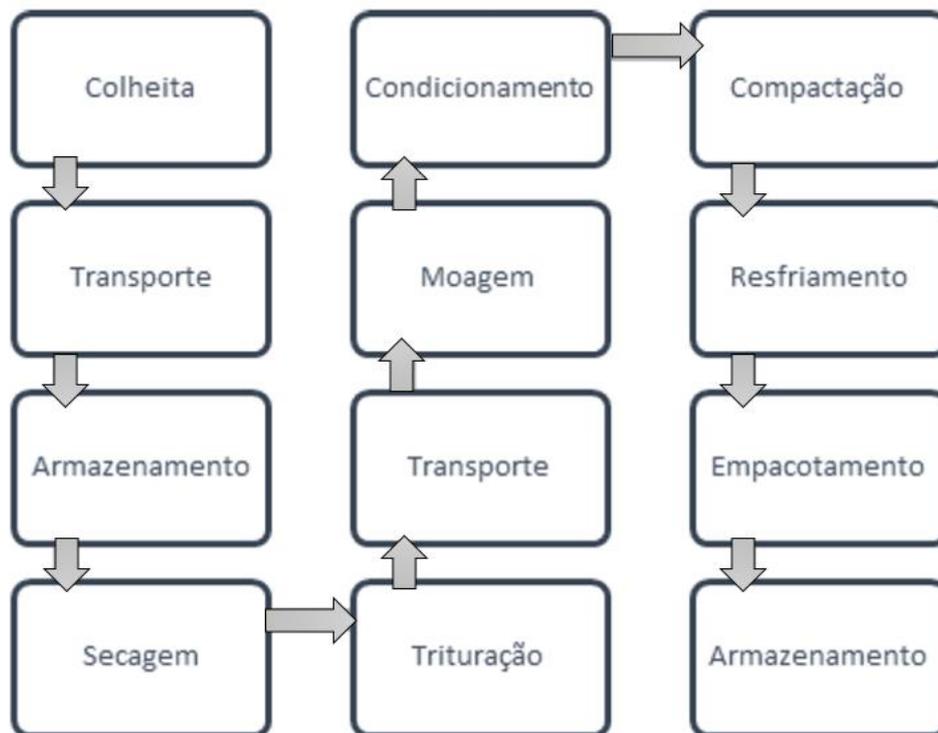
volume (YAMAJI et al., 2013). Os produtos da briquetagem possuem maior valor agregado do que a biomassa *in natura*, por facilitar o manuseio, transporte e estocagem desta.

Segundo Qurino (1991), a redução do volume é em torno de 5 a 7 vezes, sendo que esta pode ser ainda maior dependendo das propriedades da biomassa utilizada e da forma de compactação.

Por meio da compactação da biomassa dois produtos podem ser obtidos, os *pellets* e os briquetes, sendo o primeiro processo conhecido como peletização cujos produtos possuem formato cilíndrico com 6 a 10 mm de diâmetro e 20 a 30 mm de comprimento. Já na briquetagem, processo para produção de briquetes, o produto final apresenta dimensões maiores que as dos pellets, cerca de 50 a 100 mm de diâmetro e 250 a 400 mm de comprimento (OBERNBERGER; THEK, 2004). Os *pellets* devido a sua menor dimensão são mais resistentes à quebra e quedas, quando comparados com os briquetes, entretanto os briquetes apresentam uma maior quantidade de energia por unidade de volume (PAULA et al., 2011).

As principais etapas do processo de briquetagem estão ilustradas na Figura 6, e consiste em etapas de pré-tratamento da matéria prima, produção dos briquetes e armazenamento do produto final.

Figura 6 – Etapas do processo de briquetagem.



Fonte: Nilsson; Bernesson; Hansson, (2011)

A produção dos briquetes é influenciada por diversos fatores como: temperatura, pressão, umidade, dimensão das partículas e utilização de aglutinantes, cada um dos fatores será detalhado abaixo.

O aquecimento da biomassa durante a compactação permite a ativação de compostos, como é o caso da lignina que amolece e age como agente aglutinante em temperaturas entre 100 e 190°C. Briquetes produzidos sem aquecimento apresentam menor durabilidade e taxa de compactação (KALIYAN; MOREY, 2009).

A pressão aplicada no processo tem função parecida com a temperatura, pois promove a ruptura das paredes celulares permitindo a extração dos ligantes naturais presentes na biomassa, tais como: lignina, pectina, proteínas e amido, esses ligantes irão proporcionar uma maior interligação das partículas (DIAS et al., 2012). E também gerar maior aproximação dessas, diminuindo os espaços vazios e proporcionando maior empacotamento dessas (FURTADO et al., 2010).

A umidade da biomassa utilizada na produção dos briquetes está diretamente relacionada com o calor disponível para combustão e também às propriedades físicas e mecânicas adequadas dos briquetes produzidos. Uma maior umidade poderá comprometer o calor disponível para queima do combustível, pois parte do calor estará sendo consumido para aquecer e vaporizar a água presente na biomassa. Por outro lado, uma umidade muito baixa pode acarretar em rachaduras nos briquetes, afetando sua resistência mecânica e durabilidade (TUMULURU et al., 2011).

Os agentes aglutinantes agem como adesivos para as partículas, sendo geralmente utilizados nos casos em que os briquetes produzidos apenas com a biomassa possuem baixa resistência à compressão. Os aglutinantes podem ser diversos, o custo e as propriedades que se deseja obter é que irão determinar o aglutinante a ser utilizado. Os mais comuns em uso no Brasil são: amido de milho, fécula de mandioca, resinas sintéticas, alcatrão vegetal e melado de cana-de-açúcar (DIAS et al., 2012).

A ligação entre o agente aglutinante e as partículas pode acontecer devido à alta pressão utilizada na produção, que promove a ativação e amolecimento dos agentes, bem como à presença de temperatura que também promove o amolecimento dos agentes, como é o caso da lignina. Logo quando a pressão e a temperatura cessam, o ligante enrijece e fixa as pontes entre as partículas (KALIYAN; MOREY, 2009).

A principal propriedade para avaliação da qualidade dos briquetes produzidos é a densidade, pois esta independe da forma e tamanho dos briquetes (PROTÁSIO et al., 2013).

Alta densidade aparente indica maior quantidade de energia, e menor volume, favorecendo o transporte e armazenamento. A densidade aparente é influenciada pela densidade da biomassa utilizada, pressão, temperatura e tempo de compactação (DEMIRBAS, 2005).

Em geral o processo de compactação é vantajoso devido a: (BHATTACHARYA, 2004)

- Aumento da densidade energética por unidade de volume do material;
- Queima mais uniforme e com maiores temperaturas;
- Maior facilidade no transporte e estocagem.

2.5 Bio-óleo

O bio-óleo é o produto líquido da pirólise, que é constituído por complexa mistura de compostos resultantes da quebra das cadeias poliméricas que constituem a biomassa, como a celulose, hemicelulose e lignina (MIGLIORINI et al., 2013).

O bio-óleo apresenta coloração marrom escura, é um líquido viscoso e possui odor desagradável de fumaça. Apresenta em sua composição diversos grupos fenólicos, e geralmente não apresenta compostos de baixo peso molecular, pois estes compostos são arrastados pelo fluxo gasosa liberado na pirólise e não se condensam na fase líquida (CORTEZ; LORA, 2006).

A pirólise consiste na degradação térmica da biomassa, levando a quebra das ligações C-C, presente nos compostos orgânicos que constituem a biomassa. Após a ruptura de tais ligações ocorre a formação de ligações C-O e reações de oxirredução, com a formação de compostos como: fenóis, ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, cetonas e carboidratos. A composição do bio-óleo e a presença de cada composto será determinada pelos parâmetros operacionais, entre eles, temperatura da pirólise, granulometria das partículas, quantidade de massa no reator (CORTEZ; ROCHA; PÉREZ, 2004).

A caracterização do bio-óleo pode ocorrer por meio de diferentes técnicas, a mais usual é a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS), mas também pode ser realizada por ressonância magnética nuclear (NMR) e por meio de análise elementar. A análise por meio de CG/MS possui algumas limitações quando se trata de amostras contendo compostos complexos, pois pode ocorrer a coeluição desses compostos, ocasionando a identificação e quantificação incorreta dos analitos presentes. Para evitar tal

problema é necessário realizar o fracionamento da análise cromatográfica (MIGLIORINI et al., 2013).

REFERÊNCIAS

- ALVES, E. D. et al. Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal. **Revista Liberato**, v. 16, n. 26, p. 101–220, 2015.
- BHATTACHARYA, S.C. Fuel for Thought: The Status of Biomass Energy in Developing Countries. **Renewable energy world**. v. 7, n. 6, p. 122-130, 2004.
- BRETHAUER, S.; STUDER, M. H. Biochemical Conversion Processes of Lignocellulosic Biomass to Fuels and Chemicals – A Review. **Chimia**, v. 69, n. 10, p. 572–581, 2015.
- CAI, J. et al. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 309–322, 2017.
- CHAKAR, F. S.; RAGAUSKAS, A. J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. **Industrial Crops and Products**, v. 20, n. 2, p. 131-141, 2004.
- CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S.; **Biomassa para energia**, Editora da Unicamp, Campinas – SP, Brasil, 2006.
- CORTEZ, L. A. B.; ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M. M.; **Curso "Energia na Indústria de Açúcar e Alcool"** – UNIFEI, Itajubá, 12-16 de julho de 2004, Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa, UNICAMP, 2004, p 1-22.
- DEMIRBAS, A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, n. 2, p. 171–192, 2005.
- DIAS, J. M. C. S. et al. Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais. **Embrapa**, v. 13, 2012.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, ultra structure and reactions**. New York. Walter de Gruyter. p. 66-105, 1989.
- FONTES, S. Produção brasileira de celulose cresce 8,1% em 2016. **Valor**, 2 de fev. 2017. Disponível em: <<https://www.valor.com.br/empresas/4856722/producao-brasileira-de-celulose-cresce-81-em-2016>>. Acesso em: 17 de abr. de 2019.
- FURTADO, T. S. et al. Variáveis do processo de briquetagem e qualidade de briquetes de biomassa florestal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 30, n. 32, p. 101–106, 2010.
- GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources : A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 504–517, 2008.
- JENKINS, B. M. Fuel Properties for Biomass Materials. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON APPLICATION AND MANAGEMENT OF ENERGY IN AGRICULTURE: THE ROLE OF BIOMASS FUELS, May, Delhi, India, p. 21-23, 1990.

