

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E
TECNOLOGIA GOIANO CAMPUS RIO VERDE – GO
MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA APLICADA E
SUSTENTABILIDADE

PEDRO PAULO DUNICE VAN ELS

REVALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE RESÍDUOS DE JERIVÁ E
O USO DA LIGNINA KRAFT COMO AGLOMERANTE

RIO VERDE, GO

2020

PEDRO PAULO DUNICE VAN ELS

REVALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE RESÍDUOS DE JERIVÁ E O USO DA LIGNINA KRAFT COMO AGLOMERANTE

Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA APLICADA E SUSTENTABILIDADE, ao Programa de Pós-Graduação – Stricto Sensu em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde - Área de concentração: Eficiência Energética e Sustentabilidade.

Orientador: Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Henrique de Souza Castro

RIO VERDE, GO

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

DEL49r Dunice van Els, Pedro Paulo
REVALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE RESÍDUOS DE JERIVÁ E O
USO DA LIGNINA KRAFT COMO AGLOMERANTE / Pedro Paulo
Dunice van Els; orientador Tiago Jose Pires de
Oliveira; co-orientador Carlos Henrique de Souza
Castro. -- Rio Verde, 2020.
101 p.

Dissertação (Mestrado em Programa de Pós Graduação
em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade) --
Instituto Federal Goiano, Campus Rio Verde, 2020.

1. Briquete. 2. Bio-óleo. 3. Pirólise. 4.
Cromatografia. I. Pires de Oliveira, Tiago Jose ,
orient. II. Souza Castro, Carlos Henrique de, co-
orient. III. Título.

Responsável: Johnathan Pereira Alves Diniz - Bibliotecário-Documentalista CRB-1 nº2376



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
 MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
 SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
 INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Ata nº 46/2020 - NREPG-RV/CPG-RV/DPGPI-RV/CMPRV/IFGOIANO

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
ATA Nº/31
BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos quinze dias do mês de setembro do ano de dois mil e vinte, às 14h00min (quatorze horas), reuniram-se os componentes da banca examinadora em sessão pública realizada por videoconferência, para procederem a avaliação da defesa de dissertação, em nível de mestrado, de autoria de **Pedro Paulo Dunice van Els**, discente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade do Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde. A sessão foi aberta pelo presidente da Banca Examinadora, Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira, que fez a apresentação formal dos membros da banca. A palavra, a seguir, foi concedida ao autor para, em 50 minutos, proceder à apresentação de seu trabalho. Terminada a apresentação, cada membro da banca arguiu o examinado, tendo-se adotado o sistema de diálogo sequencial. Terminada a fase de arguição, procedeu-se a avaliação da defesa. Tendo-se em vista as normas que regulamentam o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade, e procedidas às correções recomendadas, a dissertação foi APROVADA, considerando-se integralmente cumprido este requisito para fins de obtenção do título de **MESTRE em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade**, na área de concentração em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade, pelo Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde. A conclusão do curso dar-se-á quando da entrega na secretaria do PPGEAS da versão definitiva da dissertação, com as devidas correções. Assim sendo, a defesa perderá a validade se não cumprida essa condição, em até **60 (sessenta) dias** da sua ocorrência. A banca examinadora recomendou a publicação dos artigos científicos oriundos dessa dissertação em periódicos após procedida as modificações sugeridas. Cumpridas as formalidades da pauta, a presidência da mesa encerrou esta sessão de defesa de dissertação de mestrado, e para constar, foi lavrada a presente ata, que, após lida e achada conforme, será assinada eletronicamente pelos membros da banca examinadora.

Membros da banca examinadora:

Nome	Instituição	Situação no programa
Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira	UFLA - Lavras	Presidente
Prof. Dr. João Areis Ferreira Barbosa Junior	IF Goiano - Campus Rio Verde	Membro interno

Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes	UFLA - Lavras	Membro externo
Prof. Dr. Fabio Cordeiro de Lisboa	UFB - Brasília	Membro externo

Documento assinado eletronicamente por:

- Rafael Farinassi Mendes, Rafael Farinassi Mendes - 411005 - Auxiliar administrativo - Universidade Federal de Lavras (22078679000174), em 30/09/2020 16:32:49.
- Fábio Cordeiro de Lisboa, Fábio Cordeiro de Lisboa - 234310 - Professor de engenharia - Universidade de Brasília (00038174000143), em 25/09/2020 09:14:35.
- Joao Areis Ferreira Barbosa Junior, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 24/09/2020 18:28:16.
- Tiago José Pires de Oliveira, Tiago José Pires de Oliveira - 234310 - Professor de engenharia - Universidade Federal de Lavras (22078679000174), em 24/09/2020 10:52:44.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 14/09/2020. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 187070
Código de Autenticação: d73ab48ddc



INSTITUTO FEDERAL GOIANO
Campus Rio Verde
Rodovia Sul Goiana, Km 01, Zona Rural, None, RIO VERDE / GO, CEP 75901-970
(64) 3620-5600

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

Identificação da Produção Técnico-Científica

<input type="checkbox"/> Tese	<input type="checkbox"/> Artigo Científico
<input checked="" type="checkbox"/> Dissertação	<input type="checkbox"/> Capítulo de Livro
<input type="checkbox"/> Monografia – Especialização	<input type="checkbox"/> Livro
<input type="checkbox"/> TCC - Graduação	<input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento
<input type="checkbox"/> Produto Técnico e Educacional	Tipo:

Nome Completo do Autor: Pedro Paulo Dunice van Els

Matrícula: 2018 1023 3144 0080

Título do Trabalho:

REVALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE RESÍDUOS DE JERIVÁ E O USO DA LIGNINA KRAFT COMO AGLOMERANTE

Documento confidencial: Não Sim, justifique: _____

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIIF Goiano: 15/11/2020

O documento está sujeito a registro de patente? Sim Não

O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Brasília, 07/11/2020

Local Data

Pedro Paulo Dunice van Els

Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:

Tiago J. P. Oliveira

Tiago José Pires de Oliveira

Assinatura do(a) Orientador(a)
Departamento de Engenharia
Universidade Federal de Lavras

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E
TECNOLOGIA GOIANO CAMPUS RIO VERDE – GO
MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA APLICADA E
SUSTENTABILIDADE

REVALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE RESÍDUOS DE JERIVÁ E
O USO DA LIGNINA KRAFT COMO AGLOMERANTE

PEDRO PAULO DUNICE VAN ELS

TITULAÇÃO: Mestre em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade –
Área de Concentração: Eficiência Energética e Sustentabilidade.

Prof. Dr. João Areis Ferreira Barbosa Júnior
Avaliador Interno
IF Goiano – Campus Rio Verde

Prof. Dr. Fábio Cordeiro de Lisboa
Avaliador Externo
Universidade de Brasília

Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes
Avaliador Externo
Universidade Federal de Lavras

Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira
Presidente da Banca
IF Goiano – Campus Rio Verde

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os funcionários das diferentes instituições que puderam contribuir para o desenvolvimento desta pesquisa. Da Universidade Federal de Lavras (UFLA), agradeço a Unidade Experimental de Produção de Painéis de Madeira (UEPAM), ao Laboratório de Materiais Compósitos, ao Laboratório de Operações e Sistemas Térmicos (LOST), ao Laboratório de Biomateriais e ao Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos (LGRQ). Externamente, às instalações da UFLA, agradeço à Plataforma de energias da biomassa do Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do Serviço Florestal Brasileiro. Agradeço também aos amigos, familiares e antigos professores que me ajudaram de diversas formas no decorrer desta pesquisa.

BIOGRAFIA DO AUTOR

Pedro Paulo Dunice van Els, nascido em 25 de junho de 1992 na cidade de Taguatinga, Distrito Federal. Graduado em Engenharia de Energia pela Universidade de Brasília em 2017. Ingressou no Programa de Mestrado Profissional em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade (PPGEAS) em 2018/1, fazendo a defesa de sua dissertação em setembro de 2020.

RESUMO

VAN ELS, PEDRO PAULO DUNICE. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, Setembro de 2020. REVALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE RESÍDUOS DE JERIVÁ E O USO DA LIGNINA KRAFT COMO AGLOMERANTE. Orientador: Tiago José Pires de Oliveira. Coorientador Carlos Henrique de Souza Castro

O presente trabalho explora o processo de revalorização energética de resíduos de jerivá e o uso da lignina kraft como aglomerante. A rota escolhida foi a briquetagem dos resíduos com diferentes proporções de lignina kraft, seguida por pirólise lenta em diferentes temperaturas. O trabalho é dividido em dois artigos com os temas briquetagem e pirólise. No primeiro artigo, foi feita a caracterização do jerivá e da lignina kraft por meio da análise imediata, análise elementar e Poder Calorífico Superior (PCS). Em seguida, foram produzidos briquetes de jerivá a 15 MPa, mantida temperatura de 140°C, e também briquetes de jerivá, prensados a 120 °C, com diferentes proporções de lignina kraft (10 e 20%), utilizada como aglomerante. Foram avaliadas as propriedades físicas dos briquetes com os ensaios de densidade volumétrica e estabilidade dimensional assim como as propriedades mecânicas com ensaios de resistência à compressão diametral e friabilidade. Observou-se que, indiferentemente da proporção de lignina kraft, todos os tratamentos apresentaram estabilidade dimensional adequada. A briquetagem aumentou em ao menos 2,1 vezes a densidade em comparação com a densidade a granel. A adição de 20% de lignina kraft aumentou em 5,2 vezes a resistência à compressão e diminuiu em 7,7 vezes a friabilidade em comparação com os briquetes sem lignina kraft. No segundo artigo, foi feita a pirólise lenta dos briquetes em reator de leito fixo, utilizando as temperaturas finais de 400, 450 e 500 °C, com taxa de aquecimento de 1,67 °C.min⁻¹. Determinou-se o rendimento gravimétrico do carvão, do bio-óleo e do gás de síntese em cada tratamento. O carvão produzido foi submetido à análise imediata e assim foi estimado o PCS. O bio-óleo foi submetido à cromatografia gasosa e à espectrometria de massa para a identificação dos compostos. O rendimento gravimétrico médio de carvão foi de 34,5% sem a adição de lignina e aumentou para 35,9%, 37,6% com a adição de 10 e 20% de lignina kraft, respectivamente. O PCS médio obtido do carvão foi 31,73 MJ.kg⁻¹, que é 1,6 vezes maior que o do resíduo de jerivá. Na cromatografia do bio-óleo, destacou-se a presença de compostos fenólicos, que estão em maior quantidade nos tratamentos em que houve adição de lignina. Em conclusão, a adição de lignina kraft melhorou as características energéticas físicas e mecânicas dos briquetes, e a pirólise dos briquetes rendeu carvão de potencial energético e bio-óleo de uso potencial na indústria química.

PALAVRAS-CHAVE: Briquete, Bio-óleo, Pirólise, Cromatografia

ABSTRACT

VAN ELS, PEDRO PAULO DUNICE. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, September, 2020. QUEEN PALM RESIDUE ENERGETIC REVALORIZATION AND USE OF KRAFT LIGNIN AS BIDDING AGENT. Supervisor: Tiago José Pires de Oliveira. Co-Supervisor: Carlos Henrique de Souza Castro

This paper explores the Queen Palm residues energetic revalorization. The chosen pathway was briquetting with different kraft lignin proportions followed by slow pyrolysis under different temperatures. This document is segmented in two papers: Briquetting and Slow pyrolysis. In the first paper the queen palm and kraft lignin characterization was initially performed through immediate, elemental and High Heating Values analysis. Next the briquettes were crafted under 15 MPa and temperature held at 140°C and also briquettes crafted at 120 °C with different kraft lignin concentration (0, 10 and 20%) used as bidding agent. The briquette physical properties were accessed using density and dimensional stability test, as well as the mechanical properties using resistance to diametric compression test and friability test. It was noted that regardless of the kraft lignin concentration all treatments had proper dimensional stability. The briquetting increased the density at least 2,1 times, compared to the bulk density. The 20% kraft lignin addition increased the compressive resistance by 5,2 times and decreased the friability by 7,7 times. In the second paper the briquettes slow pyrolysis was performed using three different final temperatures viz: 400, 450 and 500 °C using 1,67 °C.min⁻¹ heating rate. The char coal, biooil and syngas gravimetric yield were accessed in each treatment. The char coal was submitted to immediate analysis and therefore the HHV estimated. The biooil was submitted to gas-chromatographic/mass spectrometry analysis in order to identify its major components. The average gravimetric yield went from 34,5% when no kraft lignin added to 35,9% and 37,6% with the 10% and 20% of kraft lignin addition respectively. The char coal average HHV was 31.73MJ.kg⁻¹ which is 1,6 higher than that of the queen palm residues. The chromatographic analysis highlighted the presence of phenols, metil-phenols and metoxy-phenols in higher quantity in the treatments with the kraft lignin addition. In conclusion the lignin addition improved the briquettes energetic, physical and mechanical properties, the briquette pyrolysis bore a char coal with energetic potential and a biooil with potential uses in the chemical industry.

KEY WORDS: Briquette , Biooil, Pyrolysis, Chromatography

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo da composição da polpa e da semente de jerivá.....	29
Tabela 2 - Resumo das normas técnicas utilizadas.	50
Tabela 3 – Resumo dos tratamentos de briquetes.	51
Tabela 4 - Análise imediata em base seca do jerivá e lignina.	54
Tabela 5 - Análise Elementar.	55
Tabela 6 - Densidade aparente de briquetes	57
Tabela 7 – Resumo dos tratamentos.....	71
Tabela 8 - Resumo dos resultados da análise imediata do carvão produzidos nos diversos tratamentos	74
Tabela 9 - Resumo CG-MS do bio-óleo produzidos nos diversos tratamentos.....	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura molecular da lignina	23
Figura 2 – Produtos da pirólise da lignina.....	24
Figura 3 - Distribuição dos componentes da biomassa	25
Figura 4 – Estrutura do fruto do Jerivá.	28
Figura 5 - Produtos e aplicações dos produtos de pirólise rápida de biomassa.....	36
Figura 6 – Curva termogravimétrica dos componentes estruturais da biomassa	37
Figura 7 - Pontos de medição do volume do briquete.....	52
Figura 8 – Ensaio de tamboramento.....	53
Figura 9 – Endocarpo do jerivá triturado	57
Figura 10 – Variação da densidade aparente.....	58
Figura 11 - Densidade energética dos briquetes.....	59
Figura 12 - Comportamento do ensaio de compressão diametral e tamboramento	60
Figura 13 - Aparato de pirólise lenta utilizada.....	70
Figura 14 - Rendimento gravimétrico da pirólise lenta nos diversos tratamentos	73
Figura 15 – Índice Cobenefício Energia-Massa.....	75
Figura 16 - Foto dos briquetes antes e após a carbonização	76
Figura 17 – Densidade dos briquetes após a carbonização	77
Figura 18 - Densidade energética dos briquetes após a carbonização	78
Figura 19 - Cromatograma A400 e C500. (1) Cromatograma do bio-óleo do tratamento A400. (2) Cromatograma do bio-óleo do tratamento do C500.....	79
Figura 20 - Área relativa dos grupos funcionais	80

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Cálculo do Poder Calorífico Superior Estimado	50
Equação 2 – Cálculo do Poder Calorífico Inferior.....	50
Equação 3 – Cálculo da Estabilidade Volumétrica	51
Equação 4 – Cálculo da Carga de Ruptura.....	52

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES.