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

KAREKEZI, S.; LATA, K.; COELHO, S. T Traditional biomass energy: Improving its use and moving to modern energy use. **Renewable Energy—A Global Review of Technologies, Policies and Markets**, v. 1, p. 231-261, 2006.

KUBO, S; KADLA, J F. Lignin-based Carbon Fibers : Effect of Synthetic Polymer Blending on Fiber Properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 2, p. 97–105, 2005.

LELA, B.; BARIŠIĆ, M.; NIZETIĆ, S. Cardboard / sawdust briquettes as biomass fuel : Physical – mechanical and thermal characteristics. **Waste Management**, v. 47, p. 236–245, 2016.

LI, Y.; LIU, H. High-pressure densification of wood residues to form an upgraded fuel. **Biomass and Bioenergy**, v. 19, n. 3, p. 177–186, 2000.

MIGLIORINI, et al. Caracterização de fenóis no bio-óleo da pirólise de caroço de pêsego por GC/MS e GC×GC/TOFMS. **Scientia Chromatographica**, v. 5, n. 1, p. 47-65, 2013.

NILSSON, D.; BERNESSON, S.; HANSSON, P. A. Pellet production from agricultural raw materials - A systems study. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 679–689, 2011.

NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Biomass combustion systems : A review on the physical and chemical properties of the ashes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 235–242, 2016.

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

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549–1558, 2010.

OMACHI, I. H. et al. Biomassa Florestal para Exportação : O caso da Amcel. **Biomassa & Energia**, v. 1, n. 1, p. 29–36, 2004.

PANDEY, A. et al. Biotechnological potential of agro-industrial residues: Sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**. v.74, p.69-80, 2000.

PAULA, L. E. R. et al. Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 66, p. 103–112, 2011.

PILÓ-VELOSO, D. "Isolamento e análise estrutural de ligninas", **Química Nova**, v. 16, p. 435-448, 1993.

PROTÁSSIO, T. P. et al. Técnicas multivariadas aplicadas à avaliação de resíduos

lignocelulósicos para a produção de bioenergia. **Ciência Florestal**, v. 23, n. 4, p. 771–781, 2013.

QUIRINO, W. F. Utilização Energética De Resíduos Vegetais. **IBAMA**. [S.l: s.n.]. , 2003

QUIRINO, W. F.; BRITO, J. O. Características e índice de combustão de briquetes de carvão vegetal. [S.l: s.n.]. , 1991

RÍPOLI, T. C. C.; MOLINA, W. F. J.; RÍPOLI, M. L. C. Energy potential of sugar cane biomass in Brazil. **Scientia Agricola**, v. 57, n. 4, p. 677–681, 2000.

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

SOUTO, F.; CALADO, V.; JUNIOR, N. P. Fibras de carbono a partir de lignina : uma revisão da literatura. **Revista Matéria**, v. 20, n. 1, p. 100–114, 2015.

TEJADO, A. *et al.* Physico- chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol– formaldehyde resin synthesis, **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1655–1663.

TUMULURU, J. S. *et al.* A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v. 5, p. 683–707, 2011.

VALE, A. T.; GENTIL, L. V. Produção e uso energético de biomassa e resíduos agrofloretais. **Tecnologias aplicadas ao setor madeireiro III**. Jerônimo Monteiro, p. 196–246, 2008.

VAZ JR, S. *et al.* Estudo da Aplicação de Lignina Kraft em Formulação de Liberação Controlada para Manejo Integrado de Pragas. **Embrapa Agroenergia**, v. 17, p. 46, 2018.

WAGNER, G. H.; WOLF, D. C. Carbon transformations and soil organic matter formation; **Principles and applications of soil microbiology**, v. 2, p. 285–332, 2005.

YAMAJI, F. M. *et al.* Análise do comportamento higroscópico de briquetes. **Energia na agricultura**, v. 28, n. 1, p. 11–15, 2013.

YUE, D.; YOU, F.; SNYDER, S. W. Biomass-to-bioenergy and biofuel supply chain optimization: Overview, key issues and challenges. **Computers and Chemical Engineering**, v. 66, p. 36–56, 2014.

SEGUNDA PARTE – ARTIGO

ARTIGO 1 – BRIQUETES DE BAGAÇO DE CANA COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS E CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO

RESUMO

O Brasil é um grande produtor de resíduos agroindustriais, como é o caso do bagaço de cana de açúcar provindo principalmente da produção de açúcar e álcool, e da lignina derivada principalmente da indústria de papel e celulose. Em geral, as biomassas lignocelulósicas apresentam potencial energético e a sua compactação favorece a utilização desta energia, pois permite que o transporte e armazenamento da mesma seja otimizado, além de promover bem maior concentração de energia por unidade de volume. O estudo teve como objetivo avaliar como a adição de lignina Kraft, influência nas propriedades físicas e mecânicas dos briquetes de bagaço de cana de açúcar, bem como realizar a pirólises lenta desses briquetes e determinar sua composição por meio de uma análise cromatográfica e espectrometria de massas. A compactação da biomassa com adição de lignina ocorreu em uma prensa hidráulica, durante 8 minutos, sob pressão de 17 MPa a 140°C. As concentrações de lignina adicionadas foram de 10%, 25%, 50%, em relação a massa de bagaço e cana utilizada, e também foram produzidos briquetes sem adição de lignina Kraft. Realizou se a análise imediata do bagaço de cana de cana de açúcar, para determinação do seu teor de umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo. Os briquetes foram armazenados em sala climatizada com umidade controlada em 65% e temperatura de 20°C, foram realizados os testes de: densidade aparente, expansão longitudinal, combustibilidade e resistência à compressão diametral. Eles também foram pirolisados nas temperaturas de 300°C, 400°C e 500°C. O bio-óleo obtido foi analisado por meio de cromatografia gasosa e espectrômetro de massas. De acordo com os resultados obtidos os briquetes com adição de 50% de lignina Kraft, foram os que apresentaram resultados mais distintos, apresentando maior densidade, maior resistência a compressão diametral e combustão mais lenta, quando comparados aos briquetes com as demais adições de lignina. A análise do bio-óleo indicou que a adição de lignina proporcionou maior número de compostos com cadeias orgânicas mais ramificadas e com maior número de hidroxilas.

Palavras-chaves: Biomassa lignocelulósica. Briquetagem. Pirólise lenta. Resíduos. Compactação.

1 INTRODUÇÃO

A produção de cana de açúcar (*Saccharum officinarum*) no período de 2017/2018 foi estimada em 633,26 milhões de toneladas segundo a Companhia Nacional de Abastecimento-CONAB. Sendo que cada tonelada de cana gera entre 240 a 300 kg de bagaço e aproximadamente 200 kg de palhas e ponteiros (DIAS et al., 2012). Antigamente era comum se queimar os resíduos da cana antes da colheita para facilitar a colheita manual e o transporte, entretanto, por razões ambientais, econômicas e agrônômicas a colheita manual foi sendo substituída por colheitadeiras mecânicas, que realizam a separação das folhas secas e da palha e depositam estas no chão, a fim de evitar a erosão do solo e também realizam a reposição de matéria orgânica no solo, entre outros fatores (LEAL et al., 2013).

Em relação ao reaproveitamento do bagaço de cana de açúcar, este, por possuir potencial energético pode permitir a diversificação da matriz energética do país, promovendo assim maior independência em relação aos combustíveis não renováveis (RÍPOLI; MOLINA; RÍPOLI, 2000), além de contribuir para o reaproveitamento de toneladas de resíduos gerados na produção de açúcar e álcool. Atualmente o bagaço de cana é utilizado em duas principais vertentes, uma como matéria prima para biocombustíveis de segunda geração e outra como geração direta de energia por meio de sua queima nas caldeiras das usinas de açúcar e álcool (FURTADO et al., 2010).

Outro produto da agroindústria, é a lignina gerada principalmente no processo de produção de polpa Kraft. A lignina Kraft é um material de baixo custo e que atualmente apenas cerca de 2% do volume produzido é utilizado na queima para reaproveitamento energético na própria planta industrial (KUBO; KADLA, 2005).

O Brasil produziu em 2016 cerca de 18,77 milhões de toneladas de celulose, sendo considerado o quarto maior produtor do mundo (FONTES, 2017). Para cada tonelada de polpa produzida obteve-se de 595 a 630 kg de lignina recuperada do processo Kraft, isto representa que no ano de 2016 foram produzidas de 11,17 a 11,83 milhões de toneladas de lignina (VAZ et al., 2018).

A lignina é um material termoplástico, com grande estabilidade térmica devido à sua complexa estrutura molecular, heterogênea e com alto teor de carbono (SOUTO; CALADO; JUNIOR, 2015).

A compactação da biomassa por meio da produção de briquetes é uma alternativa para o reaproveitamento desses resíduos. Pois, proporciona a formação de um combustível sólido com densidade energética cinco vezes maior, pelo menos, quando comparado ao mesmo

voluma da biomassa sem a compactação (QUIRINO; BRITO, 1991). A compactação também permite maior facilidade de transporte, além de reduzir significativamente o volume da biomassa e permitir um tempo de armazenamento desta (SCHUTZ; ANAMI; TRAVESSINI, 2010).

O estudo de melhorias na qualidade de produção dos briquetes é de grande importância, visto que a demanda na produção briquetes é crescente (MARTINS et al., 2016). Portanto, tem se a necessidade de melhorar o processo de compactação da biomassa, a fim de obter produtos mais densos, que apresente maior densidade energética e que possua maior resistência.

Visando aumentar a estabilidade térmica dos briquetes de bagaço de cana e também favorecer uma ligação mais eficiente das partículas, elegeu a utilização da lignina Kraft como agente aglutinante do processo de compactação. Devido a lignina apresentar complexa estrutura molecular, o que lhe garante estabilidade térmica (SOUTO; CALADO; JUNIOR, 2015). E também sua temperatura de transição vítrea estar entre 100 e 190 °C, fazendo com que nesta faixa de temperatura ela amoleça e aja como um aglutinante para as partículas. (BRAUN; HOLTMAN; KADLA, 2004).