Símbolo/ Sigla	Significado	Unidade de medida
°C	Graus Célsius	-
m	Metro	-
m ³	Metro cúbico	
cm ³	Centímetro cúbico	10 ⁻⁶ m ³
ha	Hectare	10 000 m ²
J	Joule	-
MJ	Mega Joule	10 ⁶ J
kcal	Quilocaloria	4,184 kJ
g	Gramma	-
kg	Quilograma	10 ³ g
PCS	Poder Calorífico Superior	MJ.kg ⁻¹
PCI	Poder Calorífico Inferior	MJ.kg ⁻¹
t	Tonelada	10 ⁶ g
l	Litro	-
%	Porcentagem	-
Mpa	Mega Pascal	-
min	Minuto	-
CG-MS	Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massa	-
EMIC	Índice Cobenefício Energia- Massa	-

ÍNDICE GERAL

FICHA CATALOGRÁFICA	iii
AGRADECIMENTOS	ix
BIOGRAFIA DO AUTOR.....	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
ÍNDICE DE EQUAÇÕES.....	xv
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES.	xvi
ÍNDICE GERAL	xvii
1. INTRODUÇÃO	19
1.1 OBJETIVOS	21
1.1.1 OBJETIVO GERAL	21
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
1.2.1 RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS.....	22
1.2.2 AS PALMEIRAS E A PRODUÇÃO DE ÓLEO.....	26
1.2.3 O JERIVÁ.....	27
1.2.4 LIGNINA KRAFT	30
1.2.5 BRIQUETES.....	31
1.2.6 PIRÓLISE	33
1.2.7 BRIQUETES E PIRÓLISE.....	37
1.3 REFERÊNCIAS	38
2. BRIQUETES DE RESÍDUOS DO FRUTO DO JERIVÁ COM LIGNINA KRAFT	45
RESUMO	46
ABSTRACT.....	47
2.1 INTRODUÇÃO	48
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS	49
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
2.4 CONCLUSÃO	62
2.5 REFERÊNCIAS	62

3. PIRÓLISE LENTA DE BRIQUETES DE JERIVÁ COM LIGNINA KRAFT: CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO E BIO-ÓLEO.....	66
RESUMO	67
ABSTRACT.....	68
3.1 INTRODUÇÃO	69
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS	70
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
3.4 CONCLUSÃO	84
3.5 REFERÊNCIAS	86
CONSIDERAÇÕES FINAIS	89
4. APÊNDICES	90
4.1 TRATAMENTO ESTATÍSTICO	90
4.2 CROMATOGRAMAS.....	94

1. INTRODUÇÃO

Com a necessidade de diminuir a emissão de gases do efeito estufa e aumentar a parcela de energia renovável na matriz energética, os biocombustíveis assumem um importante papel. É de conhecimento na comunidade científica que o uso de eficientes sistemas de biomassa/bioenergia e biocombustíveis deve ser expandido para evitar um aumento médio da temperatura global de 1,5°C (ROGELJ et al., 2018). Além dos positivos efeitos ambientais, o uso de biocombustíveis diminui a dependência de combustíveis fósseis, cujos preços se provam bastante instáveis no mercado internacional (BONASSA et al., 2018). Sendo assim, escolher plantas adequadas e sistemas eficientes de aproveitamento da energia baseados em resíduos agrícolas pode ser uma das formas de tratar os pontos listados acima.

O jerivá é uma planta nativa da América do Sul comumente utilizada para fins ornamentais, podendo ser encontrada em grande parte do território do Brasil, em especial no Centro-Oeste, Sul e Sudeste (COIMBRA e JORGE, 2011). Do fruto do jerivá, é possível extrair uma polpa rica em açúcares fermentáveis para produção de álcool (MAIA, 2015), e da semente, é possível extrair óleo para produzir biodiesel (ASHWATH, 2010), sendo o endocarpo do jerivá um resíduo que não apresenta uso comercial. É possível incrementar o aproveitamento dos produtos agrícolas, tornando-os mais sustentáveis ao destinar subprodutos da produção agrícola para a geração de energia elétrica, biocombustíveis e bio-químicos (LIANG et al., 2015). Com isso em mente, neste trabalho, objetivou-se explorar o reaproveitamento químico/energético do endocarpo do fruto do jerivá.

Os resíduos agrícolas apresentam em geral baixa densidade energética, sendo necessário que algum tratamento seja feito para que seu transporte e armazenamento sejam feitos de forma eficiente. Briquetes e pellets de biomassa são formas densificadas de energia geralmente utilizadas para transportar e armazenar resíduos agroindustriais. Seu processo de fabricação necessita de alta pressão e calor com o objetivo de moldar a biomassa no formato desejado. A diferença entre o pellet ($d < 2,5$ cm) e o briquete ($2,5 < d < 10$ cm) é que o diâmetro do último é maior (YANK et al., 2016), assim, ele apresenta menor custo, menor complexidade, menor consumo de energia térmica e mecânica para a fabricação (CORSCADDEN et al., 2014). Bonassa et al. (2018) pontuam que o uso das formas densificadas de biomassa apresenta diversas vantagens tais como maior densidade energética, manuseio, transporte e armazenamento mais fácil, entre diversas outras vantagens.

Porém, dependendo da matéria-prima, é necessário que aglutinantes sejam adicionados à biomassa a ser briquetada de forma a melhorar as características mecânicas dos briquetes. Diversos aglutinantes são utilizados, entre eles, argilas, amidos, óleos, lignina kraft, entre outros, cada qual com suas vantagens e desvantagens. A lignina kraft é um subproduto da indústria de papel e celulose, que apresenta propriedades promissoras na produção de briquetes.

Outro processo que, combinado à briquetagem, pode aumentar o uso químico/energético de resíduos agrícolas é a pirólise. Pirólise é um processo termoquímico em que compostos orgânicos se decompõem na ausência total ou parcial de oxigênio e produzem três fases: sólida (carvão), líquida (bio-óleo) e gasosa (gás de síntese) (MEIER et al., 2013). Os produtos do processo de pirólise em geral apresentam maior densidade energética e aplicações de maior valor agregado do que os materiais que lhes deram origem. O carvão, por exemplo, pode ser utilizado como combustível, e o bio-óleo, além do uso energético, é uma rica fonte de insumos para a indústria química (BONASSA et al., 2018).

Utilizar materiais agrícolas em forma de briquetes no processo de pirólise apresenta várias possíveis vantagens, entre elas: aumentar a capacidade dos reatores de pirólise (cujos custos variam amplamente a depender da tecnologia utilizada); homogeneizar a produção; incentivar a produção de briquetes por pequenos agricultores; e aumentar a área na qual a matéria-prima pode ser coletada (uma vez que produtos de maior densidade serão transportados). Os reatores de carbonização, geralmente usados por pequenos produtores, podem apresentar custos fixos na faixa de R\$ 125/m³ para fornos do tipo “rabo-quente” a R\$ 350,00/m³ para fornos de encosta, ambos sem recuperação de bio-óleo (OLIVEIRA, 2012). Já o sistema proposto por Oliveira (2012) de forno/fornalha para queima dos gases da carbonização apresentou custo de R\$ 200,00/m³ (valores atualizados pela inflação do período); já para os reatores de grande porte de pirólise com captura do bio-óleo nas diferentes tecnologias, observou-se custo na faixa de dezenas a milhares de dólares (RINGER et al., 2006). Nesse sentido, aumentar a densidade da matéria-prima a ser pirolisada nos reatores ajuda a diminuir os custos fixos de instalação de fornos e reatores de pirólise.

Sendo assim, dentro deste contexto, esse trabalho propõe fechar esse ciclo do jerivá e utilizar o endocarpo do fruto dessa palmeira em processos de briquetagem e, posteriormente, fazer sua pirólise lenta, com o objetivo de produzir bio-óleo e carvão, completando, assim, o total aproveitamento do fruto do jerivá. Dentro desta proposta, este trabalho está dividido em três

capítulos. No primeiro capítulo, consta uma revisão bibliográfica sobre os temas tangentes ao assunto abordado. No segundo capítulo, são explorados a briquetagem dos resíduos de jerivá com a adição de lignina kraft e o impactos nas características energética, físicas e mecânicas que os diversos tratamentos exercem sobre os briquetes. No terceiro e último capítulo, são explorados a pirólise lenta dos briquetes e os efeitos da temperatura e adição de lignina kraft nas características energéticas do carvão e na composição do bio-óleo. O segundo e terceiro capítulos são desenvolvidos em formato de artigo e podem ser avaliados independentemente da leitura dos demais capítulos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as características de briquetes produzidos de resíduos do fruto do jerivá e explorar o uso da lignina kraft como aglomerante. Fazer a pirólise lenta dos briquetes produzidos e avaliar o carvão e o bio-óleo obtidos da pirólise.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Caracterizar as propriedades energéticas e químicas do endocarpo de jerivá e da lignina kraft
- 2) Explorar a produção de briquetes de resíduo de jerivá em diferentes parâmetros de temperatura e proporção de lignina kraft, de forma a selecionar parâmetros de briquetagem que atendam a padrões de qualidade energéticos, físicos e mecânicos.
- 3) Explorar a pirólise lenta dos briquetes, utilizando diferentes temperaturas, de modo a caracterizar os produtos da pirólise para avaliar o ganho energético e as aplicações finais destes produtos.

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1 RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

No intuito de avançar na diversificação da matriz energética utilizando combustíveis de segunda geração, os quais, por definição, diferentemente dos biocombustíveis de primeira geração, não entram no dilema alimentos *versus* combustíveis, é interessante analisar a utilização de resíduos da produção agrícola (NAIK et al., 2010).

A biomassa em geral é uma mistura de celulose, hemicelulose e lignina. Além desses três componentes estruturais, a biomassa contém também os extrativos e uma parte de materiais inorgânicos, as cinzas (KAN et al., 2016). A identificação da quantidade de celulose, hemicelulose e lignina é de grande importância no momento de identificar o potencial energético de uma dada cultura, assim como as rotas do tratamento térmico que será adotado (KAN et al., 2016).

A celulose é o principal componente das biomassas lignocelulósicas, sendo o polímero orgânico mais abundante nas células das plantas. Ela é formada por uma estrutura cristalina de polissacarídeos resistentes à hidrólise, que têm como objetivo fornecer às plantas rigidez estrutural e resistência química (DHYANI e BHASKAR, 2018).

A lignina, juntamente com a celulose, é responsável, assim como por outras funções, por prover a estabilidade mecânica da planta, sendo sua estrutura química caracterizada como um polímero de fenóis ligados de forma quase aleatória às moléculas adjacentes (DHYANI e BHASKAR, 2018). A Figura 1 ilustra uma das possíveis estruturas moleculares da lignina. Nota-se uma grande quantidade de compostos aromáticos e hidroxilas, ocorrendo, quando submetidos ao processo de pirólise, a quebra das ligações moleculares, sendo gerados diversos tipos de fenóis, metil fenóis e metóxi fenóis, como ilustrado na Figura 2.

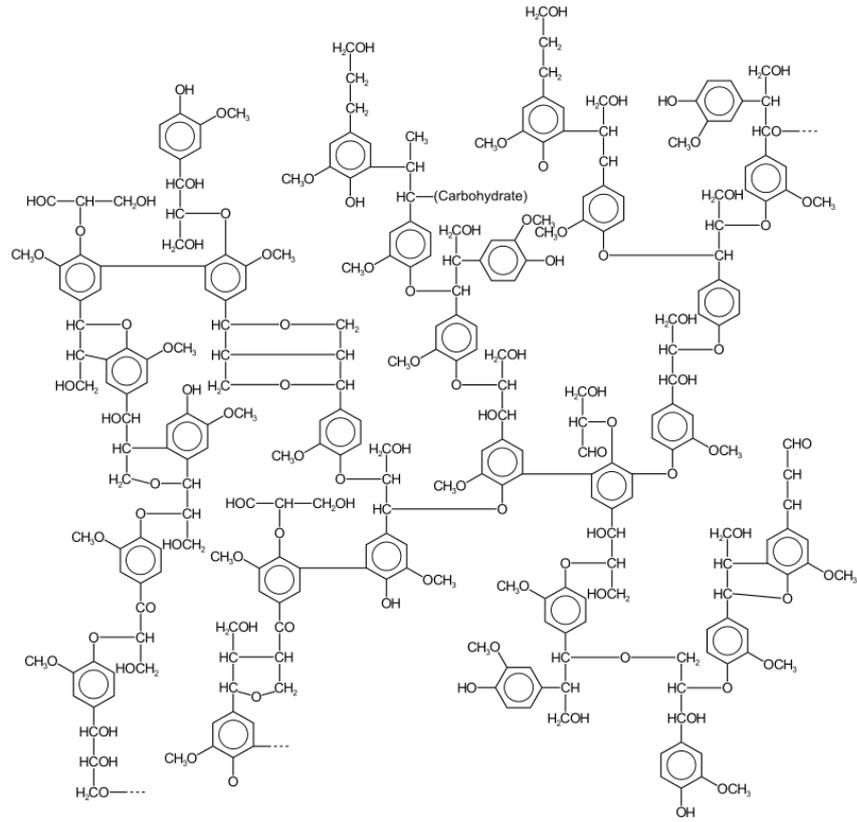


Figura 1- Estrutura molecular da lignina

Fonte: Dhyahi e Bhaskar (2018).

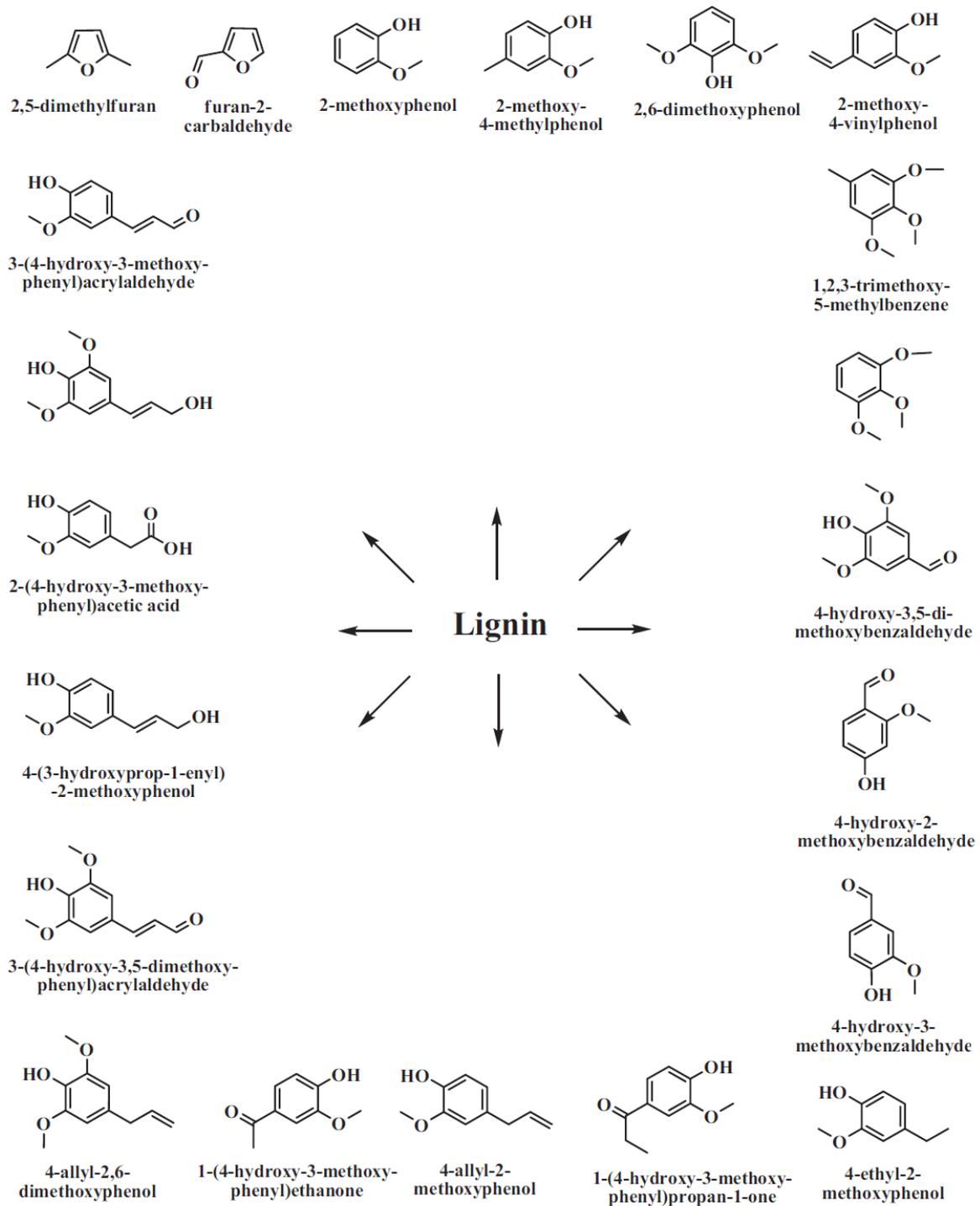


Figura 2 - Produtos da pirólise da lignina

Fonte: Kanaujia et al. (2014).

A hemicelulose é o composto que faz a conexão entre a celulose e a lignina envolvendo as fibras da celulose com uma estrutura amorfa de baixa resistência mecânica. A hemicelulose é formada por compostos polissacarídeos ramificados tais como glicose e arabinose (DHYANI e BHASKAR, 2018). A Figura 3 ilustra como é a interação dos compostos acima abordados.

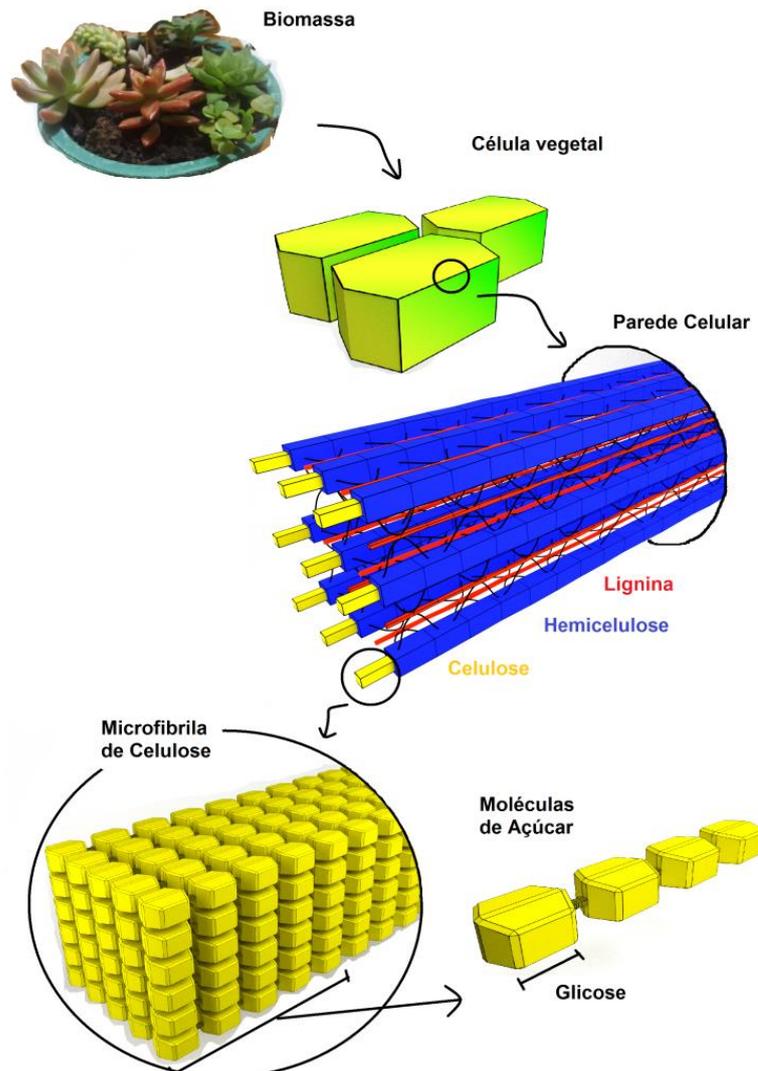


Figura 3 - Distribuição dos componentes da biomassa

Fonte: Própria, tendo por base Miranda (2017).

Em relação aos resíduos agrícolas, compostos majoritariamente de diferentes proporções de celulose, hemicelulose e lignina constituem uma grande parte do volume total da cultura, como no caso do café, cuja casca pode atingir até 50% do peso da colheita (ROCHA et al., 2006).

Na Ásia, o principal produto agrícola é o arroz, contabilizando mais de 650 milhões de toneladas produzidas anualmente (LIANG et al., 2015). A palha de arroz, descartada durante a colheita, é deixada nos campos e queimada. O não descarte adequado causa poluição atmosférica e afeta a saúde pública (LIANG et al., 2015). O Brasil é listado como o 9º maior produtor de arroz no mundo, contabilizando 12,17 milhões de toneladas. Dessa produção, é estimado que para cada quilo de arroz colhido seja gerado algo entre 0,46-3,9 kg de palha de arroz (BRAND et al., 2017).

A palha das culturas agrícolas de cereais, a parte não digerível da planta, representa até 50% da produção total de cereais e tem mais potencial para a produção de carvão do que a madeira (DHYANI e BHASKAR, 2018). O jerivá, assim como as demais culturas acima listadas, também produz uma grande quantidade de resíduos, que serão abordados em detalhes nas próximas seções.

1.2.2 AS PALMEIRAS E A PRODUÇÃO DE ÓLEO

No Brasil, os biocombustíveis de primeira geração, tais como o álcool (derivado da cana-de-açúcar) e o biodiesel (derivado do óleo de soja e sebo bovino), representam, juntos, 23% da matriz energética de transportes do Brasil (EPE, 2019).

As palmeiras têm despertado grande interesse da comunidade científica para a produção de biodiesel. Alguns estudos citam a palma (LEVIN et al., 2012), a macaúba, o tucumã (LISBOA, 2016), o babaçu (PROTÁSIO et al., 2014) e o jerivá (FALASCA et al., 2012) (MOREIRA et al., 2013) como potenciais palmeiras para a produção de biodiesel e/ou biomassa em território nacional.

A palma (*Elaeis guineensis*), planta de porte similar ao jerivá, nativa do oeste da África, é muito utilizada para a produção de óleo vegetal para a alimentação e a produção de biocombustível. No Brasil, por ano, são utilizados mais de 70.000 m³ de óleo de palma para a produção de biodiesel, o que representa 1,33% dos materiais graxos utilizados para tal fim (EPE, 2019). Essa palmeira é capaz de produzir entre 1.000 a 7.000 l.ha⁻¹.ano⁻¹ de óleo (LEVIN et al., 2012). Ao ser comparada com a soja, por exemplo, a palma tem uma produção de óleo entre 5 a 10 vezes maior por hectare (LEVIN et al., 2012). Sendo assim, são claras as vantagens de utilizar essa planta de maior porte, perene, para a extração de óleo. Assim como a soja no Brasil, a palma na Indonésia (maior região produtora de óleo de palma no mundo) é explorada de forma intensiva, não extrativista, como uma cultura de exportação. Segundo Lisboa (2016), a macaúba, por exemplo, tem potencial de produção de óleo entre 1.500 e 4.000 kg.ha⁻¹.ano⁻¹, podendo atingir até 6.000 kg.ha⁻¹ ano⁻¹. Esta palmeira se qualifica como a segunda maior produtora de óleo depois da palma. Para atingir tal produção, a planta produz em torno de 40 t ha⁻¹ ano⁻¹ de frutos, os quais geram um resíduo de 10 t.ha⁻¹ ano⁻¹ de endocarpo. Esta planta é bastante resistente a pragas e à variação de temperatura e apresenta capacidade de crescer em áreas com baixa precipitação.

1.2.3 O JERIVÁ

O jerivá (*Syagrus romanzoffiana*), objeto de estudo desta pesquisa, é uma palmeira de 8-15 m de altura, presente no território nacional, se estendendo por diversos estados como Bahia, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, São Paulo e Rio Grande do Sul (COIMBRA e JORGE, 2011), assim como em outras partes da América do Sul como Paraguai, Argentina e Uruguai (MAIA, 2015). Esta planta é bem adaptada ao clima tropical, suportando altas e baixas temperaturas, solos alcalinos, ácidos e neutros, assim como ambientes degradados e matas ciliares (MOREIRA et al., 2013). O jerivá apresenta uma plasticidade ecológica e geográfica que resulta na boa adaptação genética da espécie a diferentes ambientes.

O jerivá, também conhecido por mapuitã (GOUDEL, 2012), baba-de-boi, coco-catarro, coqueiro, coqueiro-geriva, geriva, jeribá (GUIMARÃES, 2013), , em inglês, por queen palm (ASHWATH, 2010), é bastante utilizado para fins ornamentais em razão da sua beleza e da facilidade de ser transplantada, mesmo quando adulta (GOUDEL, 2012) (FALASCA et al., 2012). O fruto serve de alimento para roedores, larvas de besouros (ALVES et al., 2018), papagaios e maritacas (GUIMARÃES, 2013), assim como para humanos no consumo *in natura*, na fabricação de sucos (GOUDEL, 2012), licores, barras de cereais (SILVA et al., 2016) e farinha (GUIMARÃES, 2013).

Falasca et al.(2012) apontam a possibilidade do uso do jerivá na recuperação de áreas degradadas, não apresentando risco de ser uma espécie invasiva, podendo ajudar na recuperação do ecossistema natural. Segundo Santos e Souza (2007), o jerivá assim como outras palmeiras, por serem uma fonte de recursos para a fauna frutífera e granívora, podem ser consideradas como espécies-chave para a recuperação de ecossistemas florestais tropicais e subtropicais. Para os pequenos agricultores, Martini et al.(2012) citam a possibilidade de utilizar os produtos do jerivá para incrementar a renda familiar com a polpa, o óleo e a fibra. O jerivá também apresenta potencial para cultivo em modo de monocultura extensiva e também pode ser trabalhado em forma de cultivo misto (ASHWATH, 2010). O espaçamento indicado é de 5x4 m, sendo a densidade populacional de 417 plantas.ha⁻¹(ASHWATH, 2010).

A planta apresenta inflorescência em cachos pendentes. Cada planta contém entre 2 e 3 cachos e cada cacho pesa em torno de 4,5 kg (MARTINS, 2015) e 10,6 kg (GOUDEL, 2012) de frutos. Segundo Martini et al.(2012), são produzidos 22 750 kg. frutos⁻¹. h⁻¹.ano⁻¹ Apesar

da alta produtividade, destaca-se a baixa sincronização da maturação dos frutos (MARTINS, 2015). Seu fruto é uma drupa amarelada, oval, com 2-3 cm no eixo maior e 1-2 cm no eixo menor, que pesa, aproximadamente, 5g cada (Figura 4) (GOUDEL, 2012).



Figura 4 – Estrutura do fruto do jerivá.

1 – Poro germinativo, 2 – gibosidade interna, 3 – Endocarpo, 4 – Endosperma.

Fonte: Alves et al. (2018).

A Figura 4 ilustra o fruto do jerivá, que é composto por um mesocarpo fibroso e succulento (ALVES et al., 2018), a polpa. O endocarpo é fibroso e lenhoso e encapsula uma amêndoa rica em óleo. Segundo Goudel (2012), o mapuitã é composto em massa por $59,29 \pm 2,76$ % de polpa, $3,98 \pm 1,95$ % de semente e $36,76 \pm 3,08$ % de endocarpo. A planta apresenta um potencial de produção de óleo de $875 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$ em colheitas bianuais (ASHWATH, 2010). Compilando a capacidade de produção de frutos observada por Moreira et al.(2013) e a composição do fruto observada por Goudel (2012), estima-se uma produção de $6.680 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$ de endocarpo. Valor esse similar ao de $5.619 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$, estimado pelo trabalho de Martini et al.(2012), que somente considera frutos maduros. Embora interessantes, essas aproximações podem não refletir a realidade, uma vez que estudos fenológicos de longo prazo precisam ser conduzidos de forma a obter valores mais confiáveis (GOUDEL, 2012). Nesse vazão, Garcia e Barbedo (2016) fizeram um estudo fenológico de dois anos sobre o jerivá, não tendo sido avaliada a produtividade da espécie, somente outros parâmetros como presença ou não de frutos maduros, flores etc. De suas observações, os autores notaram que o jerivá produz frutos entre fevereiro e junho, com atividade diferenciada entre um período

reprodutivo e outro. A Tabela 1 resume algumas características da polpa e da semente do jerivá.

Propriedade	Polpa (%)	Semente (%)
Umidade	7,75	3,94
Proteínas	5,41	23,98
Cinzas	3,21	1,72
Lipídeos	7,48	56,37
Fibras totais	26,98	10,99
Carboidratos	49,20	3,01

Tabela 1 - Resumo da composição da polpa e da semente de jerivá.

Fonte: Goudel (2012).

Observa-se na Tabela 1 o potencial da semente do jerivá para a produção de óleo, composto por 56,37% de lipídeos. Goudel (2012), comparando as sementes de jerivá, macaúba e guariroba, observou que a semente de jerivá apresentou a maior porcentagem de lipídeos entre as espécies estudadas. No mesmo estudo, o autor observou que entre as variedades estudadas o jerivá também se destacou, apresentando a maior concentração de carboidratos na polpa do fruto. Kobelnik et al. (2011) citam o crescente interesse no óleo de jerivá para consumo humano em razão do seu sabor e aroma característicos, porém destacando que essa planta não apresenta ainda produção em escala industrial.

Maia (2015) avaliou o potencial de produção de álcool via fermentação etílica dos açúcares presentes na polpa do jerivá, tendo sido observada presença de glicose, frutose e fruto-oligossacarídeos. O jerivá, segundo o mesmo autor, apresenta potencial para ser uma cultura complementar à cana-de-açúcar na produção de álcool, com conversão de 87,15% dos açúcares fermentáveis presentes na polpa do fruto.

Quanto à utilização do óleo para produção de biodiesel, Moreira et al.(2013) e Ashwath (2010) experimentaram o processo de transesterificação do óleo de jerivá com álcool metílico. Nos trabalhos supracitados, foi observado que o jerivá tem potencial para a fabricação de biodiesel de alta qualidade, uma vez que seu óleo apresenta características que superam em parte as características do óleo de soja.

É possível observar na literatura artigos que destacam o potencial do óleo da semente para a produção de biodiesel e da polpa para a produção de álcool etílico. Embora ainda não seja uma tecnologia consolidada comercialmente, é possível produzir biodiesel com álcool etílico em detrimento do álcool metílico, cada método com suas vantagens e desvantagens (GAIO,

2014). Porém tal aplicação não foi observada, utilizando o óleo de jerivá, dentro da literatura pesquisada. Sob esse ponto de vista, o fruto do jerivá é quase completamente utilizável para a produção de biocombustíveis no contexto das biorrefinarias, uma vez que dele são produzidos álcool e biodiesel.

De forma a fechar a completa utilização do mapuitã, Carvalho et al. (2019) e Souza et al.(2019) exploraram a produção de carvão ativado a partir do endocarpo do fruto do jerivá para purificação de água residual. No mesmo sentido, Andrade et al. (2020) exploraram o potencial deste resíduo para a alimentação humana. Porém, dentro da literatura pesquisada, não foram encontradas referências sobre a utilização deste resíduo para fins energéticos.

1.2.4 LIGNINA KRAFT

Lignina kraft é um subproduto da indústria de papel e celulose. Assim como a lignina natural, ela é bastante heterogênea a depender dos métodos e da matéria-prima da qual foi extraída (GELLERSTEDT, 2015). A lignina kraft não é igual à lignina natural, pois no processo kraft de extração, a estrutura e a composição da lignina natural são comprometidas, mudanças estas extensivamente listadas por Gellerstedt (2015) e Chakar e Ragauskas (2004).

No Brasil, são produzidas 33 milhões de toneladas de licor negro por ano, que são queimadas para a produção de calor e energia nas fábricas de papel e celulose (EPE, 2019). Desse total, estima-se que entre 10 e 15 % podem ser utilizadas para a produção de lignina kraft sem prejudicar a recuperação do licor negro (LI et al., 2018).

A lignina kraft é um produto mais nobre que o licor negro, tendo diversos usos na indústria química que ainda não são comercialmente viáveis, tais como em fibras de carbono, poliuretano, adesivos, entre outros (GELLERSTEDT, 2015). Li et al.(2018) exploram o uso da lignina kraft para a produção de combustíveis líquidos por meio de despolimerização catalítica, citando também o uso de técnicas de hidrólise, oxidação e redução para produção de combustíveis líquidos a partir lignina kraft, tecnologias estas ainda em desenvolvimento. Chakar e Ragauskas (2004) também reforçam os estudos apontados acima ao afirmarem que o uso da lignina kraft como matéria-prima de químicos de valor agregado para produção de novos e renováveis biopolímeros, biocompósitos e biocombustíveis tende a aumentar à medida que novas soluções tecnológicas são encontradas e as fábricas de papel e celulose sejam remodeladas.