O objetivo do estudo foi avaliar a influência da adição de lignina Kraft em diferentes concentrações, no comportamento físico e mecânico de briquetes produzidos com biomassa de bagaço de cana, por meio de análises como: densidade aparente, resistência à compressão diametral e combustibilidade. Também foi analisado a composição do bio-óleo gerado pela pirólise lenta desses briquetes, em diferentes temperaturas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização da matéria prima

O bagaço de cana utilizado foi fornecido pela cachaçaria Bocaina, localizada na cidade de Lavras – Minas Gerais. O bagaço de cana foi, inicialmente, seco em estufa com circulação forçada de ar na temperatura de 60 °C até atingir umidade média de 7%; posteriormente o bagaço foi processado em moinho do tipo martelo e então classificado em peneiras de 18 e 40 Mesh. A fração de bagaço utilizada foi a retida na peneira de 0,42 mm.

A lignina Kraft foi cedida pela empresa Suzano Papel e Celulose, e apresentou granulometria de aproximadamente 0,18 mm.

2.2 Análise imediata

O teste para determinação da umidade da biomassa foi realizado em triplicata com aproximadamente 0,5 g de bagaço de cana úmido, com granulometria entre 0,42 mm a 0,18 mm, em cada cadinho e seco em uma estufa de esterilização e secagem Marconi – MA033/1, até a obtenção de massa constante.

A determinação do teor de voláteis (TV) foi realizada utilizando um forno do tipo mufla da marca Marconi – MA385/3, com temperatura de 900 °C. A análise foi realizada em triplicada, com 1 g de bagaço de cana com granulometria entre 0,42 mm a 0,18 mm, em cada um dos cadinhos, que foram tampados e posicionados primeiramente na porta da mufla por 2 minutos, em seguida na entrada da mufla durante 3 minutos e posteriormente foram no interior da mufla, com a porta fechada, durante 6 minutos. As amostras então foram acondicionadas em um dessecador por um período de 1 hora antes da determinação da massa final.

Para a realização do teste de teor de cinzas (TC) foram utilizadas as mesmas amostras de determinação do teor de voláteis, porém agora com os cadinhos sem tampas e com mufla na temperatura de 750 °C, decorrido o tempo de 4 horas após o aquecimento da mufla, as amostras foram resfriadas em um dessecador por 1 hora e em seguida foi determinado a massa final das cinzas.

Com os dados de teor de voláteis e de cinzas foi possível calcular o teor de carbono fixo da biomassa, por meio da Equação 1:

$$TCF (\%) = 100 - TV - TC \quad (1)$$

TV: teor de voláteis; TC: teor de cinzas

2.3 Produção dos briquetes

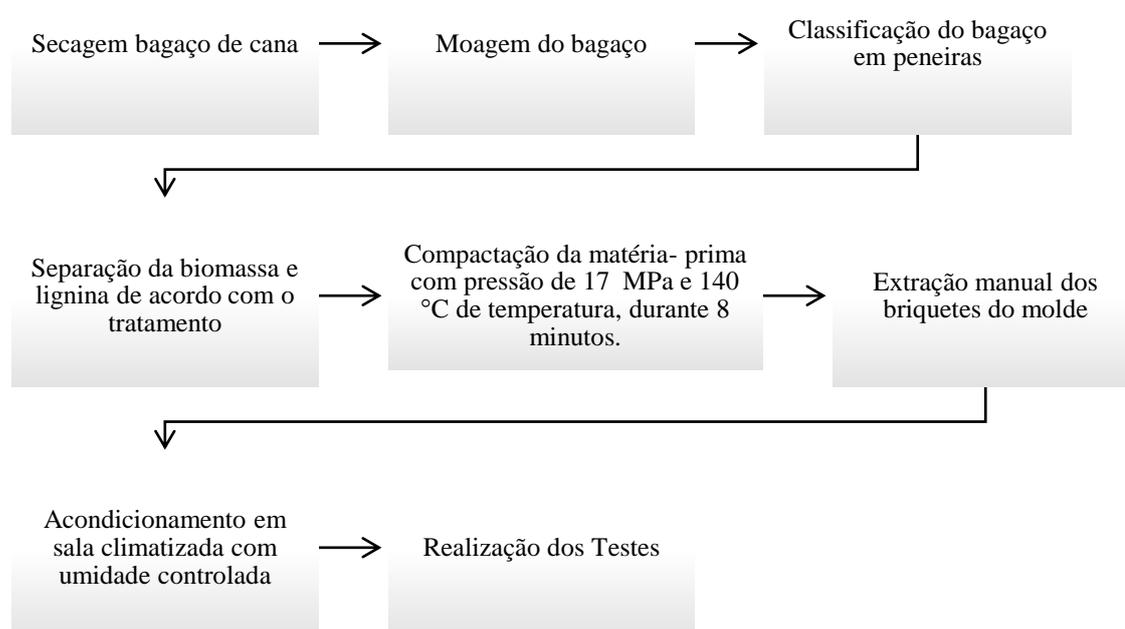
Os briquetes foram produzidos com biomassa de bagaço de cana e adição de lignina, de acordo com as seguintes proporções de adição: sem lignina, 10%, 25% e 50% de lignina em massa de bagaço de cana. A quantidade de material utilizada, foi determinada pela limitação do volume do molde. As massas médias aproximadas, para cada uma das proporções estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Relação entre proporção e massa utilizada.

Composição	Massa bagaço de cana (g)	Massa de lignina (g)
Sem lignina	44,59	0,00
10% de lignina	40,00	4,45
25% de lignina	33,58	11,19
50% de lignina	22,23	22,23

Um fluxograma simplificado das etapas do processo está ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Fluxograma da produção dos briquetes



Um molde, como representado na Figura 8, com dimensões de 70 mm de diâmetro e 100 mm de altura, foi utilizado para a produção dos briquetes. A mistura de bagaço de cana e lignina foram inseridas no molde (de acordo com as proporções especificadas na Tabela 1) e em seguida comprimida durante 8 minutos em prensa hidráulica elétrica (modelo MA098/A110) com pressão ajustada em 17 MPa e temperatura de 140 °C.

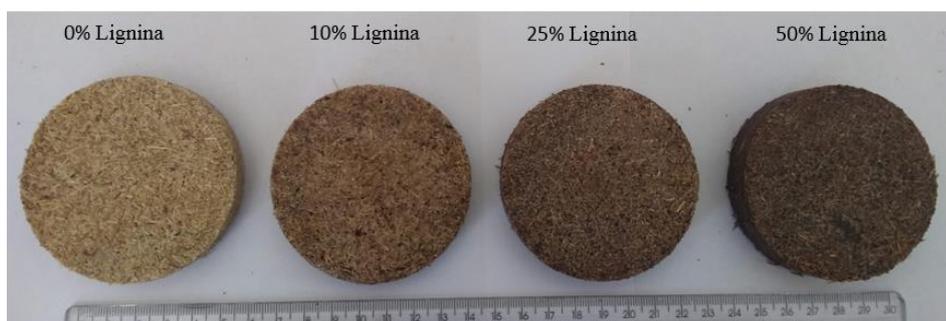
Figura 8 – Molde utilizado na produção dos briquetes.



Fonte: Do autor

Os briquetes foram imediatamente extraídos do molde após a prensagem e armazenados em sala climatizada com temperatura de (20 ± 2) °C e umidade de (65 ± 6) % até atingirem massa constante. Na Figura 9 estão representados os briquetes produzidos. Foram produzidos 21 briquetes de cada composição.

Figura 9 – Briquetes após a produção.



Fonte: Do autor

2.4 Caracterização dos briquetes

A densidade aparente foi determinada pelo método estereométrico, a partir da obtenção da massa, por meio de balança analítica, e das dimensões, por paquímetro digital, foi realizada a medição de todos os briquetes produzidos.

A expansão longitudinal foi determinada para três corpos de prova de cada composição. Para esta propriedade mediu-se a espessura de cada briquete com paquímetro digital, a medição foi realizada logo após a produção e depois de 72 horas de climatização. A variação da expansão longitudinal foi determinada conforme a Equação 2:

$$EL (\%) = \frac{E_{final} - E_{inicial}}{E_{inicial}} \cdot 100 \quad (2)$$

E_{final} : espessura do briquete após 72h de climatizados.

$E_{inicial}$: espessura do briquete após a produção.

O teste de resistência a compressão diametral foi realizado na máquina universal de ensaios Arotec com capacidade máxima de 2 toneladas. A carga foi aplicada no sentido perpendicular ao de compactação dos briquetes, com velocidade de 3 mm/min, conforme descrito por Yamaji, et al. (2013). Foram utilizados 5 corpos de prova de cada composição no teste.

A fim de avaliar a combustibilidade dos briquetes, um equipamento semelhante ao utilizado por Quirino e Brito (1991) foi desenvolvido e adaptado como representado na Figura 10. O aparato indicado na Figura 10 foi colocado sob uma balança e abaixo do briquete foi disposto uma massa de 45g de álcool anidro. No mesmo instante em que adicionou se 25g de álcool anidro sob o briquete, adicionou se também calor e então a balança foi tarada.

A cada minuto da combustão foram coletados dados de perda de massa e temperatura dos briquetes que foi medida pelo termopar localizado na superfície do corpo de prova. Com o auxílio de uma câmera de infravermelho (Fluke Ti400) foram registradas imagens térmicas para determinar o perfil de queima dos briquetes.

Figura 10 – Equipamento utilizado para realização da combustibilidade.