Alguns autores como Setter et al. (2020a), Stevens e Gardner (2010), Boschetti et al.(2018), Berghel et al.(2013) e Gouvêa (2013) exploram a utilização da lignina kraft como aglomerante na fabricação de briquetes em razão da sua característica termoplástica. Em cada situação, diferentes temperaturas de briquetagem foram utilizadas para produzir os briquetes: Boschetti et al.(2018) utilizaram 120°C; Berghel et al.(2013) experimentaram na faixa de 104 a 113°C; e Gouvêa (2013), entre 60 e 90 °C. Gellerstedt (2015) resume uma faixa de 140 a 180 °C na qual a lignina kraft de diferentes fontes atinge a temperatura de transição vítrea, ponto em que a lignina kraft em pó colapsa em uma goma (BERGHEL et al, 2013).

O uso de lignina kraft tem sido explorado de forma a melhorar as características mecânicas e energéticas dos briquetes. Boscetti et al.(2018) observaram que a adição de apenas 6% de lignina kraft é suficiente para aumentar a resistência mecânica, a densidade aparente e a densidade energética de briquetes de resíduos de madeira. No mesmo trabalho, em um dos tratamentos, o módulo de ruptura dos briquetes produzidos com 9% de lignina kraft subiu de 12,5MPa para 32,5 MPa. Similarmente, Berghel et al. (2013) observaram que a adição de 4% de lignina kraft diminuiu de 2,7% para 0,8% a friabilidade dos pellets produzidos com resíduos de madeira. Similarmente, explorando a área de briquetes de resíduos agrícolas, Setter et al. (2020a) exploraram a proporção de até 50% de lignina kraft com bagaço de cana-de-açúcar na produção de briquetes. No mesmo trabalho, a resistência à compressão diametral dos briquetes aumentou linearmente de 0,33 MPa até 1,55 MPa com o aumento da proporção de lignina kraft. Efeito similar foi observado na densidade aparente e na estabilidade dimensional dos briquetes, em que a densidade aparente aumentou de 646 kg.m⁻³ para 906 kg.m⁻³ e a expansão longitudinal diminuiu de 1,1% para 0,56% com a adição linear de até 50% de lignina kraft.

Esses estudos demonstram que a adição de lignina kraft na produção de briquetes tem potencial de melhorar expressivamente as características físicas, mecânicas e energéticas de briquetes de resíduos lignocelulósicos e apontam o ensaio exploratório como uma importante ferramenta para definir os parâmetros para produzir briquetes para cada biomassa analisada.

1.2.5 BRIQUETES

Os resíduos agrícolas apresentam quantidades volumosas de matéria que podem ser utilizadas em processos térmicos. Estes resíduos têm como principal vantagem a homogeneidade da

matéria-prima, porém, em geral, têm baixa densidade. Sendo assim, é indicado o uso de processos de densificação energética por usar pouca quantidade de energia, de forma a aumentar a densidade mássica e energética da matéria-prima (BAJWA et al., 2018).

Diversas variáveis influenciam na qualidade dos briquetes de biomassa. Fatores como tamanho de partícula, pressão, temperatura e umidade são de importância central na fabricação dos briquetes. Em linhas gerais, é interessante manter o nível de umidade entre 10-15% e temperatura de 75°C (BAJWA et al., 2018) ou até acima de 140 °C (YANK et al., 2016), e manter esta temperatura para melhor fundir os componentes lignocelulósicos, visto que estes biopolímeros alcançam a temperatura de transição vítrea nessa faixa.

Os briquetes de biomassa são produzidos ao comprimir a biomassa dentro de moldes aquecidos ou em compactação contínua por extrusão. Em geral, eles apresentam uma superfície mais áspera que os pellets, diâmetro entre 50-100 mm e altura entre 60-200 mm (BAJWA et al., 2018).

Entretanto nem sempre na fabricação dos briquetes o material apresenta a quantidade de lignina necessária para que o briquete tenha uma consistência mecânica adequada para o transporte e armazenamento. Em muitos casos, pela falta de lignina na matéria-prima, os briquetes podem ficar quebradiços, esfareláveis e hidrofílicos (BAJWA et al., 2018). De forma a tratar disso antes da fabricação dos briquetes, são adicionados os aglutinantes (*binders*), materiais de baixo custo que têm como objetivo melhorar as propriedades supracitadas.

Em sua revisão bibliográfica sobre aglutinantes na produção de briquetes, Zhang et al. (2018) citam a utilização dos mais diversos tipos de aglutinantes como amidos, farinhas, argilas, gesso, óleos, alcatrão etc. Segundo os autores, esses aglutinantes são usados nas mais diversas proporções, variando entre 4-8% para os amidos e entre 6-30% para as argilas. Bazargan et al. (2014) citam o uso de mistura de glicerina como aglutinante na proporção de 50:10:40 (biomassa : glicerina : água), citando também o uso de 15 a 25 % de melaço.

De forma análoga ao uso dos aglutinantes acima listados, Stevens e Gardner (2010), Boschetti et al. (2018), Berghel et al. (2013) e Gouvêa (2013) avaliaram a adição de diferentes porcentagens de lignina kraft na produção de briquetes. As porcentagens estudadas nos trabalhos acima foram de até 60% de adição de lignina aos briquetes.

Ao fazer a briquetagem de resíduos agrícolas, é possível aumentar a densidade e diminuir a umidade assim como facilitar o manuseio, estocagem e transporte da biomassa. Estes resíduos passam a ser um produto que pode vir a ter um destino econômico e ambiental viável (DE RAMOS et al., 2011). O uso desta forma de biomassa densificada pode ser um ponto chave para viabilizar a utilização de combustíveis de segunda geração em biorrefinarias, uma vez que os custos de logística e transporte podem ser endereçados de forma mais eficaz.

1.2.6 PIRÓLISE

Os métodos de geração de combustíveis de primeira geração, tais como a fermentação alcoólica do caldo da cana-de-açúcar para a produção de etanol ou a transesterificação do óleo de soja para a produção de biodiesel, são capazes de aproveitar os componentes extraíveis das plantas. De acordo com Naik et al.(2010), os combustíveis de segunda geração apresentam óbvias vantagens, uma vez que toda a planta é utilizada no processo para a produção dos combustíveis ou químicos. Assim, a energia total da planta contida na parte lignocelulósica poderá ser utilizada para a produção de combustíveis de qualidade superior aos resíduos que lhes deram origem.

Segundo Dhyani e Bhaskar.(2018): “Pirólise é o termo dado para a despolimerização térmica da matéria orgânica na ausência de oxigênio”. Esse processo endotérmico no início e levemente exotérmico no final tem como objetivo gerar três produtos: sólidos (carvão), líquidos (bio-óleo) e gasosos (gás de síntese).

O bio-óleo, principal produto de interesse, é formado pelo rápido aquecimento da biomassa em atmosfera deficiente em oxigênio e conseguinte condensação dos vapores gerados. Esses vapores são formados por fragmentos dos polímeros orgânicos presentes na matéria-prima (DHYANI e BHASKAR, 2018). Roy e Dias (2017) citam várias aplicações diretas para o bio-óleo, entre elas, combustão em caldeiras residenciais e industriais para geração de energia térmica e elétrica, cocombustão em usinas de carvão/gás natural, mistura ao metanol/etanol, diesel e à gasolina para utilizar em motores de combustão interna. Dentro do escopo de biorrefinarias, destaca-se a produção de combustíveis tradicionais e “químicos verdes” de elevado valor agregado tais como resinas naturais, realçadores de sabor, preservativos de madeira, fertilizantes e fármacos (NAIK et al., 2010).

Embora o leque de opções para utilizar o bio-óleo seja extenso, ele ainda enfrenta várias barreiras técnicas e econômicas para seu total aceite como produto de mercado. Do ponto de vista energético, segundo Dhyani e Bhaskar (2018), é necessário aprimorar o bio-óleo de forma a diminuir a acidez, quantidade de água, problemas com separação de fase, repolimerização, alta viscosidade, entre outras características não desejáveis na utilização em motores, caldeiras, fornos, fornalhas, embarcações e encanamentos. Roy e Dias (2017) colocam o enfrentamento desses problemas como condicionantes para a viabilidade econômica e ambientalmente do uso do bio-óleo. Xiu e Shahbazi (2012) elaboraram uma lista detalhada com sete métodos promissores que estão sendo explorados para melhorar as características do bio-óleo.

Os vapores gerados não condensáveis configuram o gás de síntese. Este gás é uma mistura composta de CO₂, CO, H₂, CH₄ e outros hidrocarbonetos de menor peso molecular. Ele pode ser utilizado para fornecer energia para o próprio processo de pirólise ou em aplicações externas, assim como também apresenta potencial na síntese de outros compostos químicos. (DHYANI e BHASKAR, 2018).

A parte sólida remanescente é o carvão. No Brasil, são produzidos por ano 338.299 t de carvão vegetal de forma extrativista, volume que movimenta R\$ 261.213.000,00, valor correspondente a 6,14% de toda produção extrativista vegetal do Brasil (IBGE, 2018). O carvão é um produto rico em carbono, que pode ser utilizado como combustível para a própria pirólise, quando seu objetivo é produzir bio-óleo, assim como em outros processos. O PCS do carvão pode variar de 21 a 30 MJ.kg⁻¹, sendo que a matéria-prima e o tipo de pirólise influenciam expressivamente neste valor (DHYANI e BHASKAR, 2018). O carvão também pode ser utilizado como aditivo no solo de forma a favorecer a produção agrícola, a capacidade de retenção de água e o sequestro de carbono (DHYANI e BHASKAR, 2018). Roy e Dias (2017) citam que o carvão proveniente de resíduos agrícolas é mais rico em nitrogênio do que o carvão feito de madeiras e de outras culturas energéticas, diferença que pode auxiliar a diminuir o uso de fertilizantes agrícolas. Porém Hossan et al.(2011) destacam que as características do carvão proveniente de resíduos agrícolas mudam expressivamente dependendo da matéria-prima e das condições de pirólise, apresentando grande variação na concentração de elementos (N, P e K), metais e micronutrientes. Sendo assim, cada carvão deve ser testado antes de aplicado ao solo de forma a melhor compreender os impactos na lavoura e no solo (ROY e DIAS, 2017). O carvão também, dada a grande área superficial

desse produto, pode ser utilizado no tratamento de águas residuais (CARVALHO et al., 2019; SOUZA et al., 2019)

Existem diferentes formas de se proceder à pirólise. Essas formas compreendem três grandes grupos: pirólise lenta, intermediária e rápida. O grande diferencial entre essas categorias é a taxa de transferência de calor.

Na pirólise lenta, a matéria orgânica é submetida a baixas temperaturas (225-300 °C) e tempos de retenção elevados (horas a dias) (DHYANI e BHASKAR, 2018). Esse tempo de retenção elevado permite que ocorra a repolimerização dos componentes lignocelulósicos, maximizando a produção de carvão (KAN et al., 2016).

Na pirólise intermediária, é utilizada uma faixa de temperatura moderada (300-500 °C). Os produtos obtidos são similares aos da pirólise rápida. O principal objetivo é gerar bio-óleo, embora a pirólise rápida apresente rendimento melhor para tal. Este método aceita partículas maiores, evitando a necessidade de moer e triturar a matéria-prima (DHYANI e BHASKAR, 2018).

A pirólise rápida apresenta o maior rendimento de bio-óleo. O processo é conduzido em altas temperaturas (450-600 °C) com tempos de residência curtos (geralmente menores que 2 segundos). Para obter as altas taxas de transferência de calor necessárias, é necessário que a matéria-prima apresente granulação fina (DHYANI e BHASKAR, 2018).

Após a pirólise, o uso final dos produtos é largamente diversificado como ilustrado na Figura 5.

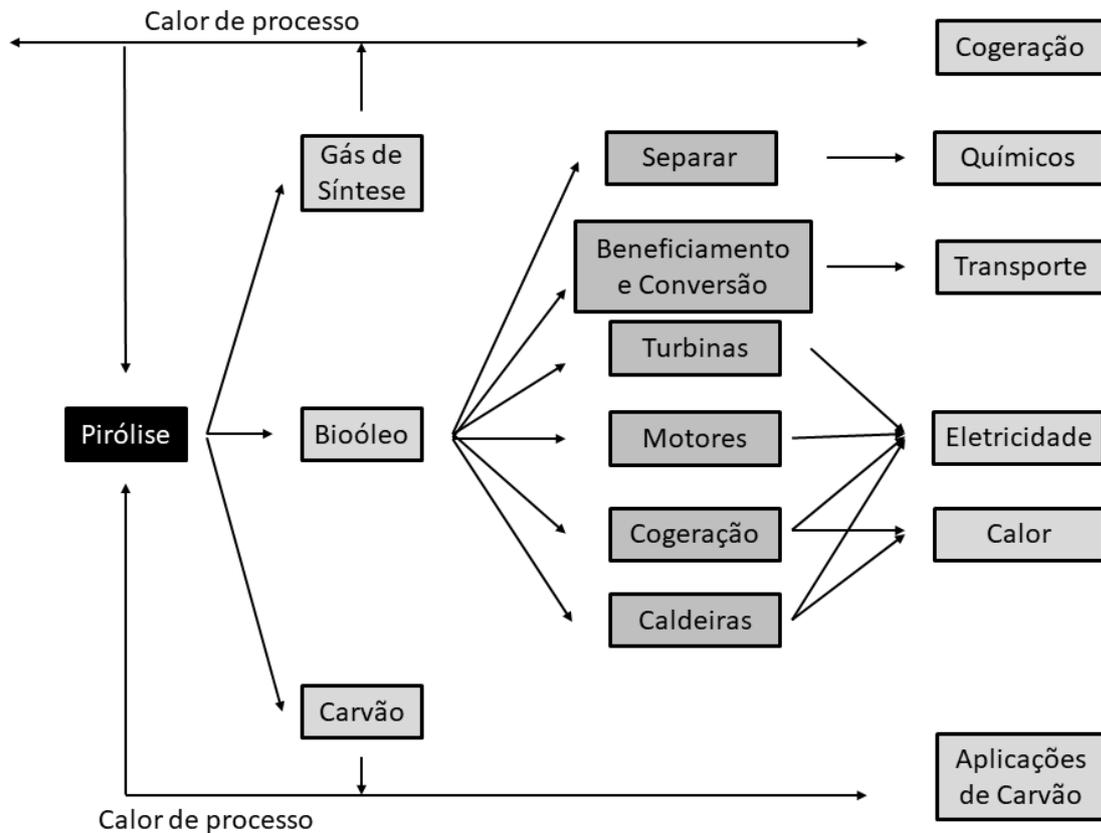


Figura 5 - Produtos e aplicações dos produtos de pirólise rápida de biomassa

Fonte: própria. Adaptado de Meier et al. (2013).

Além da taxa de aquecimento e tempo de retenção, a temperatura de pirólise é outro fator importante na seletividade dos produtos do processo, uma vez que os diferentes componentes da biomassa (celulose, hemicelulose, lignina e extrativos) se comportam de formas diferentes para diferentes faixas de temperatura. Segundo Ru et al.(2015), os componentes extrativos se volatilizam totalmente na marca de até 300°C. Já segundo Wang et al.(2011), os componentes estruturais atingem picos de degradação em diferentes faixas: a hemicelulose na faixa de 200 a 350 °C; a celulose, de 260 a 430°C; e a lignina, de 200 a 500°C . A Figura 6 ilustra a curva termogravimétrica desses componentes separadamente.