Fonte: Do autor

O consumo de massa foi obtido por meio da Equação 3. Esse consumo pode ser determinado em cada instante de tempo analisado no experimento que relaciona a massa do briquete em um instante de tempo com a massa inicial de briquete utilizada.

$$\text{Consumo (\%)} = \frac{m_t}{m_{inicial}} \cdot 100 \quad (3)$$

m_t : massa do briquete no instante de tempo

$m_{inicial}$: massa inicial de briquete

2.5 Pirólise lenta

A carbonização dos briquetes foi realizada para a extração do bio-óleo, foram utilizados quatro briquetes em cada teste (aproximadamente 150 g, no total). Cada composição de briquetes, foi carbonizada em um forno do tipo mufla com uma cápsula de inox em seu interior onde os briquetes foram inseridos e o sistema então foi vedado, na parte superior do equipamento foi acoplada uma tubulação para promover a saída dos gases. Foram realizadas 3 carbonizações para cada composição, sendo as temperaturas programadas de 300 °C, 400 °C e 500 °C, após atingir a temperatura programada a reação foi mantida por mais uma hora.

A fase orgânica do bio-óleo extraído e retida no condensador foi diluída em Clorofórmio P.A. Então foi analisada em um Cromatógrafo Agilent, modelo 7890, com coluna HP5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm), acoplado a um detector de massas quadrupolo Agilent, modelo 5975C.

Gás Hélio de elevada pureza (gás hélio 5.0) foi utilizado como fluido de arraste, com fluxo constante. A temperatura do injetor permaneceu constante em 300 °C e as temperaturas da interface e da fonte de ionização em 250 °C. A temperatura do capilar de transferência foi de 280 °C. A razão de Split utilizada foi de 10:1. A rampa de temperatura no forno do cromatógrafo ocorreu a uma taxa de 5 °C/min, com temperatura inicial de 40 °C até temperatura de 250 °C, onde esta foi mantida durante 10 minutos.

Em relação ao detector de massas a faixa de varredura de massa/carga foi de 30 a 800 unidades de massa atômica, com temperatura da fonte de ionização de 230 °C e temperatura do quadrupolo de 150 °C.

Os compostos foram identificados utilizando-se da biblioteca NISTMS 2.0, e os compostos considerados foram os que apresentaram índice de similaridade superior a 80%.

2.6 Análise dos dados

Os dados de densidade aparente, expansão longitudinal e resistência mecânica foram submetidos à análise de variância e teste de Scott-Knott, ambos a 5% de significância.

Os dados obtidos pela análise imediata e combustibilidade foram tratados por meio de estatística descritiva, calculando-se a média e desvio padrão dos dados.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise imediata do bagaço de cana

A umidade adequada irá favorecer a solubilização das fibras presentes na biomassa e promover maior desdobramento de proteínas, facilitando a densificação dos briquetes (TUMULURU et al., 2011). O bagaço de cana utilizado para a produção dos briquetes apresentou umidade de 6,69% (Tabela 2), estando dentro da faixa entre 5 a 10%, relatada por Mani, Tabil e Sokhansanj (2006) e atendendo às especificações da norma norte americana ASTM E 871-82 (2019), que indica teores iguais ou inferiores a 8% de umidade.

Tabela 2 – Dados da análise imediata do bagaço de cana

	TEOR DE UMIDADE (%)	TEOR DE VOLÁTEIS (%)	TEOR DE CINZAS (%)	TEOR DE CARBONO FIXO (%)
MÉDIA	6,69	80,58	1,80	17,62
DESVIO	0,55	1,26	0,58	0,68

A umidade da biomassa utilizada na produção dos briquetes irá influenciar tanto nas propriedades físicas e mecânicas do produto como também na quantidade de calor disponível para a combustão dos briquetes, pois, a maior parte do calor consumido na combustão deve ser para a queima da biomassa e não para a vaporização da água presente nessa.

O teor de voláteis em biomassas de resíduos vegetais apresentam valores próximos a 76 e 86% (base seca) (OBERNBERGER; THEK, 2004). No presente estudo o teor de voláteis médio foi de 80,58% (Tabela 2), estando próximo ao relatado de 77,40% de voláteis para a biomassa de bagaço de cana (PARIKH; CHANNIWALA; GHOSAL, 2005). O alto teor de voláteis, é característico de biomassas de resíduos vegetais, e indica que esse material tende a sofrer decomposição térmica mais rápida, pois a medida que as substâncias voláteis são eliminadas na forma de chamas elas difundem o calor por toda a biomassa igualmente, não permitindo pontos com temperaturas mais elevadas.

O valor médio para o teor de cinzas obtido no presente estudo foi de 1,80%, apresentando-se inferior aos relatados na literatura por Hassuani et al. (2005) e Nakashima et al. (2017), de 8,1%, e 5,29%, respectivamente, para biomassa de bagaço de cana. O teor de cinzas está relacionado com a constituição inorgânica da matéria vegetal e também com a presença de contaminantes no solo em que a matéria foi cultivada (LELA; BARIŠIĆ; NIZETIĆ, 2016). Um alto teor de cinzas, dependendo da composição destas, pode acarretar no maior índice de corrosão em caldeiras e outros equipamentos (DEMIRBAS, 2005), o alto teor de cinzas também pode influenciar negativamente no poder calorífico do combustível (DEMIRBAS, 2002).

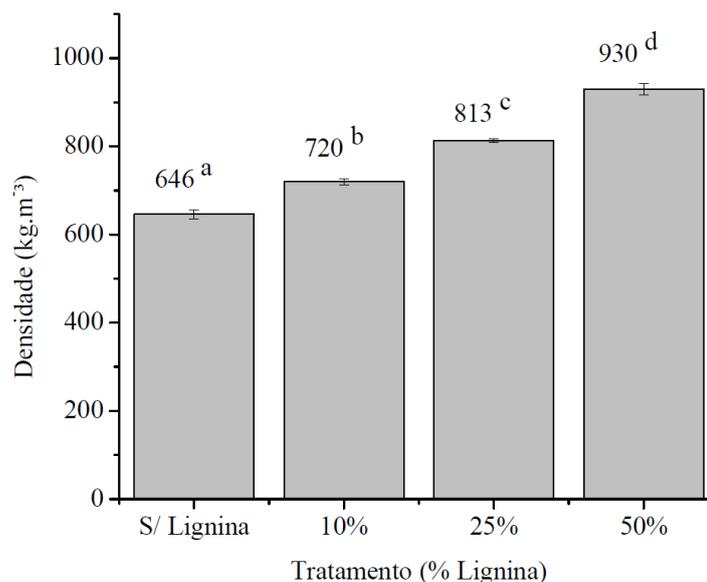
O teor de carbono fixo também está associado com a velocidade de queima do combustível, pois quanto maior o teor de carbono mais lenta é a combustão, característica que é favorável devido ao perfil requerido nas câmaras de combustão. O teor obtido na biomassa de bagaço de cana foi de 17,62% (Tabela 2), próximo ao relatado por Nakashima et al. (2017) de 17,47% para biomassa de bagaço de cana e superior ao obtido por Parikh, Channiwala e Ghosal (2005) para a biomassa de bagaço de cana, que apresentou teor de carbono fixo de 14,90%.

3.2 Propriedades físicas e mecânicas dos briquetes

De acordo com a norma ASTM E 873-82 (2019), a densidade aparente dos briquetes deve ser na faixa de 609 a 737 kg.m⁻³. Apenas os briquetes sem adição de lignina (646 kg.m⁻³) e com adição de 10% de lignina (720 kg.m⁻³) se enquadraram dentro dos padrões estabelecidos na norma (ASTM E 873-84, 2019).

Os resultados da densidade aparente estão apresentados na Figura 11. Houve diferença estatística para todas as formulações utilizadas, sendo que quanto maior o teor de lignina utilizado maior o valor de densidade aparente do briquete.

Figura 11– Comparação entre os tratamentos em relação a densidade aparente.



Valores médios seguidos da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, com 5% de significância.

O valor médio para densidade aparente obtido para os briquetes sem adição de lignina (646 kg.m^{-3}), está coerente aos valores médios relatados por Yamaji, et. al (2013) e Paula et. al (2011) de 660 kg.m^{-3} e 606 kg.m^{-3} , respectivamente. Ambos trabalhos citados determinaram a densidade aparente para briquetes produzidos com bagaço de cana, sem a adição de agente aglutinante e que sofreram compactação sem a presença de temperatura.

A adição de 10% de lignina Kraft, proporcionou aumento de 11% na densidade aparente desses briquetes, em relação aos briquetes sem adição de lignina, enquanto que a adição de 25% e 50% de lignina Kraft, proporcionou um aumento respectivo de 26% e 44%, em relação aos briquetes sem adição de lignina.

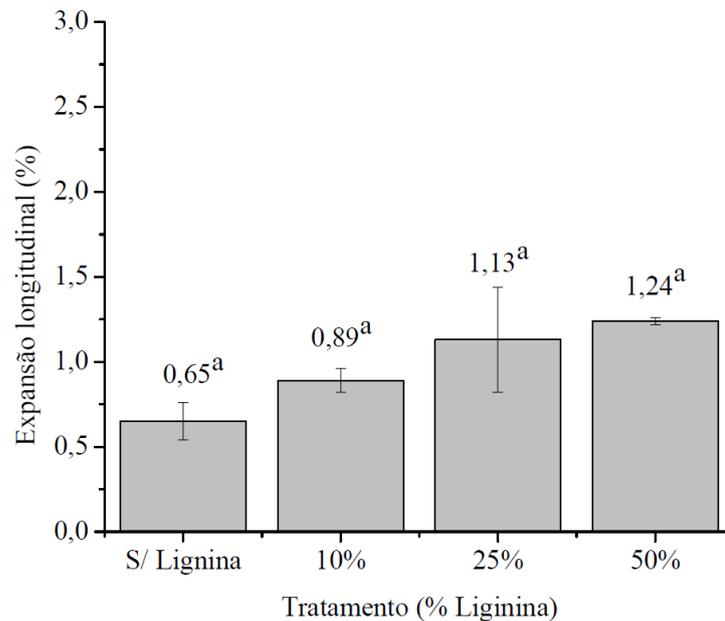
O aumento da densidade com a adição de lignina ocorreu devido ao fato da lignina na presença de temperatura agir como agente aglutinante e favorecer a aproximação das partículas, promovendo uma maior compactação da biomassa. A granulometria da lignina utilizada, foi menor do que a granulometria do bagaço utilizado, permitindo assim que a lignina ocupasse os espaços vazios entre as partículas de bagaço. O baixo teor de umidade do bagaço de cana utilizado para a produção dos briquetes facilitou a formação das ligações entre as partículas devido a uma maior área de contato entre elas (TUMULURU et al., 2011).

Em relação à expansão longitudinal dos briquetes avaliados, não há normas que definam valores padrões para tal propriedade, entretanto a expansão longitudinal está intimamente relacionada com a resistência e durabilidade dos briquetes, pois quanto maior a

expansão, maior a instabilidade dimensional do briquete e conseqüentemente menor sua resistência a compressão diametral.

A adição de lignina proporcionou aumento na expansão longitudinal dos briquetes, como pode se observar na Figura 12. Os briquetes sem adição de lignina apresentaram 0,65% de expansão, resultado muito inferior ao relatado por Mani et al. (2006), de aproximadamente 2% de expansão nos briquetes produzidos com palha de milho.

Figura 12 – Comparação entre os tratamentos em relação a expansão longitudinal.



Valores médios seguidos da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, com 5% de significância.

Kaliyan e Morey (2009) observaram que a expansão longitudinal de algumas biomassas vegetais foi menor quando a densificação ocorreu na presença de temperatura. Isto ocorre porque na presença de temperatura a lignina amolece e funciona como um adesivo para as partículas presentes no processo. Isto também foi esperado no presente estudo, visto que a temperatura utilizada para a compactação foi superior a temperatura de transição vítrea da lignina.

Os briquetes das diferentes composições, apresentaram resultados estatisticamente iguais dos briquetes sem adição de lignina. Porém a crescente adição de lignina, proporcionou crescente expansão longitudinal. Os briquetes com 50% de adição foram os que apresentaram maior expansão.

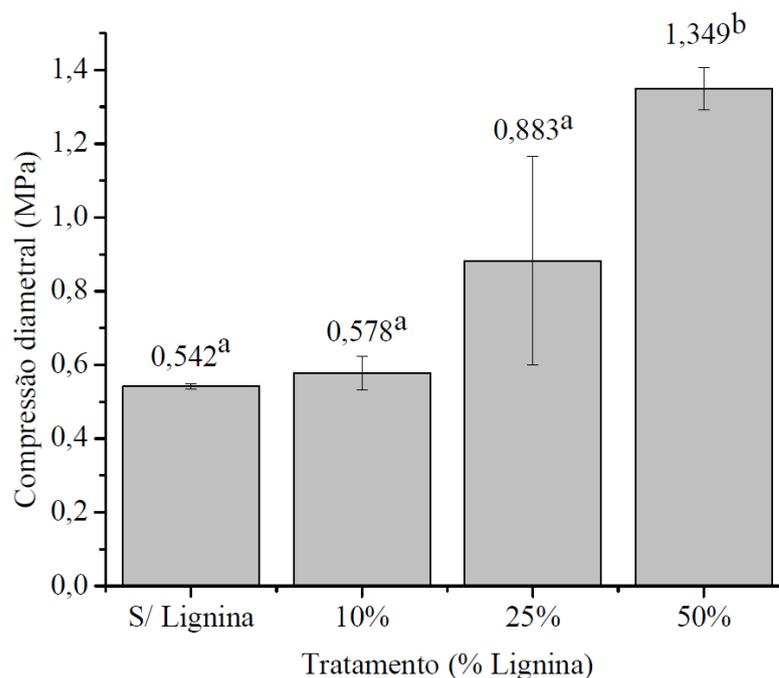
A resistência à compressão dos briquetes é um parâmetro de grande importância, pois briquetes mais resistentes permitem ser transportados e estocados com maior facilidade. Vários fatores afetam a resistência dos briquetes, como a temperatura de compactação, a matéria prima utilizada na confecção, densidade dos briquetes produzidos, o formato das partículas de biomassa utilizada (FURTADO et al., 2010).

A Figura 13 mostra o expressivo aumento da resistência à compressão diametral dos briquetes produzidos com 25% e 50% de adição de lignina, os briquetes com 50% de lignina tiveram um acréscimo de 104% de resistência em relação aos briquetes produzidos sem lignina. Já para os briquetes com 10% de adição de lignina não houve diferenças significativas, tendo um aumento de apenas 6% na resistência, em relação aos briquetes sem adição.

Entretanto todos os briquetes apresentaram resistência menor que a encontrada por de Paula, et al. (2011), que foi de 6,79 MPa para briquetes de bagaço de cana puro. Os valores também são inferiores aos apresentados por Quirino e Brito (1991), de 3,11 MPa, para briquetes de carvão mineral. Essa diferença é justificável devido as dimensões dos briquetes utilizados nos estudos citados, que por possuir diâmetro menor sofrem compactação mais efetiva, diminuindo a possibilidade da presença de espaços vazios em seu interior, pois as partículas se apresentam mais próximas umas das outras promovendo um perfil de densidade mais estável, tornando se assim mais resistentes à compactação (BRAGA et al., 2015).

Em relação a quantidade de lignina adicionada aos briquetes é possível inferir que o uso de temperatura para a produção dos briquetes favoreceu a transição vítrea da lignina, fazendo com que ela se solubilizasse no meio e agisse como agente aglutinante para o bagaço de cana, favorecendo assim a compactação da biomassa e proporcionando aglomeração mais efetiva e resistente da matéria prima utilizada, o que confirma os resultados encontrados de densidade aparente dos briquetes. Por este motivo, obtivemos briquetes mais densos e mais resistentes à medida que a concentração de lignina aumentou.

Figura 13 – Comparação entre os tratamentos para a resistência à compressão diametral.



Valores médios seguidos da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de média Scott-Knott, com 5% de significância.

3.3 Combustibilidade

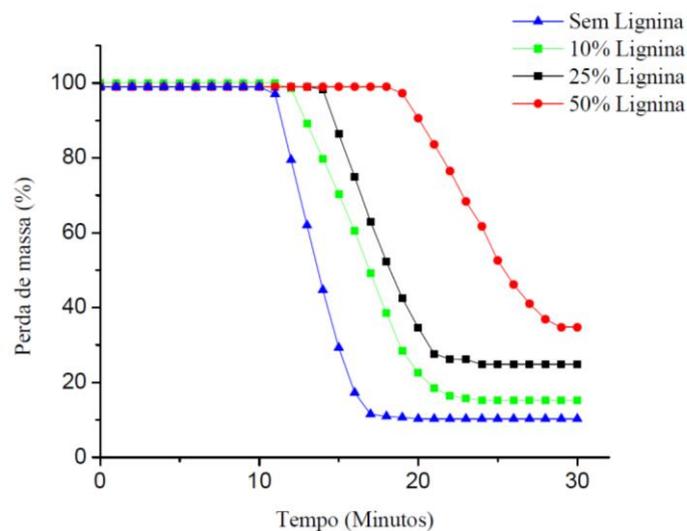
Na Figura 14 é possível observar que quanto maior o teor de lignina no briquete mais lenta é sua combustão e menor o consumo final atingido, isso ocorre devido a lignina possuir boa estabilidade térmica devido a sua estrutura molecular complexa e com alto teor de carbono, além disso a adição de lignina nos briquetes promoveu maior compactação o que também refletiu na velocidade de queima dos briquetes, pois uma ligação mais eficiente entre as partículas, torna necessário maior energia térmica para a combustão completa dos briquetes.

O comportamento térmico do material está intimamente ligado à caracterização da biomassa (GARCÍA et al., 2013; NUNES; MATIAS; CATALÃO, 2016). Por este motivo o maior teor de voláteis encontrado no bagaço de cana, que indica queima mais rápida devido a evaporação dos compostos voláteis foi compensado nos briquetes com adição de lignina pelo aumento da quantidade de carbono fixo, já que a composição da lignina é predominantemente formada por carbonos, proporcionando assim queima mais lenta.

Na literatura pouco foi relatado sobre este teste, entretanto Paula et al. (2011), comparou a variação da massa em função do tempo de briquetes produzidos a partir de

diferentes biomassas, o método utilizado para a realização do experimento foi próximo ao método utilizado no presente estudo. O tempo aproximado para o consumo de 50% dos briquetes foi de: 12, 16, 18, 25 minutos, para as adições de 0%, 10%, 25% e 50% respectivamente, enquanto que Paula et al. (2011) obteve um tempo aproximado de 10 minutos para que os briquetes de bagaço de cana sem lignina fossem consumidos em 50%.

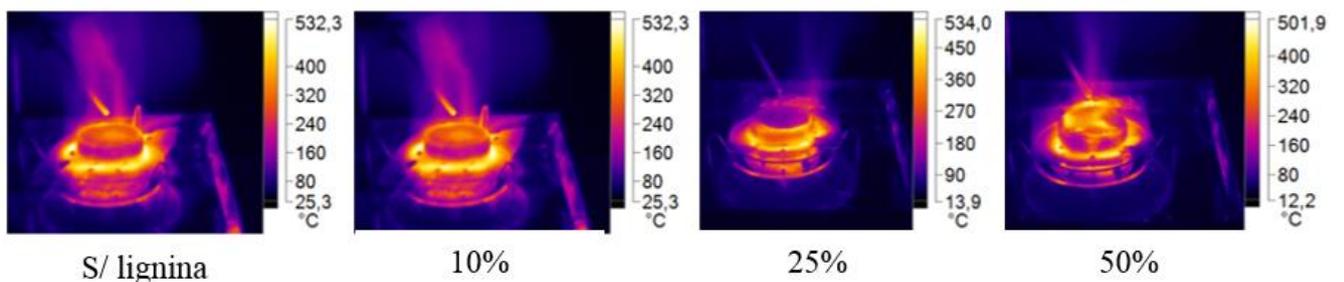
Figura 14 – Gráfico de perda de massa dos briquetes.



As imagens térmicas registradas durante a combustão dos briquetes não foram conclusivas, pois não foi possível distinguir nitidamente as diferenças entre os tratamentos analisados.

A Figura 15, indica o início da combustão, logo após a adição de calor nos briquetes, onde é possível verificar que a base do briquete é a região de maior temperatura e apresenta a maior quantidade de chamas, indicando que inicialmente a combustão do álcool presente na base do equipamento é superior à combustão dos briquetes.