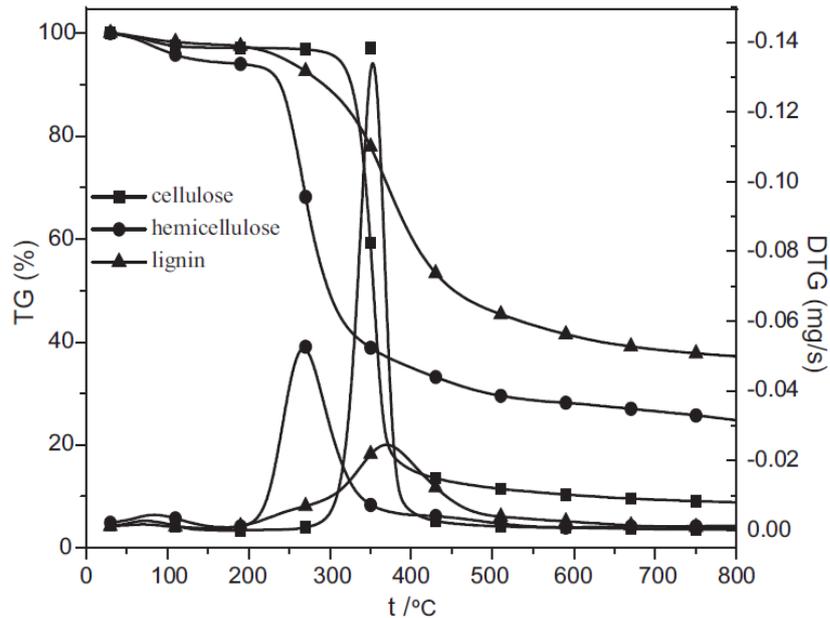


Figura 6 – Curva termogravimétrica dos componentes estruturais da biomassa

Fonte: Wang et al. (2011).

Durante a pirólise, os componentes da biomassa interagem entre si, o que torna difícil a previsão dos produtos com base somente no comportamento térmico dos componentes estruturais (KAN et al., 2016). Além das variáveis físicas como tipo de biomassa, tipo de reator, processo e pré-tratamento da biomassa, uma gama extensa de reações acontece sequencial e paralelamente, tais como desidratação, despolimerização, isomerização, aromatização, descarboxilação e carbonização (KAN et al., 2016). Nesse sentido, o ensaio experimental destaca-se como uma importante ferramenta para caracterizar os produtos da pirólise de cada biomassa.

1.2.7 BRIQUETES E PIRÓLISE

Em razão das características dos resíduos lignocelulósicos como baixa densidade volumétrica e alto teor de umidade, os custos de transporte e armazenamento podem ser proibitivos do ponto de vista econômico no aproveitamento energético dos resíduos lignocelulósicos, especialmente para a combustão (WANG et al., 2017). Sendo assim, é interessante que sejam usados métodos para aumentar a densidade energética da biomassa.

Porém, poucas pesquisas focam na combinação dos dois métodos: briquetagem e pirólise (WANG et al., 2017). Alguns estudos exploram a carbonização ou torrefação da biomassa, seguida da compactação em briquetes ou pellets (BERGMAN, 2005) (PENG et al., 2010)

(BAZARGAN et al., 2014). Peng et al. (2010) destacam que os custos de transporte caem drasticamente ao utilizar pellets de biomassa carbonizada em comparação ao pellet de biomassa não carbonizada, sendo essa aplicação especialmente adequada para o transporte a longas distâncias do combustível.

Invertendo a sequência geralmente explorada comercialmente (WANG et al., 2017), outros estudos como os de Protásio et al.(2012), Wang et al.(2017), Liu et al.(2018), Amarasekara et al.(2017), Salema et al.(2017), Setter et al.(2020a) e Setter et al.(2020b) exploraram o uso de briquetes carbonizados de biomassa, ou seja, biomassa que foi submetida ao tratamento mecânico e, em seguida, ao tratamento térmico. Wang et al. (2017) destacam algumas vantagens dessa abordagem: maior eficiência no transporte e maior facilidade de densificar a biomassa. Os autores também explicam que a estrutura fibrosa e o teor de umidade da biomassa tornam mais fáceis a compactação da biomassa em comparação com a compactação do carvão. Salema et al.(2017) destacam que o uso de briquetes diminui o tamanho do reator de pirólise necessário, reduzindo, portanto, seu custo fixo, destacando ser necessário que as taxas de transporte de massa e troca de calor sejam mais bem investigadas.

A abordagem pirólise/briquetagem aparenta ser mais adequada na utilização da biomassa como combustível. E a abordagem briquetagem/pirólise aparenta ser mais aplicável para impulsionar a utilização da biomassa no conceito de biorrefinarias, sendo a última rota, briquetagem seguida da pirólise, a explorada nesse trabalho.

1.3REFERÊNCIAS

ALVES, BRIZA CRISTINA, CALEBE PEREIRA MENDES, AND MILTON CEZAR RIBEIRO. Queen palm fruit selection and foraging techniques of squirrels in the atlantic forest. **Biotropica** 50. 274-281. 2018<https://doi.org/10.1111/btp.12530>

AMARASEKARA, ASANGA, FAIRUS SAKIB TANZIM, AND EYLEM ASMATULU. Briquetting and carbonization of naturally grown algae biomass for low-cost fuel and activated carbon production. **Fuel** 208: 612 – 617. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.034>

ANDRADE, AMANDA CRISTINA, JÚLIA FERNANDA URBANO MARINHO, ANGÉLICA CRISTINA DE SOUZA, TALITA DE SOUSA TAVARES, DISNEY RIBEIRO DIAS, ROSANE FREITAS SCHWAN, CLEITON ANTÔNIO NUNES, AND SABRINA CARVALHO BASTOS. Prebiotic potential of pulp and kernel cake from Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) and Macaúba palm fruits (*Acrocomia aculeata*). **Food Research International**: 109-595. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109595>

ASHWATH NANJAPPA. Evaluating biodiesel potential of Australian native and naturalised plant species: Rural Industries Research And Development Corporation. Australia: RIRDC Publication; 2010.

BAJWA, DILPREET S., TYLER PETERSON, NEETA SHARMA, JAMILEH SHOJAEIARANI, AND SREEKALA G. BAJWA. A review of densified solid biomass for energy production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 96: 296-305. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.040>

BAZARGAN, ALIREZA, SARAH L. ROUGH, AND GORDON MCKAY. Compaction of palm kernel shell biochars for application as solid fuel. **Biomass and Bioenergy** 70: 489-497. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.08.015>.

BERGHEL, JONAS, STEFAN FRODESON, KARIN GRANSTRÖM, ROGER RENSTRÖM, MAGNUS STÅHL, DANIEL NORDGREN, AND PER TOMANI. The effects of kraft lignin additives on wood fuel pellet quality, energy use and shelf life. **Fuel processing technology**.112:64-9. Aug 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.02.011>

BERGMAN, P.C.A. 2005. **Combined torrefaction and pelletisation the TOP process**. Energy Research. Centre of the Netherlands report, ECN-C—05-073, Netherlands.

BONASSA, GABRIELA, LARA TALITA SCHNEIDER, VICTOR BRUNO CANEVER, PAULO ANDRÉ CREMONEZ, ELISANDRO PIRES FRIGO, JONATHAN DIETER, AND JOEL GUSTAVO TELEKEN. Scenarios and prospects of solid biofuel use in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 82: 2365-2378. 2018 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.075>

BOSCHETTI, WALTER TOREZANI NETO, ANA MÁRCIA MACEDO LADEIRA CARVALHO, ANGÉLICA DE CÁSSIA OLIVEIRA CARNEIRO, LARISSA CARVALHO SANTOS, AND LUCAS DE BARROS QUARESMA POYARES. Potential of kraft lignin as an additive in briquette production. **Nordic pulp & paper research journal** 34(1):147-52. Mar 2019. <https://doi.org/10.1515/npprj-2018-0002>

BRAND, MARTHA ANDREIA, RODOLFO CARDOSO JACINTO, RODRIGO ANTUNES, AND ALEXSANDRO BAYESTORFF DA CUNHA. Production of briquettes as a tool to optimize the use of waste from rice cultivation and industrial processing. **Renewable energy** 111 : 116-123. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.03.084>

CARVALHO, CAROLINE DE OLIVEIRA, DANIEL LUCAS COSTA RODRIGUES, ÉDER CLÁUDIO LIMA, CIBELE SANTANNA UMPIERRES, DIANA FERNANDA CAICEDO CHAGUEZAC, AND FERNANDO MACHADO MACHADO. Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies on the adsorption of ciprofloxacin by activated carbon produced from Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*). **Environmental Science and Pollution Research** 26 (5): 4690-4702. 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3954-2>

CHAKAR, FADI S., e RAGAUSKAS, ARTHUR J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. **Industrial Crops And Products** 20(2): 131-141. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.016>

COIMBRA, MICHELLE CARDOSO, AND NEUZA JORGE. Proximate composition of guariroba (*Syagrus oleracea*), jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeata*) palm fruits. **Food Research International** 44,(7): 2139-2142 2011. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.03.032>

CORSCADDEN, KENNETH W., JACLYN BIGGS, AND ALLAN THOMSON. An integrated on-farm production system: Agricultural briquettes for residential heating in Nova Scotia, Canada. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 39 394–402. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.075>

DE RAMOS, LUANA ELIS, PAULO FERNANDO TRUGILHO, RAPHAEL NOGUEIRA REZENDE, CLAUDINÉIA OLÍMPIA DE ASSIS, AND ANA ELISA RODARTE BALIZA. Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos. **Pesquisa Florestal Brasileira** 31, (66): 103 -112. 2011 <https://doi.org/10.4336/2011.pfb.31.66.103>.

DHYANI, VAIBHAV, AND THALLADA BHASKAR. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy** 129: 695-716. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>

EPE [Empresa de Pesquisa Energética] **Balanco Energético Nacional (BEN)** 2019: Ano base 2018, 2019. Disponível em < <https://ben.epe.gov.br> >. Acesso em nov/2019.

FALASCA, SILVIA LILIANA, C. MIRANDA DEL FRESNO, AND A. ULBERICH. Possibilities for growing queen palm (*Syagrus romanzoffiana*) in Argentina as a biodiesel producer under semi-arid climate conditions. **International Journal of Hydrogen Energy**. 37(19):14843-8. Oct 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.092>

GAIO, LUCAS MACHADO. **Preparação, caracterização e uso de dolomita mineral como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel via reação de transesterificação de óleo de fritura**. 72f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Químicas e Biológicas) – Universidade de Brasília, Brasília. 2014.

GARCIA, VALÉRIA AUGUSTA, AND BARBEDO, CLÁUDIO JOSÉ. Estudo fenológico de *Bactris gasipaes* Kunth, *Euterpe edulis* Mart. e *Syagrus romanzoffiana* (Cham.) Glassman no Vale do Ribeira, SP, Brasil. **Hoehnea** 43 (1): 135-149. 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/2236-8906-40/2015>

GELLERSTEDT, GÖRAN. Softwood kraft lignin: Raw material for the future. **Industrial Crops and Products** 77: 845-854. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.040>

GOUDEL, FLORA. **Caracterização e processamento de mapuitã, os frutos da palmeira jerivá (*Syagrus romanzoffiana* Cham)**. 115f Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Agroecossistemas) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2012

GOUVÊA, ADRIANA DE FÁTIMA GOMES. **Produção de briquete a partir da adição da lignina kraft com resíduo da indústria moveleira**. 2013. 110 f, Tese (Doutorado em Ciências Florestais)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 2013.

GUIMARÃES A. **Potencial funcional e nutricional de farinhas de jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) e bacaba (*Oenocarpus bacaba*)**.115f (Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos)–Universidade Federal de Lavras, Lavras). 2013.

HOSSAIN, MUSTAFA K., VLADIMIR STREZOV, K. YIN CHAN, ARTUR ZIOLKOWSKI, AND PETER F. NELSON. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. **Journal Of Environmental Management** 92, (1): 223-228. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.008>

IBGE, **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura**. Rio de Janeiro: IBGE, 2018

J. ROGELJ, D. SHINDELL, K. JIANG, S. FIFITA, P. FORSTER, V. GINZBURG, C. HANDA, H. KHESHGI, S. KOBAYASHI, E. KRIEGLER, L. MUNDACA, R. SÉFÉRIAN, M. V. VILARIÑO, 2018, **Mitigation pathways compatible with 1.5°C in the context of sustainable development**. In: **Global warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty**.

KAN, TAO, VLADIMIR STREZOV, AND TIM J. EVANS. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 57: 1126-1140. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>.

KANAUJIA, PANKAJ K., Y. K. SHARMA, M. O. GARG, DEEPENDRA TRIPATHI, AND RAGHUVIR SINGH. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 105: 55-74. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.004>

KOBELNIK, MARCELO, DOUGLAS LOPES CASSIMIRO, DIÓGENES DOS SANTOS DIAS, CLÓVIS AUGUSTO RIBEIRO, AND MARISA SPIRANDELI CRESPI. Thermal behavior of jerivá oil (*Syagrus romanzoffiana*). **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry** 106 (3): 711-715. 2011. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1308-0>

LEVIN, JOSHUA, G. NG, D. FORTES, S. GARCIA, S. LACEY, AND D. GRUBBA. **Profitability and sustainability in palm oil production: analysis of incremental financial costs and benefits of RSPO compliance**. Swiss: World Wildlife Fund (WWF). 2012/

LI, WENZHI, XIAOMENG DOU, CHAOFENG ZHU, JINDONG WANG, HOU-MIN CHANG, HASAN JAMEEL, e XIAOSEN LI. Production of liquefied fuel from depolymerization of kraft lignin over a novel modified nickel/H-beta catalyst. **Bioresource Technology** 269 : 346-354. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.125>

LIANG, JIAJIN, YUNQIN LIN, SHUBIN WU, CHAO LIU, MING LEI, AND CHAO ZENG Enhancing the quality of bio-oil and selectivity of phenols compounds from pyrolysis of anaerobic digested rice straw. **Bioresource Technology** 181. 220–223. 2015 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.056>

LISBOA, FABIO COREDIRO. **Carbonização e gaseificação de resíduos da macaúba, tucumã e cupuaçu para geração de eletricidade**. Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas Programa de pós-graduação em Ciências Mecânicas, Universidade de Brasília UnB, Brasília DF, 120p. 2016

LIU, ZEWELI, FENGXIA ZHANG, HUILI LIU, FEI BA, SIJIA YAN, AND JIANHANG HU. Pyrolysis/gasification of pine sawdust biomass briquettes under carbon dioxide atmosphere: Study on carbon dioxide reduction (utilization) and biochar briquettes physicochemical properties. **Bioresource Technology** 249: 983-991. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.012>.

MAIA, GUILHERME ARIELO RODRIGUES. **Otimização da fermentação alcoólica do extrato aquoso da polpa de jerivá (*Syagrus romanzoffiana*)**. .65 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa. 2013.

MARTINI, J. ; ENGELENHOVEN, I. V. ; WEIRICH NETO, P. H. ; DELALIBERA, H. C.; ROCHA, C. H. . **Uso da cultura do jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) visando a agregar renda à agricultura familiar.** 10º CONEX Encontro Conversando sobre Extensão, 2012, Ponta Grossa. Anais do 10º CONEX Encontro Conversando sobre Extensão. Ponta Grossa, 2012.

MARTINS, VÍCTOR C., ELAINE CRISTINA O. BRAGA, KAREN EL MAZZA, JÉSSICA F. DA ROCHA, CAROLINA P. DA CUNHA, SIDNEY PACHECO, LUZIMAR SM DO NASCIMENTO, MANUELA CRISTINA PA SANTIAGO, RENATA G. BORGUINI, AND RONOEL LUIZ O. GODOY. Caracterização Química da Polpa do Fruto Jerivá (*Syagrus romanzoffiana* Cham.). **Revista Virtual de Química** 7(6) : 2422-2437. 2015. <http://doi.org/10.5935/1984-6835.20150144>

MEIER, DIETRICH, BERT VAN DE BELD, ANTHONY V. BRIDGWATER, DOUGLAS C. ELLIOTT, ANJA OASMAA, AND FERNANDO PRETO. State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 20 : 619-641. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.061>

MIRANDA, MR.S. . **Investigação da pirólise de biomassas do cerrado para aplicação a sistemas de gaseificação estagiada.** Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM DT-40/2017, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 170 p. 2017.