Figura 15 – Início da combustão dos briquetes de cada tratamento.

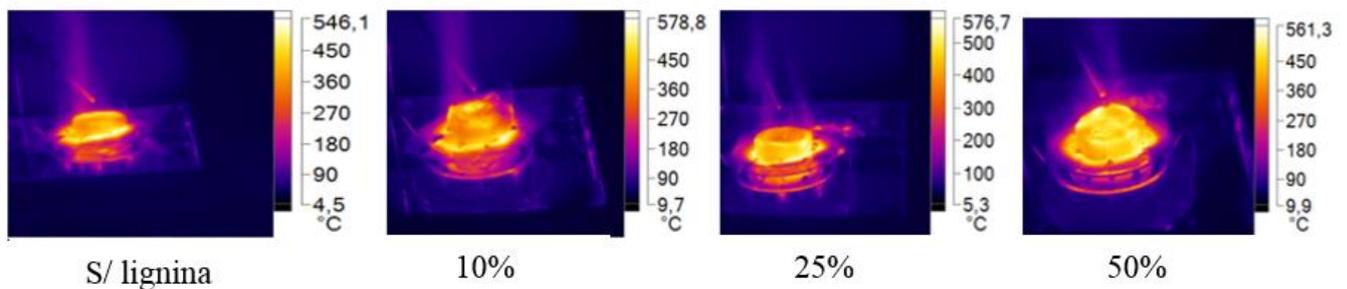


Fonte: Do autor.

A Figura 16 representa o momento em que se inicia o consumo do briquete, pois, a perda de massa é superior a massa de álcool adicionada, e pelas imagens é possível observar os briquetes apresentam uma região de mais alta temperatura e maior presença de chamas. As imagens que constituem a Figura 16, foram obtidas em diferentes instantes de tempo para cada tratamento, visto que cada tratamento apresentou perfil de perda de massa distinto, que foi observado na Figura 14.

Sendo possível inferir que o briquete com 50% de lignina foi o que apresentou perfil com maiores regiões de altas temperaturas, sendo caracterizado por coloração mais amarelada.

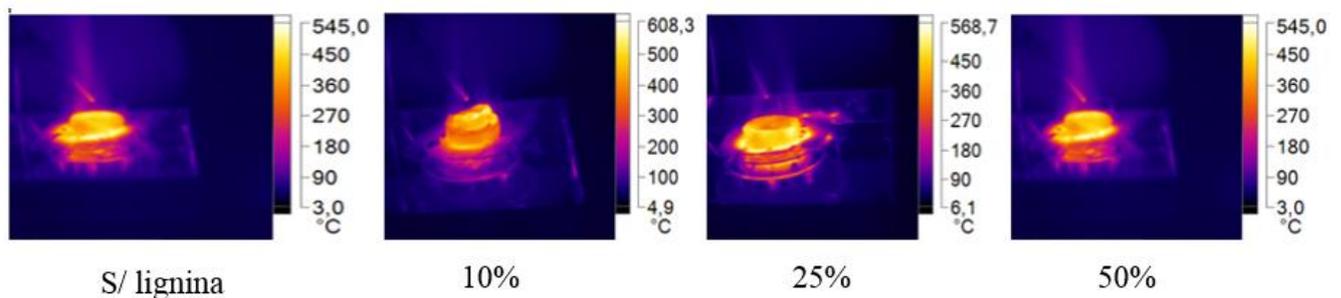
Figura 16 – Início do consumo dos briquetes de cada tratamento.



Fonte: Do autor.

O instante de maior temperatura observado para cada tratamento está representado na Figura 17, nessa sequência não é possível inferir que ocorreu diferença significativa entre os tratamentos e a maior temperatura atingida pelos briquetes.

Figura 17– Maior temperatura obtida dos briquetes de cada tratamento.

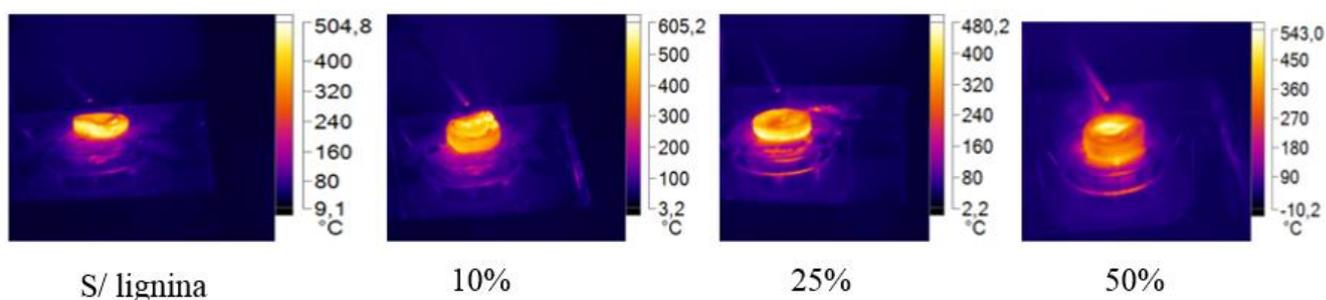


Fonte: Do autor.

A Figura 18 apresenta as imagens térmicas dos briquetes a partir do instante em que a massa desses se manteve constante, indicando o término da combustão. É possível observar há pouca chama ao redor de todos os briquetes analisados, e o predomínio de coloração alaranjada na maior parte do briquete, indicando temperaturas mais baixas. As maiores

temperaturas dos briquetes sem lignina e com 10% e 25% de lignina, estão localizadas em sua lateral, enquanto que no briquete com 50% de lignina a região que apresentou maior temperatura foi a face superior do briquete.

Figura 18 – Término da combustão dos briquetes de cada tratamento.



Fonte: Do autor.

3.4 Análise da composição do bio-óleo

A partir da análise cromatográfica foi possível identificar os principais compostos presentes no bio-óleo produzido em cada temperatura de pirólise. Nas Figuras 19, 20 e 21, é possível observar que todos os compostos formados são compostos orgânicos e pertencente a classe dos fenóis, álcoois, éster.

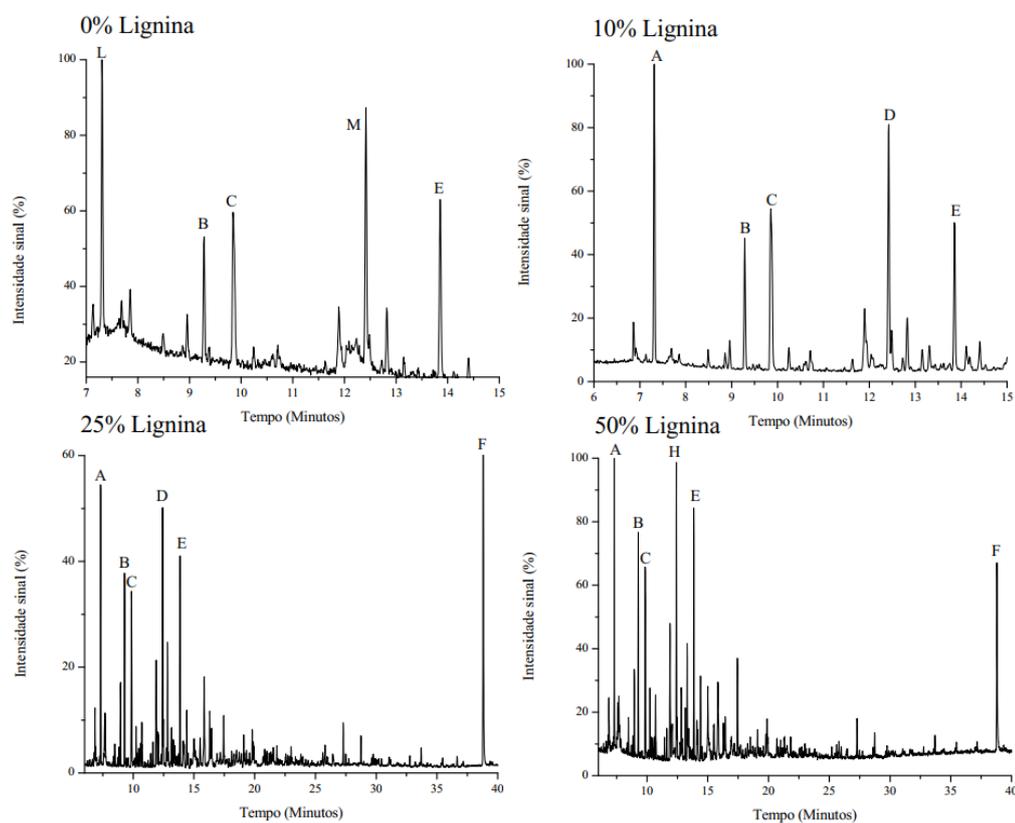
A caracterização dos compostos obtidos na pirólise lenta a 300°C, indica a presença de compostos como ácido adípico (F) e ácido valérico (M), que são compostos com cadeia linear, a ocorrência de tais compostos indica que a conversão dos produtos não foi completa.

De acordo com a Tabela 3, o composto de maior intensidade detectado nos briquetes sem lignina foi o ácido valérico (M), com 11,79%, seguido do p-cresol, 10,75%. Em relação ao grupo funcional, ocorreu o predomínio da classe dos fenóis (27% em área).

Os briquetes com 10% de lignina tiveram predomínio do composto fenol, com 11,05% de área. E a classe fenólica apresentou 37,67% de área, sendo a mais predominante.

Já os briquetes com 25% e 50% de lignina, apresentaram maior concentração do ácido hexanodióico, com 15,20% e 6,82% de área, respectivamente. Contudo a classe fenólica ainda apresentou maior porcentagem de área, para os dois tratamentos, sendo para o com 25% de lignina apresentou 28% em área desses compostos e o com 50% de lignina com 21,43% de área.

Figura 19 – Cromatografia dos briquetes pirolisado a 300°C.



Fonte: Do autor

Tabela 3 – Compostos detectados e porcentagem de área na pirólise a 300°C (continua).

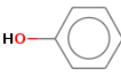
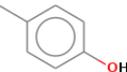
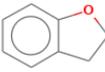
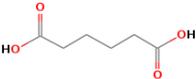
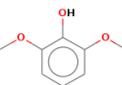
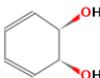
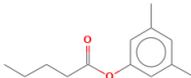
Pico	Composto	Fórmula estrutural	Grupo funcional	S/Lignina	10%	25%	50%
					% área		
A	Fenol		Fenol	-	11,05	6,33	5,87
B	o-cresol		Fenol	5,28	5,19	4,24	4,64
C	p-cresol		Fenol	10,75	11,34	6,86	6,43
D	4-etilfenol		Fenol	-	10,09	5,73	-
E	2,3- dihidrobenzofuran		Éter	9,75	6,9	5,29	5,86

Tabela 3 – Compostos detectados e porcentagem de área na pirólise a 300°C (continua).

Pico	Composto	Fórmula estrutural	Grupo funcional	S/Lignina	% área		
					10%	25%	50%
F	Ácido hexanodióico, ácido adípico		Ac. Carboxílico	-	-	15,20	6,82
G	2,6-dimetóxi- fenol		Fenol	-	-	-	-
H	2,4-dimetilfenol		Fenol	-	-	-	4,49
I	p-etinotolueno		HC	-	-	-	-
J	m-Cresol		Fenol	-	-	-	-
K	Naftaleno		HC	-	-	-	-
L	Ciclohexa-3,5- dieno -1,2-diol		Fenol	10,96	-	-	-
M	Ácido valérico, 3,4- dimetilfeniléster		Ester	11,79	-	-	-

De acordo com a Tabela 3, o composto de maior intensidade detectado nos briquetes sem lignina foi o ácido valérico (M), com 11,79%, seguido do p-cresol, 10,75%. Em relação ao grupo funcional, ocorreu o predomínio da classe dos fenóis (27% em área).

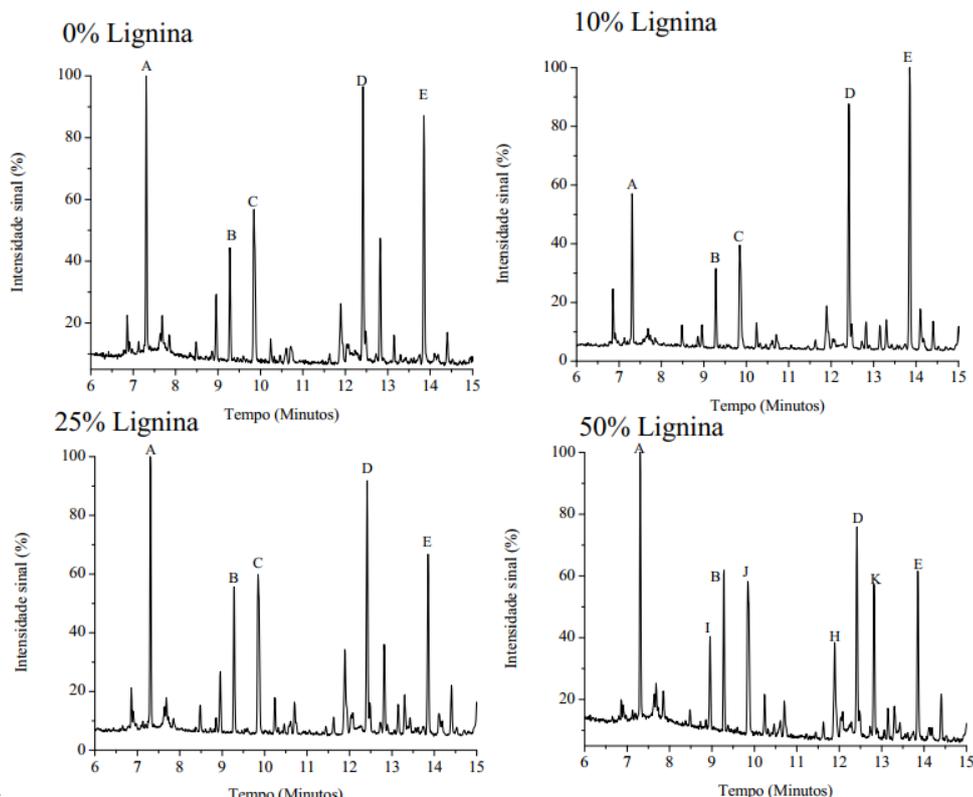
Os briquetes com 10% de lignina tiveram predomínio do composto fenol, com 11,05% de área. E a classe fenólica apresentou 37,67% de área, sendo a mais predominante.

Já os briquetes com 25% e 50% de lignina, apresentaram maior concentração do ácido hexanodióico, com 15,20% e 6,82% de área, respectivamente. Contudo a classe fenólica ainda apresentou maior porcentagem de área, para os dois tratamentos, sendo para o com 25%

de lignina apresentou 28% em área desses compostos e o com 50% de lignina com 21,43% de área.

Na pirólise a 400°C, ocorreu o predomínio de compostos aromáticos com grupo hidroxila, que são produtos característicos da decomposição da celulose. O cromatograma obtido para cada tratamento na pirólise a 400°C está representado na Figura 20. (MIGLIORINI et al., 2013).

Figura 20 – Cromatografia dos briquetes pirolisado a 400°C.



Fonte: Do autor

De acordo com a Tabela 5, os briquetes sem lignina, com 10%, e 25% de lignina, apresentaram os mesmos compostos detectados, porém com porcentagem de área distintas. Nos briquetes sem lignina 35,95% da área foi caracterizada por compostos da classe fenol, enquanto os briquetes com 10% e 25% apresentaram 29,83% e 32,17% em área de compostos fenólicos.

Nos briquetes com 50% de adição de lignina foram detectados uma maior variação de compostos, com presença de grupos funcionais como fenóis, éter e hidrocarbonetos. Porém com predomínio em área da classe fenol, com 35% em área.

Tabela 4- Compostos detectados e porcentagem de área na pirólise a 400°C (continua).

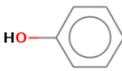
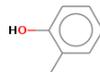
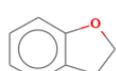
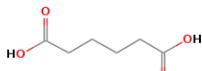
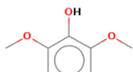
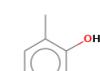
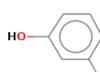
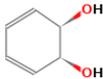
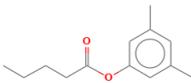
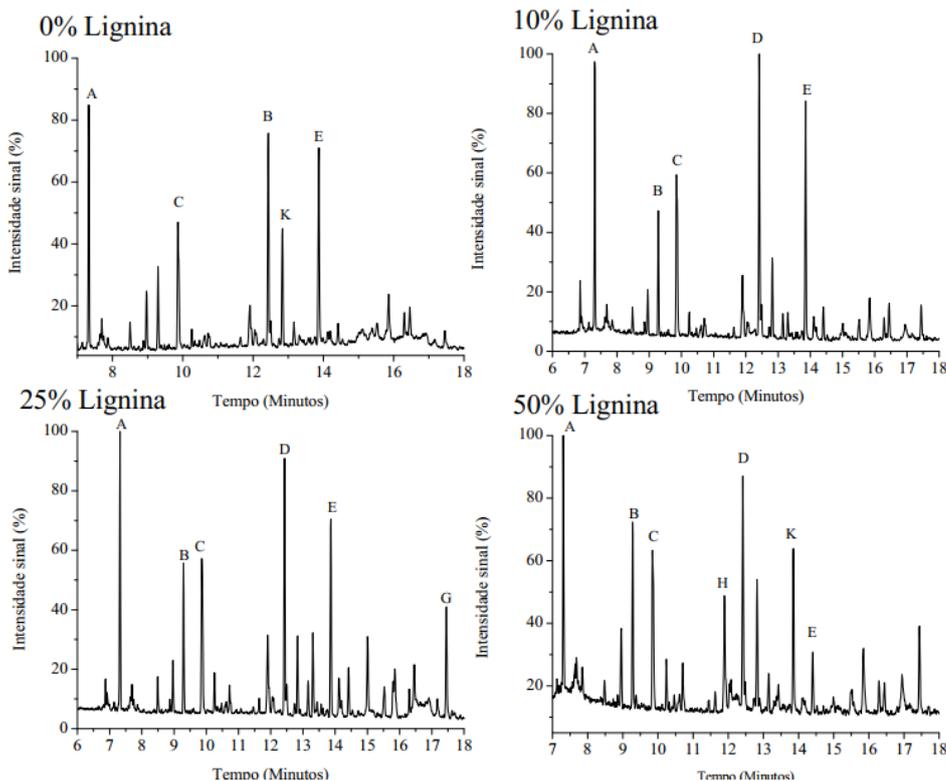
Pico	Composto	Fórmula estrutural	Grupo funcional	S/Lignina	10%	25%	50%
					%		
					área		
A	Fenol		Fenol	10,04	6,61	9,00	8,31
B	o-cresol		Fenol	4,59	3,61	5,16	5,44
C	p-cresol		Fenol	9,85	7,96	9,07	-
D	4-etilfenol		Fenol	11,47	11,65	8,94	7,02
E	2,3- dihidrobenzofuran		Éter	11,94	14,94	7,05	6,43
F	Ácido hexanodióico, ácido adípico		Ac. Carboxílico	-	-	-	-
G	2,6-dimetóxiifenol		Fenol	-	-	-	-
H	2,4-dimetilfenol		Fenol	-	-	-	5,24
I	p-etinotolueno		HC	-	-	-	3,30
J	m-Cresol		Fenol	-	-	-	8,83

Tabela 4 – Compostos detectados e porcentagem de área na pirólise a 400°C (conclusão).

Pico	Composto	Fórmula estrutural	Grupo funcional	S/Lignina	10%	25%	50%
% área							
K	Naftaleno		HC	-	-	-	5,68
L	Ciclohexa-3,5- dieno -1,2-diol		Fenol	-	-	-	-
M	Ácido valérico, 3,4- dimetilfeniléster		Ester	-	-	-	-

A Figura 21 indica os compostos obtidos na pirólise a 500°C, é possível observar que os briquetes com 50% de lignina foram os que apresentaram maior variação de compostos. Nos briquetes com 25% de lignina foi detectado a presença de guaiacol (composto G- 2,6-dimetóxi-fenol), que é matéria prima de extrema importância para indústria farmacêutica.