MOREIRA, M.A.C., ARRÚA, M.P., ANTUNES, A.C., FIUZA, T.E.R., COSTA, B.J., NETO, P.W. AND ANTUNES, S.R.M. Characterization of *Syagrus romanzoffiana* oil aiming at biodiesel production. **Industrial crops and products**, 48:57-60. 2013 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.04.006>

NAIK, SATIA. NARAYAN , VAIBHAV V. GOUD, PRASANT K. ROUT, AND AJAY K. DALAI. Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. **Renewable and sustainable energy reviews** 14(2): 578-597. 2010 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>

OLIVEIRA AYLSON COSTA. **Sistema forno-fornalha para produção de carvão vegetal.** Viçosa: Dissertação de mestrado 74f. Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal. 2012.

PENG, J. H., H. T. BI, S. SOKHANSANJ, J. C. LIM, AND S. MELIN. An economical and market analysis of Canadian wood pellets. **International Journal of Green Energy** 7(2): 128-142. 2010. <https://doi.org/10.1080/15435071003673518>

PROTÁSIO, THIAGO DE P., LINA BUFALINO, RAFAEL F. MENDES, MARCELO X. RIBEIRO, PAULO F. TRUGILHO, E EDSON R. DA S. LEITE. Torrefação e carbonização de briquetes de resíduos do processamento dos grãos de café. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** 16(11),1252–1258 2012. <https://doi.org/10.1590/s1415-43662012001100015>

PROTÁSIO, THIAGO DE PAULA, PAULO FERNANDO TRUGILHO, ANTÔNIA AMANDA DA SILVA CÉSAR, ALFREDO NAPOLI, ISABEL CRISTINA NOGUEIRA ALVES DE MELO, AND MARCELA GOMES DA SILVA. Babassu nut residues: potential for bioenergy use in the North and Northeast of Brazil. **SpringerPlus** 3(1): 1-14. 2014. <https://doi.org/10.1186/2193-1801-3-124>

RINGER, M., V. PUTSCHE, AND J. SCAHILL. **Large-Scale Pyrolysis Oil NREL/TP-510-37779 Production: A Technology November 2006 Assessment and Economic Analysis**. 2006.

ROCHA, FERNANDA CIPRIANO, RASMO GARCIA, ACYR WANDERLEY DE PAULA FREITA, ALEXANDRE LIMA DE SOUZA, KÁTIA FERNANDA GOBBI, SEBASTIÃO DE CAMPOS VALADARES FILHO, RAFAEL GONÇALVES TONUCCI, AND GABRIEL CIPRIANO ROCHA. Casca de café em dietas para vacas em lactação: consumo, digestibilidade, produção e composição de leite. **Revista Brasileira de Zootecnia** 35(5): 2163-2171. 2006. <https://doi.org/10.1590/S1516-35982006000700037>

ROY, PORITOSH, AND GORETTY DIAS. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 77: 59-69. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.13>

RU, BIN, SHURONG WANG, GONGXIN DAI, AND LI ZHANG. Effect of torrefaction on biomass physicochemical characteristics and the resulting pyrolysis behavior. **Energy & Fuels** 29(9): 5865-5874. 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01263>

SALEMA, ARSHAD ADAM, MUHAMMAD T. AFZAL, AND LYES BENNAMOUN. Pyrolysis of corn stalk biomass briquettes in a scaled-up microwave technology. **Bioresource Technology** 233: 353-362. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.113>

SANTOS, SABRINA FIEIRA; SOUZA, ALEXANDRE F. SOUZA. Estrutura Populacional de *Syagrus romanzoffiana* em uma Floresta Ripícola Sujeita ao Pastejo pelo Gado. **Revista Brasileira de Biociências** 5(1): 591-593. 2007.

SETTER, CARINE, KAREN LETÍCIA SANCHEZ COSTA, TIAGO JOSÉ PIRES DE OLIVEIRA, AND RAFAEL FARINASSI MENDES. The effects of kraft lignin on the physicochemical quality of briquettes produced with sugarcane bagasse and on the characteristics of the bio-oil obtained via slow pyrolysis. **Fuel Processing Technology** 210: 106561. 2020a <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106561>

SETTER, C., F. T. M. SILVA, M. R. ASSIS, C. H. ATAÍDE, P. F. TRUGILHO, AND T. J. P. OLIVEIRA. Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions. **Fuel** 261: 116-420. 2020b. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116420>

SILVA, EDSON PABLO DA, HELOISA HELENA SIQUEIRA, CLARISSA DAMIANI, VILAS BOAS, AND EDUARDO VALÉRIO DE BARROS. Physicochemical and sensory characteristics of snack bars added of jerivá flour (*Syagrus romanzoffiana*). **Food Science and Technology** 36(3) : 421-425. 2016. <https://doi.org/10.1590/1678-457X.08115>

SOUZA S, BATISTA G, THOMAZ C, NUNES C, VERÍSSIMO L. **Síntese de carvão ativado a partir do endocarpo de jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) e aplicação no tratamento de efluentes**. Congresso Brasileiro de engenharia química em iniciação científica. Julho 2019

STEVENS, JASON, AND GARDNER, DOUGLAS J. Enhancing the fuel value of wood pellets with the addition of lignin. **Wood and fiber science**. 42(4):439-43. Oct 2010.

WANG, QIAN, KUIHUA HAN, JIE GAO, HUI LI, AND CHUNMEI LU. The pyrolysis of biomass briquettes: effect of pyrolysis temperature and phosphorus additives on the quality

and combustion of bio-char briquettes. **Fuel** 199: 488-496. 2017
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.011>

WANG, SHURONG, XIUJUAN GUO, KAIGE WANG, AND ZHONGYANG LUO. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 91(1): 183-189. 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.006>

XIU, SHUANGNING, AND ABOLGHASEM SHAHBAZI. Bio-oil production and upgrading research: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 16(7): 4406-4414. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.028>

YANK, A., M. NGADI, AND R. KOK. Physical properties of rice husk and bran briquettes under low pressure densification for rural applications. **Biomass and Bioenergy** 84 : 22-30. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.09.015>

ZHANG, GUOJIE, YINGHUI SUN AND YING XU. Review of briquette binders and briquetting mechanism. **Renewable and sustainable energy reviews.**: 82:87. 2018. .
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.072>

**2. BRIQUETES DE RESÍDUOS DO FRUTO DO JERIVÁ COM
LIGNINA KRAFT**

RESUMO

Tendo em vista a crescente tendência na utilização de resíduos agrícolas para a produção de combustíveis sólidos e seu potencial para substituir os combustíveis fósseis para enfrentar os consequentes problemas relacionados à emissão de gases de efeito estufa, neste trabalho foi avaliada a produção de briquetes de resíduo lignocelulósicos. O resíduo escolhido foi o endocarpo do fruto do jerivá, utilizando lignina kraft como aglomerante. Os briquetes foram prensados a uma pressão de 15MPa em quatro tratamentos diferentes, sendo três com temperatura mantida a 120°C com adição de 0, 10 e 20% de lignina kraft e um sem lignina kraft e temperatura mantida a 140°C. A lignina kraft e o resíduo de jerivá utilizados apresentaram poder calorífico de 19,82 e 26,06 MJ.kg⁻¹ respectivamente. Indiferentemente dos tratamentos, os briquetes apresentaram densidade volumétrica constante no período de um mês observado e, no melhor dos casos (com 20% de lignina), densidade 2,5 vezes maior que a densidade a granel do jerivá, assim como maior densidade energética de 25,5 kJ.cm⁻³. O aumento da temperatura de compressão influenciou positivamente as características mecânicas dos briquetes, mesmo sem a adição de lignina kraft. Os briquetes feitos a 120°C e sem lignina kraft tiveram rendimento no ensaio de tamboramento 4 vezes inferior e, no ensaio de compressão diametral, 2,7 vezes inferior aos briquetes produzidos a 140°C e sem lignina kraft adicional. A temperatura de 120°C utilizada mostrou-se suficiente para fundir a lignina kraft e promover melhor compactação das partículas. Os briquetes apresentaram desempenho mais satisfatório com a adição lignina kraft, que provou ser um aglomerante que, além de melhorar as características mecânicas dos briquetes, influenciou positivamente na sua densidade energética, pois este subproduto apresentou maior poder calorífico que o resíduo de jerivá. Em comparação com os briquetes produzidos sem lignina kraft, a adição de 10 e 20 % de lignina aumentou em 4,05 e 5,15 vezes, respectivamente, a resistência de compressão diametral e diminuiu em 6,5 e 7,6 vezes, respectivamente, a friabilidade dos briquetes, destacando, assim, o potencial da lignina kraft como aglomerante.

PALAVRAS - CHAVE: *Syagrus romanzoffiana*, Resíduos agrícolas, Aglutinante.

ABSTRACT

In view of the growing tendency to use agricultural residues for fuel production and its potential to replace fossil fuels in order to face its related problems regarding greenhouse gases emissions, this paper aims to evaluate the briquette production using agricultural residues. The chosen residue was Queen Palm endocarp and Kraft Lignin as binding agent. The briquettes were pressed at 15 MPa in four different treatments, three of them using set temperature of 120 °C with 0, 10 and 20 % of kraft lignin addition and one treatment with set temperature of 140 °C and no kraft lignin addition. The kraft lignin and the Queen Palm residue used had High Heating Value of 19,82 and 26,05 MJ.kg⁻¹ respectively. Regardless of the treatment the briquettes showed constant volumetric density over the one month time span and in the best case scenario (with 20% kraft lignin) the briquette density was 2,5 times higher compared to the bulk density of the queen palm residue, as well as higher energy density of 25,5 kJ.cm⁻³. The rise in the compression temperature had a positive influence over the briquettes mechanical properties, even though no kraft lignin was added. The briquettes manufactured at 120 °C and with no kraft lignin scored 4 times worse in the tumbling test and 2,7 worse in the diametric compression test than the briquettes manufactured at 140 °C with no kraft lignin addition. The 120°C set temperature has proved to be enough to melt the kraft lignin and boost the particles compaction. The briquette had increasing performance with the kraft lignin addition. This binder has proved to be able to enhance the briquette mechanical properties, and positively change its volumetric and energetic density. Compared with the no kraft lignin briquette the addition of 10 and 20 % of kraft lignin enhanced in 4,05 and 5,15 times the diametric compression resistance and lowered its friability by 6,5 and 7,6 times respectively. Highlighting this way the kraft lignin potential as binding agent

KEY WORDS: *Syagrus romanzoffiana*, Agricultural Residues, Binder

2.1 INTRODUÇÃO

A utilização de resíduos agrícolas para a geração de energia e calor, produção combustíveis e derivados químicos é um tópico que tem ganho cada dia mais relevância. Além de ter potencial para substituir os derivados de petróleo e diminuir a dependência deste recurso não renovável, o uso de biomassa residual atrai também por ser neutro em carbono, se realizado adequadamente.

As palmeiras têm sido utilizadas cada vez mais para a produção de alimentos e extração de óleo. Lisboa (2016) relata a possibilidade de utilizar o óleo da macaúba para a produção de biodiesel. Porém essa atividade gera uma quantidade expressiva de resíduos, como, por exemplo, o autor cita a produção de 10 t de caroço para cada 40 t de fruto da macaúba colhido em um hectare. Do fruto da macaúba, é extraído o óleo, e essa planta tem potencial de produzir até 6 t.ha⁻¹. Este óleo pode ser utilizado para a produção de combustíveis, porém pouca atenção tem sido dada aos resíduos, os quais são geralmente descartados na natureza.

O jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) apresenta um potencial de produção de óleo elevado de 875 kg.ha⁻¹ em colheitas bianuais (ASHWATH, 2010). Compilando a capacidade de produção de óleo observada por Moreira et al.(2013) e a composição do fruto observada por Goudel (2012), estima-se uma produção de 6680 kg.ha⁻¹.ano⁻¹ de endocarpo. Resíduos estes que podem apresentar um potencial energético e devem ter uma destinação final adequada.

Os resíduos de biomassa, de natureza lignocelulósica, apesar de ricos em carbono, têm baixo Poder Calorífico Superior (PCS) e baixa densidade. Isto dificulta sua utilização em qualquer processo industrial, uma vez que os custos de transporte da biomassa seriam elevados. Sendo assim, uma das alternativas seria utilizar um processo de briquetagem com a finalidade de aumentar a densidade energética da biomassa.

Briquetes e pellets são as formas mais aplicadas de densificação de biomassa. Estas formas aumentam a densidade de forma quase linear com o aumento da pressão aplicada (BHATTACHARYA et al., 1989), podendo apresentar densidade energética até 5 vezes maior em comparação com o resíduo a granel (QUIRINO e BRITO, 1991). Esses processos buscam, com a utilização de alta pressão e temperatura, aumentar a densidade mássica e, portanto, a energética da biomassa (BHATTACHARYA et al., 1989). Entretanto, para que o processo

ocorra com sucesso, muitas vezes é necessário utilizar algum aglomerante como amido (ZHANG et al., 2018), plásticos e argila (BHATTACHARYA et al., 1989).

A lignina kraft, subproduto da fabricação de papel e celulose, é um resíduo que tem ganho bastante atenção por ser de origem natural e rica em carbono (BOSCHETTI et al., 2018). No Brasil, são produzidas 33 milhões de toneladas de licor negro por ano, material do qual é produzida a lignina kraft. Deste resíduo, a produção de calor e energia elétrica é a destinação final mais comum. (EPE, 2019). A lignina kraft apresenta características termoplásticas que conferem maior resistência mecânica aos briquetes e aumenta sua estabilidade dimensional (SETTER et al., 2020). Esta lignina apresenta propriedades aglomerantes promissoras que alguns autores como Stevens e Gardner (2010), Berghel et al. (2013), Pereira et al. (2016) e Boschetti et al. (2018) têm explorado em diferentes concentrações na produção de briquetes.

Diante do exposto, objetivou-se produzir briquetes de resíduos de jerivá com a utilização de lignina kraft como aglomerante e avaliá-los segundo parâmetros energéticos físicos e mecânicos. Para tal, foram feitas as análises imediata, elementar, Poder Calorífico Superior (PCS) e de densidade a granel dos produtos, na sequência, foi realizada a briquetagem com diferentes proporções de lignina kraft. Por fim, foram realizados os ensaios de estabilidade dimensional, resistência à compressão e friabilidade nos briquetes. Este trabalho foi desenvolvido de forma exploratória no intuito de obter parâmetros adequados de briquetagem para o endocarpo do fruto do jerivá, misturado com lignina kraft. Na literatura pesquisada, não foi identificada nenhuma proposta de aproveitamento energético do fruto do jerivá, assim como também não foi identificado o uso de lignina kraft com endocarpo de outras palmeiras e, em específico, com endocarpo de jerivá.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

A lignina kraft utilizada foi obtida da empresa Suzano Papel e Celulose com granulometria aproximada de 0.18 mm. O resíduo de jerivá foi obtido no Laboratório de Materiais Compósitos da UFLA (Universidade Federal de Lavras). O jerivá utilizado nessa pesquisa foi anteriormente submetido à despolpagem mecânica, seguida pela extração de óleo em prensa mecânica. Do endocarpo restante, foram removidas as fibras, sobrando, por fim, o material

utilizado para a fabricação dos briquetes. Do total, 0,5 kg foi reservado para ser utilizado somente nas análises imediata e elementar. Este quantitativo foi lavado com água em excesso, em seguida, lavado em água quente por 20 min para remoção do óleo de forma a não distorcer os valores das análises. Quando secos, foram novamente embalados em sacos plásticos. Os dois grupos de resíduos foram então triturados em um moinho tipo martelo. Nenhum tratamento prévio foi feito na lignina kraft aqui utilizada. No grupo lavado e na lignina kraft, foram conduzidos os ensaios listados na Tabela 2 de forma a caracterizar energeticamente os insumos utilizados

Análise	Método
Análise Elementar	ASTM D5373
Análise Imediata	ASTM D1762/84
Densidade a granel ^b	NBR 6922/81
Poder Calorífico Superior	ISO 1928:2009 ^a

Tabela 2 - Resumo das normas técnicas utilizadas.

^a adaptado para biomassa. ^b Não realizado para lignina kraft. **Fonte:** Própria.

Uma estimativa do Poder Calorífico Superior também foi calculada segundo a Equação (1) proposta por Parikh et al (2005).

$$PCS = 0,3536 \times CF + 0,1559 \times MV - 0,0078 \times CZ [MJ.kg^{-1}] \quad (1)$$

Em que PCS = Poder Calorífico Superior [MJ.kg⁻¹], CF = Carbono Fixo [%], MV = Materiais Voláteis [%] e CZ = Cinzas [%]

O poder calorífico inferior foi calculado segundo a Equação 2, utilizada por Protásio et al.(2014)

$$PCI = PCS - (600,9 \times H) \times 100^{-1} [kcal.kg^{-1}] \quad (2)$$

Em que PCI = Poder Calorífico Inferior [kcal.kg⁻¹], PCS = Poder Calorífico Superior [kcal.kg⁻¹] e H = Porcentagem de Hidrogênio (Análise Elementar) [%].

BRIQUETAGEM

A parcela de jerivá não lavada foi utilizada para produzir os briquetes. O resíduo foi misturado a diferentes proporções de lignina kraft segundo procedimento seguido por Setter et al. (2020). Foram utilizados quatro tratamentos para a fabricação dos briquetes. A Tabela 3 sumariza as características de cada tratamento.

Nome do Tratamento	Temperatura [°C]	Lignina [%]
AA	140	0%
A	120	0%
B	120	10%
C	120	20%

Tabela 3 – Resumo dos tratamentos de briquetes.

Fonte: Própria.

Os briquetes foram produzidos em um molde cilíndrico de aço dividido em três partes: êmbolo, corpo e base. O corpo apresenta diâmetro interno de 70 mm, vazado em ambos os lados, onde a biomassa foi depositada e, em seguida, prensada entre o êmbolo e a base. Para prensar os briquetes, foi utilizada uma prensa hidráulica de 10 toneladas com duplo aquecimento, modelo MATOLI 370m015. Antes de iniciar a confecção, em cada dia a temperatura de cada tratamento foi estabelecida, e a prensa juntamente com o molde foram preaquecidos até o equilíbrio térmico.

Para a fabricação dos briquetes, foram utilizados aproximadamente 100g de material por briquete. A pressão utilizada foi de aproximadamente 15 MPa, por 20 minutos, para todos os briquetes, seguindo metodologia similar à de Sette et al.(2018). Logo após a confecção dos briquetes, eles foram numerados com marcador permanente ou adesivo e, quando atingiram temperatura ambiente, foram armazenados em sacolas plásticas para posterior análise.

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA

Densidade volumétrica e estabilidade dimensional

A densidade volumétrica foi determinada pela razão entre a massa de resíduo utilizada pelo volume do briquete em relação à sua altura e diâmetro, tendo sido determinada a dimensão do volume do briquete, de acordo com a Equação 3.

$$D_v = \frac{m_t}{V} \quad (3)$$

Em que D_v = Densidade Volumétrica [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$], m_t = massa total [g] e V = Volume [cm^3]

Para determinar o volume, foi utilizado um paquímetro digital. Para cada briquete, foram tomadas quatro medidas de diâmetro e quatro medidas da altura. Para medir o diâmetro, foram utilizadas duas medidas perpendiculares próximas à face superior e duas medidas próximas à face inferior. Para medir a altura, foram utilizadas duas medidas próximas à lateral do briquete, uma a meio caminho do centro do briquete e a última no centro do

briquete. O procedimento acima descrito é ilustrado na Figura 7. No total, 10 briquetes foram utilizados em cada tratamento.

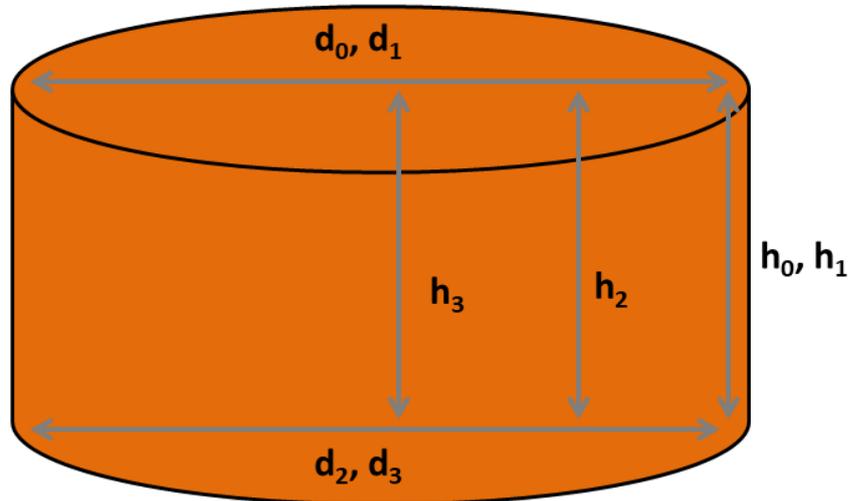


Figura 7 - Pontos de medição do volume do briquete

Fonte: Própria.

De posse dos valores de diâmetro e altura, sua média foi calculada e o volume respectivo de cada briquete foi calculado com essas médias. Esse processo foi repetido em quatro momentos diferentes: imediatamente após a briquetagem, após 24 horas, após uma semana e após um mês. Este último procedimento foi conduzido de forma a determinar a estabilidade dimensional do briquete seguindo metodologia similar à utilizada por Hansted et al.(2016), porém considerando uma maior janela de tempo.

Carga de Ruptura

A carga de ruptura foi determinada empregando uma máquina de ensaio de compressão universal, modelo EMIC, na qual os briquetes foram comprimidos a uma velocidade de 5 mm.min⁻¹ até a ruptura em triplicata. Para está análise foi utilizada a norma ABNT NBR ISO 11093-9. Da força de ruptura medida, foi calculada a carga de ruptura dada em MPa, utilizando a Equação 4.

$$P = \frac{2 \times F_n}{1000 \cdot \pi \times d \times L} \quad (4)$$

Em que P = Pressão [MPa], F_n = Força de ruptura [kN], d = diâmetro briquete [m], L = largura briquete [m]

Tamboramento

Esta medida consiste no emprego de uma aparelhagem composta de um cilindro rotativo, fixo no eixo horizontal (diâmetro de 30 cm e comprimento de 25 cm), tendo uma chapa de ferro no seu interior, localizada em todo o plano radial desde a superfície até o centro. As amostras foram colocadas num tambor rotativo e submetidas a 30 rpm. Depois de 500 rotações, o material foi retirado e peneirado em uma malha de 13 mm. A Figura 8 ilustra a máquina utilizada para fazer este ensaio. A diferença percentual entre a massa inicial e a final é a resistência do briquete ao ensaio de tamboramento. Este ensaio também foi feito em triplicata



Figura 8 – Ensaio de Tamboramento

Fonte: Própria.

Análise estatística

Seguindo metodologia similar à utilizada por Yank et al.(2016) e Lubwama et al.(2018), foi desenvolvido tratamento estatístico utilizando método ANOVA e Tukey para os experimentos. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado, submetido à Análise de Variância (ANOVA), tendo sido verificada, posteriormente, a

comparação entre as médias pelo Teste Tukey a 5% de significância. Tal abordagem foi feita para os ensaios de densidade, estabilidade volumétrica e carga de ruptura dos briquetes.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da Biomassa

A Tabela 4 resume os resultados obtidos na análise imediata e PCS da biomassa e da lignina kraft, todos representados em base seca. Seguem na mesma tabela valores obtidos na literatura para frutos de outras palmeiras em aplicações semelhantes.

Materiais	Umidade [%]	Voláteis [%]	Cinzas [%]	Carbono Fixo [%]	PCS [MJ.kg ⁻¹]	PCS Estimado [MJ.kg ⁻¹] ^c
Jerivá	12,57±0,14	76,90±1,79	2,25±0,24	20,85±1,97	19,82±0,02	19,34
Lignina kraft	4,45±0,18	63,12±0,74	1,72±0,11	35,15±0,77	26,06±0,04	22,26
Macaúba ^a	-	76,37	2,04	21,33	20,96	-
Babaçu ^b	~10	78,41	1,73	19,86	18,47	-

Tabela 4 - Análise imediata em base seca do jerivá e lignina.

^a(EVARISTO et al., 2016).^b(PROTÁSIO et al., 2014). ^c O PCS estimado foi calculado segundo a Equação 1, proposta por Parikh et al.(2005).

Fonte: Própria.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 4, observa-se que os resultados obtidos pela análise imediata para o jerivá são semelhantes aos resultados de outras palmeiras, em especial a quantidade de carbono fixo e voláteis. A lignina kraft destaca-se por apresentar maior quantidade de carbono fixo e menor de voláteis, valores similares aos observados por Boschetti et al.(2018). A quantidade de materiais voláteis é associada à facilidade de ignição da biomassa, enquanto a quantidade de carbono fixo é associada a um maior tempo de combustão (BOSCHETTI et al., 2018)

A quantidade de cinzas do Jerivá apresenta percentual semelhante a outras biomassas. É importante que a porcentagem de cinzas seja a menor possível, pois as cinzas são abrasivas e podem causar corrosão nos elementos metálicos das caldeiras (SETTE et al., 2018), assim como também causam reações secundárias não desejáveis nos catalisadores e nos gases da carbonização quando em uso em reatores de pirólise (YILDIZ et al., 2015). Por fim, o teor de umidade do jerivá se encontra dentro da faixa de 5 a 20 %, faixa esta considerada adequada para a produção de briquetes (HANSTED et al., 2016), pois a umidade na biomassa diminui a

temperatura de transição vítrea e aumenta a fluidez dos biopolímeros, resultando, consequentemente, em melhores briquetes (BAJWA et al. 2018; PROTÁSIO et al., 2011). A umidade também auxilia na formação de interações de van der' Waals e ligações de hidrogênio, além de aumentar a área de contato das partículas, conferindo melhores propriedades mecânicas (HANSTED et al., 2016). Porém esta umidade deve ser a menor possível por ser o principal componente que diminui o PCS da biomassa (PROTÁSIO et al., 2011).

Segundo equação proposta por Parikh et al.(2005), é possível estimar o PCS da biomassa de posse dos valores da Tabela 4. A porcentagem de voláteis e o carbono fixo são os constituintes de maior peso na composição do PCS da biomassa. O PCS estimado do jerivá e da lignina kraft foi de 19,34 e 22,46 MJ.kg⁻¹, respectivamente. Estes valores corroboram o PCS observado em ensaio direto de 19,82 e 26,06 MJ.kg⁻¹ e reforçam a prática de se proceder a uma análise imediata de forma a estimar o PCS de um resíduo de maneira rápida e barata. O endocarpo do jerivá se apresenta PCS 20 % menor que o endocarpo do fruto da macaúba, observado no trabalho de Lisboa (2016), porém está na mesma faixa que o resíduo avaliado por Evaristo et al.(2016). Com o processo de briquetagem e respectivo aumento de densidade energética, o jerivá pode se tornar mais competitivo. Observa-se que a lignina kraft tem um PCS maior que o jerivá, logo, sua adição aumenta linearmente a densidade energética dos briquetes. Porém a lignina kraft, que tem um preço de mercado associado, deve ser dosada adequadamente de forma a balancear as qualidades energéticas e estruturais com o preço de produção do briquete.

A Tabela 5 resume os valores obtidos na análise elementar, assim como traz outros valores obtidos na literatura a título de comparação.

Material	C [%]	H [%]	O [%] ^{cd}	N [%]	S [%]	O/C ^d	H/C ^d	PCI [MJ.kg ⁻¹]
Jerivá	51,19	5,90	39,17	1,44	0,05	0,76	0,09	18,49
Lignina kraft	64,70	5,53	24,92	1,01	2,13	0,38	0,10	24,81
Macaúba ^a	49,43	6,27	42,15	-	-			
Tucumã ^a	56,13	7,85	35,01	-	-			
Babaçu ^b	47,28	5,81	43,87	1,31	-	0,93	0,12	

Tabela 5 - Análise Elementar.

^a (LISBOA, 2016). ^b(PROTÁSIO et al., 2014). ^c Por diferença. ^d O poder calorífico inferior foi calculado segundo a Equação 2 utilizada por Protásio et al. (2012). **Fonte:** Própria.

Observa-se na Tabela 5 que o jerivá apresenta valores de carbono, oxigênio e hidrogênio comparáveis com os valores de outras biomassas, observados por Lisboa (2006) para a macaúba e o tucumã. Assim como Protásio et al.(2014), foi observada elevada relação O/C na biomassa, tornando-o um combustível menos atraente, pois as ligações C-O oferecem menor energia que as ligações C-C ou C-H. Os valores de nitrogênio são compatíveis com outro resíduo de palmeira, como, por exemplo, o 1,31% do babaçu (PROTÁSIO et al., 2014). Ao selecionar biomassa para a utilização como combustíveis, é desejável que sua composição de N e S seja a menor o possível. No processo de combustão, o nitrogênio e o enxofre, além de contribuírem negativamente no poder calorífico, podem se volatilizar e formar NO_x e SO_x , gases poluentes responsáveis pela chuva ácida, acidificação do solo, assim como podem causar danos nos equipamentos em que o combustível é utilizado (PROTÁSIO et al., 2014). Embora a porcentagem de enxofre da lignina kraft seja 42 vezes maior que a do jerivá, ela ainda se encontra bem abaixo do teor de S de 6,29% do carvão utilizado em termoeletricas pelo mundo (WARD et al., 2008).

De posse do PCS na Tabela 4, dos valores da análise elementar na Tabela 5 e da Equação 2, foi possível calcular o PCI de ambas as biomassas utilizadas neste trabalho. O PCI foi de 18,49 e 24,81 MJ.kg^{-1} para o jerivá e para a lignina kraft, respectivamente. Valores estes maiores que os observados por Protásio et al.(2014), que obtiveram 17,16 MJ.kg^{-1} para resíduos de babaçu em comparação com o PCI do eucalipto de 17,74 MJ.kg^{-1} .

A densidade a granel obtida para o resíduo de jerivá foi de 476,94 kg.m^{-3} . Esse valor observado é compatível com o de outras palmeiras (LISBOA, 2016) e maior que o valor da casca de eucalipto, tendo Sette et al. (2018) observado valores na faixa de 250–260 kg.m^{-3} . Essa maior densidade pode ser atribuída à grande diversidade de tamanho e à natureza de partículas presente no resíduo utilizado. No resíduo estavam presentes partículas lenhosas correspondentes ao próprio endocarpo do jerivá, com tamanhos de até 2 cm, assim como partículas fibrosas, como ilustrado na Figura 9.



Figura 9 – Endocarpo de jerivá triturado

Fonte: Própria.

Caracterização Física Dos Briquetes

A Tabela 6 resume os valores obtidos para densidade volumétrica dos briquetes produzidos imediatamente após a briquetagem, e a Figura 10, os valores obtidos para a estabilidade dimensional. Os valores foram comparados utilizando metodologia ANOVA com teste Tukey com 5% de representatividade, cuja tabela detalhada está no apêndice 5.1.

Tratamentos	Densidade [g.cm ³]	Signif
AA	1,11±0,02	b
A	1,01±0,01	a
B	1,18±0,01	c
C	1,21±0,03	d
á granel	0,48±0,03	

Tabela 6 - Densidade aparente de briquetes

Obs.: letras iguais indicam que, ao nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias.

Fonte: Própria.

Observa-se da Tabela 6 que todos os tratamentos diferem significativamente uns dos outros. O tratamento A, que requereu menos recursos (120 °C e sem lignina kraft), resultou na menor densificação da biomassa. Os briquetes do tratamento C (20% de lignina kraft) foram os que apresentaram maior densidade (1,21 g.cm⁻³) entre os tratamentos. Neste tratamento, a briquetagem aumentou em 2,5 vezes a densidade quando comparada à densidade a granel da

matéria-prima. Valor esse similar ao observado por Sette et al.(2018), que, em condições similares de briquetagem, conseguiram aumentar a densidade da casca de eucalipto de $0,25 \text{ g.cm}^{-3}$ para $1,31 \text{ g.cm}^{-3}$.