Figura 21 – Cromatografia dos briquetes pirolisado a 500°C.



Fonte: Do autor

De acordo com a Tabela 6, os briquetes sem lignina, com 10% e 25% apresentaram os mesmos compostos, entretanto os sem lignina também apresentou 5,65% em área de naftaleno, e os briquetes com 25% de lignina apresentaram 4,61% em área de 2,4-dimetóxi-fenol.

Em todos os tratamentos houve predomínio de compostos fenólicos, sendo a porcentagem em área desses de 26,77%, 37,33%, 32,48% e 39,22%, para os tratamentos sem lignina, com 10%, 25% e 50% de lignina, respectivamente.

Tabela 5 - Compostos detectados e porcentagem de área na pirólise a 500°C (continua).

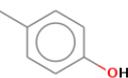
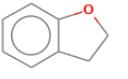
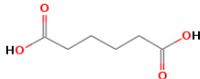
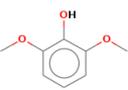
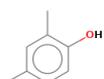
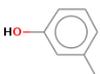
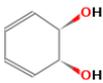
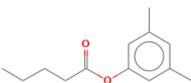
Pico	Composto	Fórmula estrutural	Grupo funcional	S/Lignina	10%	25%	50%
					%		
					área		
A	Fenol		Fenol	9,43	9,93	7,73	8,11
B	o-cresol		Fenol	8,97	4,84	4,36	6,80
C	p-cresol		Fenol	8,37	10,80	7,82	9,35
D	4-etilfenol		Fenol	-	11,76	7,96	8,69
E	2,3- dihidrobenzofuran		Éter	9,32	10,66	7,21	7,19
F	Ácido hexanodióico, ácido adípico		Ac. Carboxílico	-	-	-	-
G	2,6-dimetóxi-fenol		Fenol	-	-	4,61	-
H	2,4-dimetilfenol		Fenol	-	-	-	6,27

Tabela 5 – Compostos detectados e porcentagem de área na pirólise a 500°C (conclusão).

Pico	Composto	Fórmula estrutural	Grupo funcional	S/Lignina	% área		
					10%	25%	50%
I	p-etinotolueno		HC	-	-	-	-
J	m-Cresol		Fenol	-	-	-	-
K	Naftaleno		HC	5,65	-	-	4,88
L	Ciclohexa-3,5- dieno -1,2-diol		Fenol	-	-	-	-
M	Ácido valérico, 3,4- dimetilfeniléster		Ester	-	-	-	-

Em geral, os compostos detectados são formados por cadeias aromáticas e possuem como ramificação um grupo hidroxila ($-OH$), como pode se observar na Tabela 3. É possível inferir que os briquetes sem adição de lignina tiveram a predominância de compostos de cadeias mais longas e com menor número de hidroxilas quando comparados aos compostos formados na pirólise dos briquetes com adição de lignina, onde ocorreu uma maior variação de grupos funcionais como a presença de ácidos carboxílicos e éteres.

Segundo Braun, Holtman, Kadla, (2005), o resultado da pirólise da lignina é uma gama de compostos aromáticos com diferentes substituintes e em várias posições do anel benzênico, devido à quebra das ligações $C - C$ e a oxidação dos alcenos formados que permite a formação dos grupos $C=O$, o que se apresenta coerente com os resultados encontrados no presente estudo (FLORENTINO-MADIEDO et al., 2018).

A presença de compostos metóxi que são originários da decomposição da lignina, garante ao bio-óleo uma maior versatilidade na sua utilização, pois são compostos que servem como intermediários na produção de resinas fenólicas (MIGLIORINI et al., 2013).

4 CONCLUSÃO

O bagaço de cana é um resíduo subutilizado atualmente apesar de possuir grande potencial energético, entretanto o emprego do bagaço in natura para a produção dos briquetes não é muito vantajosa devido à baixa densidade e resistência que estes produtos apresentam.

No presente estudo foi possível observar que a adição de lignina, outro resíduo industrial, promoveu uma expressiva melhoria nas propriedades avaliadas dos briquetes. Proporcionando um produto com maior densidade aparente e maior resistência a compressão o que favorece o transporte e estocagem dos briquetes.

Apesar do aumento da expansão longitudinal com o aumento da concentração de lignina esta característica não influenciou na resistência dos briquetes.

O aumento no teor de lignina também proporcionou uma combustão mais lenta dos briquetes, devido a maior estabilidade térmica que estes apresentaram.

A temperatura da pirólise não influenciou significativamente nos compostos formados, apenas pode se concluir que a adição de lignina propiciou a formação de compostos mais ramificados e com maior variedade de grupos funcionais do que os compostos obtidos da pirólise dos briquetes sem adição de lignina.

O predomínio de grupos fenóis, indica que o bio-óleo formado possui grande versatilidade, pois tais compostos podem ser utilizados como intermediários na produção de moléculas mais complexas e também de resinas fenólicas. Sendo, portanto, uma alternativa renovável para a produção destes compostos. Visto que atualmente a matéria prima para produção desses é majoritariamente o petróleo.

Em geral, é possível concluir que a adição de lignina na proporção de 50% em massa, foi a que apresentou resultados mais significativos, fazendo com que a produção deste tipo de briquete seja uma alternativa para o reaproveitamento dos resíduos.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E 873-82**: Standard Test Method for Bulk Density of Densified Particulate Biomass Fuels. 2019.
- BRAGA, F. V. A. et al. Propriedades mecânicas e permeabilidade ao ar em topossequência argissolo-gleissolo: Variação no perfil e efeito de compressão. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 4, p. 1025–1035, 2015.
- BRAUN, J. L.; HOLTMAN, K. M.; KADLA, J. F. Lignin-based carbon fibers: Oxidative thermostabilization of kraft lignin. **Carbon**, v. 43, p. 385–394, 2004.
- CHRISOSTOMO, W. **Estudo da compactação de resíduos lignocelulósicos para utilização como combustível sólido**. Sorocaba. 2011.
- DEMIRBAS, A. Hydrogen production from biomass by the gasification process. **Energy Sources**, v. 24, p. 59–68, 2002.
- DEMIRBAS, A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, n. 2, p. 171–192, 2005.
- DIAS, J. M. C. S. et al. Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais. **Embrapa**, v. 13, 2012.
- DOMINGUES, R. et al. Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. **Plos one**, v. 12 (5), p. 1–19, 2017.
- FLORENTINO-MADIEDO, L. et al. Influence of binder type on greenhouse gases and PAHs from the pyrolysis of biomass briquettes. **Fuel Processing Technology**, v. 171, n. November 2017, p. 330–338, 2018.
- FURTADO, T. S. et al. Variáveis do processo de briquetagem e qualidade de briquetes de biomassa florestal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 30, n. 32, p. 101–106, 2010.
- GARCÍA, R. et al. Bioresource Technology Biomass proximate analysis using thermogravimetry. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 1–4, 2013.
- GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 504–517, 2008.
- HASSUANI, S. J. et al. Biomass power generation: sugar cane bagasse and trash. **CTC-Centro de tecnologia canavieira**, 2005.
- KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 3, p. 337–359, 2009.

- KUBO, S.; KADLA, J. F. Lignin-based Carbon Fibers : Effect of Synthetic Polymer Blending on Fiber Properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 2, p. 97–105, 2005.
- LEAL, M. R. L. V. et al. Sugarcane straw availability, quality, recovery and energy use : A literature review. **Biomass and Bioenergy**, v. 53, p. 11–19, 2013.
- LELA, B.; BARIŠIĆ, M.; NIZETIĆ, S. Cardboard / sawdust briquettes as biomass fuel : Physical – mechanical and thermal characteristics. **Waste Management**, v. 47, p. 236–245, 2016.
- MANI, S.; TABIL, L. G.; SOKHANSANJ, S. Specific energy requirement for compacting corn stover. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1420–1426, 2006.
- MARTINS, M. P. et al. Produção e avaliação de briquetes de finos de carvão vegetal compactados com resíduos celulósicos provenientes da indústria de papel e celulose. **Revista Árvore**, v. 40, n. 1, p. 173–180, 2016.
- MIGLIORINI, et al. Caracterização de fenóis no bio-óleo da pirólise de caroço de pêssigo por GC/MS e GC×GC/TOFMS. **Scientia Chromatographica**, v. 5, n. 1, p. 47-65, 2013.
- NAKASSHIMA, G. T. et al. Industrial Crops & Products Sugarcane trash for energy purposes : Storage time and particle size can improve the quality of biomass for fuel? **Industrial Crops & Products**, v. 108, n. September 2016, p. 641–648, 2017.
- NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Biomass combustion systems : A review on the physical and chemical properties of the ashes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 235–242, 2016.
- OBERNBERGER, I.; THEK, G. Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, p. 653–669, 2004.
- PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v. 84, n. 5, p. 487–494, 2005.
- PAULA, L. E. R. et al. Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 66, p. 103–112, 2011.
- QUIRINO, W. F.; BRITO, J. O. Características e índice de combustão de briquetes de carvão vegetal. [S.l: s.n.], 1991
- RÍPOLI, T. C. C.; MOLINA, W. F. J.; RÍPOLI, M. L. C. Energy potential of sugar cane biomass in Brazil. **Scientia Agricola**, v. 57, n. 4, p. 677–681, 2000.
- SCHUTZ, F. C. A.; ANAMI, M. H.; TRAVESSINI, R. Desenvolvimento e ensaio de briquetes fabricados a partir de resíduos lignocelulósicos da agroindústria. **Inovação e Tecnologia**, v. 01, p. 3–8, 2010.
- SOUTO, F.; CALADO, V.; JUNIOR, N. P. Fibras de carbono a partir de lignina : uma revisão

da literatura. **Revista Matéria**, v. 20, n. 1, p. 100–114, 2015.

TUMULURU, J. S. et al. A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v. 5, p. 683–707, 2011.

YAMAJI, F. M. et al. Análise do comportamento higroscópico de briquetes. **Energia na agricultura**, v. 28, n. 1, p. 11–15, 2013.