O resíduo de jerivá utilizado na produção dos briquetes foi submetido somente à moagem em moinho martelo sem nenhum tratamento extra. Já a lignina kraft utilizada apresentava granulometria menor e padronizada, característica da sua natureza agroindustrial. Sendo assim, a mistura de partículas grandes (jerivá) e pequenas (lignina kraft) tende a aumentar a densidade dos briquetes. Yank et al.(2016) citam que a diminuição do tamanho das partículas tende a diminuir o espaço intergranular e criar vínculos mais fortes durante a compressão.

A variação de temperatura entre os tratamentos A e AA resultou em aumento de 10% da densidade aparente dos briquetes mesmo sem a adição de lignina kraft. Esse mesmo comportamento foi observado por Gouvêa (2013) e, segundo o autor, isso ocorre porque com o aumento da temperatura ocorre maior plastificação da lignina natural da biomassa, o que promove maior união entre as partículas.

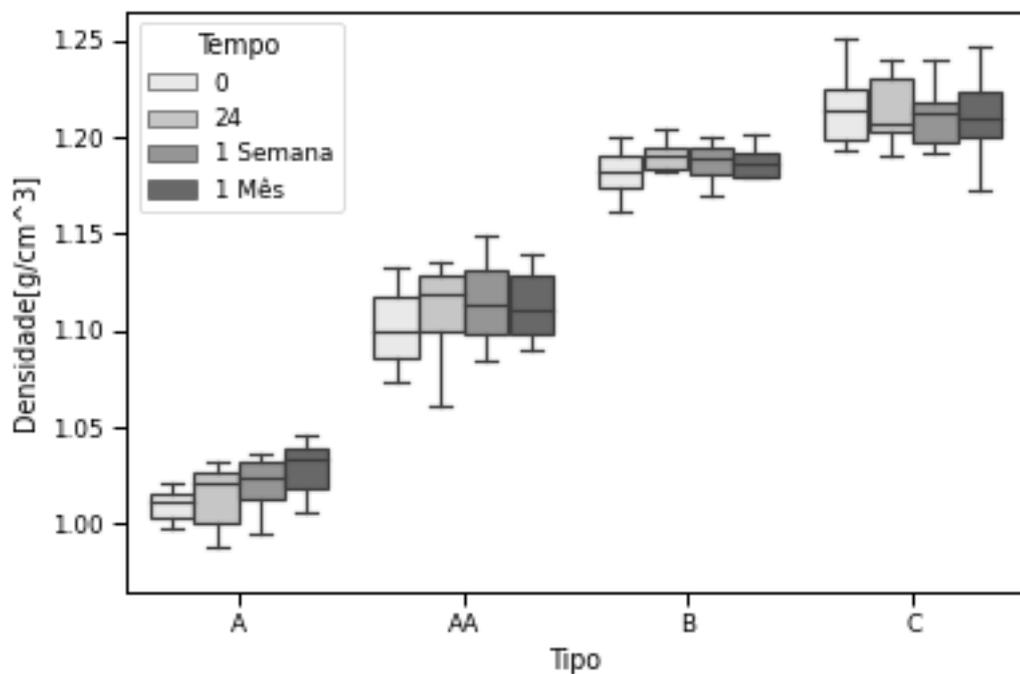


Figura 10 – Variação da densidade aparente

Fonte: Própria.

De acordo com a Figura 10 e com a tabela do tratamento estatístico da estabilidade volumétrica presente no apêndice 5.1, a densidade aparente dos briquetes não varia significativamente com o tempo, dentro de cada tratamento. No tratamento A, observa-se

pequena tendência de aumento da densidade aparente, porém não estatisticamente significativa. Este aumento se dá pela absorção de umidade do ambiente, pois neste tratamento os briquetes não apresentaram uma superfície vitrificada, característica da plastificação da lignina natural e da lignina kraft. Segundo Hansted et al.(2016), nas primeiras 24 horas, é observada maior variação volumétrica dos briquetes, variação que não foi observada no teste Tukey para os briquetes deste trabalho. A estabilidade dimensional dos briquetes é relacionada com sua resistência mecânica e afeta diretamente o transporte e o armazenamento dos briquetes (ARAÚJO et al., 2016). No que diz respeito aos briquetes com lignina kraft, não se observou variação da densidade aparente dos briquetes ao longo do tempo. E diferentemente do tratamento A, nos tratamentos B e C os briquetes obtiveram uma superfície vitrificada característica da plastificação da lignina kraft, o que pode ter auxiliado na estabilidade dimensional dos briquetes no sentido de diminuir a absorção de água.

A Figura 11 resume os valores para densidade energética dos briquetes, levando em consideração as diferentes concentrações de lignina kraft na sua produção e a diferença do PCS da lignina kraft e do resíduo utilizado.

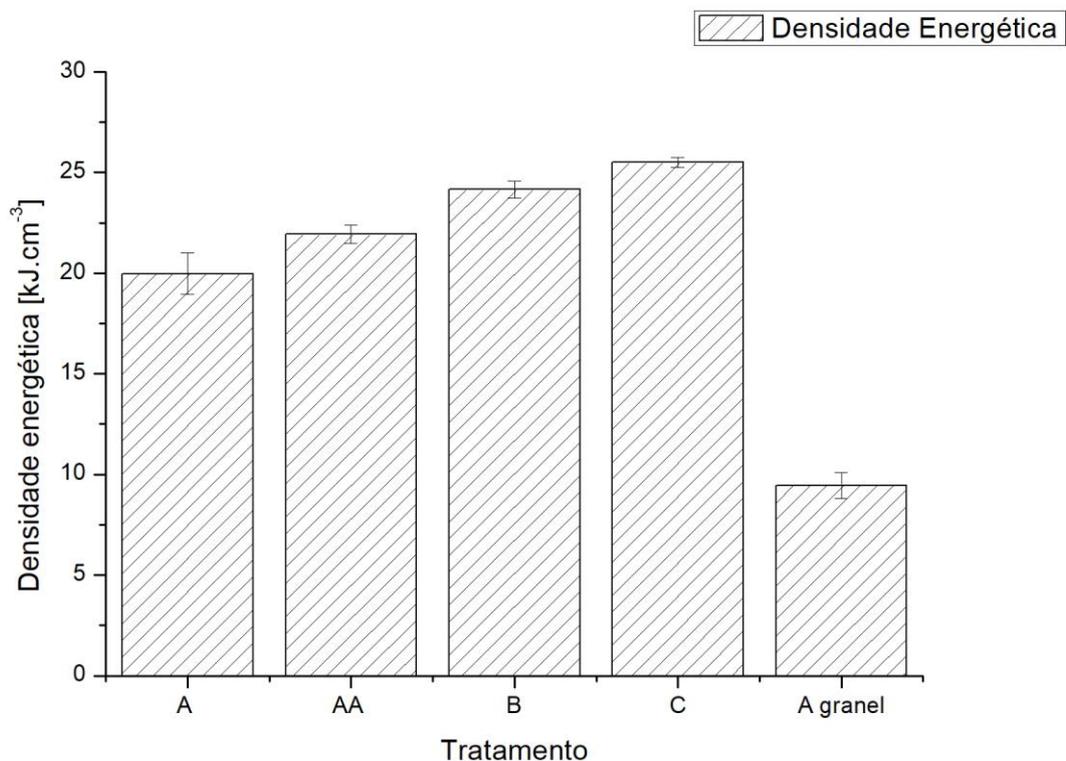


Figura 11 - Densidade energética dos briquetes

Fonte: Própria.

O tratamento C, com 20% de lignina kraft, foi o que apresentou maior densidade energética. A lignina kraft, além de aumentar a densidade volumétrica, influencia diretamente na densidade energética dos briquetes, uma vez que ela tem maior PCS que o jerivá. Com briquetes feitos com madeira de eucalipto, Sette et al.(2018) observaram a mesma densidade energética do tratamento C. Em complemento, os briquetes de resíduos de madeira produzidos por Gouvêa (2013) também apresentaram densidade energética similar à observada neste trabalho. Gouvêa (2013) observou valores entre 14,6 e 23,8 kJ.cm⁻³ nos briquetes feitos com 0 e 20% de lignina, respectivamente.

A Figura 12 resume os valores obtidos no ensaio de tamboramento e a carga de ruptura. A tabela de resistência à compressão diametral no apêndice 5.1 complementa as informações da Figura 12.

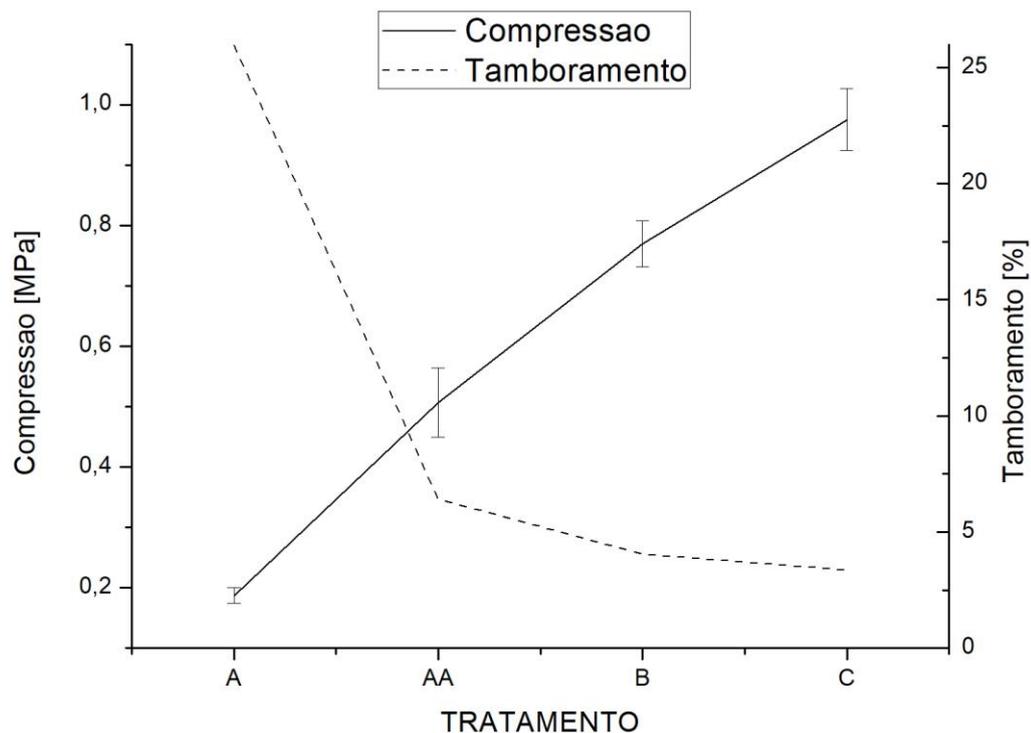


Figura 12 - Comportamento do ensaio de compressão diametral e tamboramento

Fonte: Própria.

Observa-se que os briquetes do tratamento C, ou seja, com 20% de lignina kraft, foram os que apresentaram maior resistência diametral e menor friabilidade, aumentando a primeira em 5,2 e diminuindo a segunda em 7,7 vezes em comparação aos briquetes sem lignina kraft produzidos a 120°C (tratamento A). Observa-se também correlação entre a densidade

volumétrica dos briquetes da Tabela 6 e a resistência à compressão e friabilidade, tendo os briquetes mais densos apresentado melhor desempenho nos ensaios mecânicos. A melhora nos ensaios mecânicos também se dá pelas propriedades termoplásticas da lignina kraft. Por estar livre da recalcitrante estrutura lignocelulósica das plantas e com fina granulação (o que garante grande área de contato com as partículas adjacentes e com as paredes do molde aquecido), foi possível, na mesma faixa de temperatura, fundir a lignina kraft e unir as partículas eficientemente. Berghel et al.(2013) também observaram a mesma tendência da lignina kraft ao diminuir a friabilidade de pellets de madeira com aglutinante de lignina kraft, tendo a friabilidade dos pellets diminuído de 2,7% para 0,8% com a adição de 4,2% de lignina kraft. Gouvêa (2013) também observou comportamento similar com a adição de 20% de lignina kraft a seus briquetes de resíduos da indústria moveleira, tendo a resistência à compressão aumentado na ordem de até 10x.

Observa-se também que o tratamento AA é superior ao A, mesmo não tendo lignina kraft adicional, somente variação na temperatura de briquetagem de 120 °C para 140 °C. Esta mudança nos parâmetros de briquetagem foi suficiente para aumentar em 2,7 e diminuir em 4,0 vezes a carga de ruptura e a friabilidade dos briquetes, respectivamente. Os valores obtidos no ensaio de compressão para as amostras sem adição de lignina kraft se mostram compatíveis com os observados por Muazu et al.(2015), que, em condições similares, obtiveram resistência à compressão entre 0,025 e 0,237 MPa em briquetes de casca de arroz e sabugo de milho, respectivamente. Porém Brand et al.(2017) observaram valores bem superiores, entre 2,37 e 2,89 MPa, em briquetes de palha e casca de arroz, respectivamente. O aumento da temperatura de compactação de 120 para 140 °C foi suficiente para aumentar a troca de calor e fundir melhor a lignina natural do jerivá. Nesta faixa de temperatura, Chen et al. (2009) citam que a lignina natural amolece e passa a apresentar propriedades termoplásticas. Por fim, quando em temperatura ambiente, a lignina se solidifica e ajuda a melhorar positivamente as características mecânicas dos briquetes.

Embora não seja consenso na literatura, alguns autores sugerem a marca de 10% para resistência no ensaio de friabilidade como parâmetro mínimo de qualidade (HANSTED et al., 2016). Neste sentido, os briquetes dos tratamentos AA, B e C atendem a esse parâmetro. No tocante ao ensaio de compressão diametral, não foram identificados dentro da literatura pesquisada parâmetros mínimos, sendo esse ensaio de caráter mais qualitativo.

2.4 CONCLUSÃO

Foram produzidos briquetes de resíduos de jerivá utilizando diferentes proporções de lignina kraft, com o objetivo de avaliar as propriedades energéticas, físicas e mecânicas dos briquetes. O PCS do jerivá e da lignina kraft foram, respectivamente, de 19,34 e de 22,26 MJ.kg⁻¹. Em nenhum tratamento foi observada variação de densidade volumétrica dos briquetes no período de um mês de repetidas medições. Os briquetes apresentaram densidade 2,5 vezes maior que a densidade a granel dos resíduos. A adição gradual de lignina kraft melhorou as características mecânicas dos briquetes nos ensaios de compressão diametral e de tamboramento em, respectivamente, 5,2 e 7,7 vezes no melhor dos casos. Nos mesmos ensaios, o tratamento dos briquetes produzidos a 140 °C sem adição de lignina foi superior aos produzidos a 120 °C sem adição lignina, demonstrando a possibilidade de produzir briquetes de melhor qualidade somente modificando os parâmetros de briquetagem. Em conclusão, a adição de lignina kraft foi benéfica para a produção briquetes de jerivá no que diz respeito a suas características energéticas, físicas e mecânicas, e a pressão e a temperatura utilizadas nos tratamento AA, B e C aparentam ser adequadas no processo tanto para o jerivá quanto para a lignina kraft.

2.5 REFERÊNCIAS

ABNT NBR 6922/81, **Carvão vegetal – Ensaios físicos determinação da massa específica (densidade à granel)**, Rio de Janeiro, RJ, 2014.

ARAÚJO, SOLANGE, MARIANA ALMEIDA VILAS BOAS, DUARTE MIRANDA NEIVA, ANGÉLICA DE CASSIA CARNEIRO, BENEDITO VITAL, MARCELINO BREGUEZ, AND HELENA PEREIRA. Effect of a mild torrefaction for production of eucalypt wood briquettes under different compression pressures. **Biomass and Bioenergy** 90 (2016): 181-186. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.04.007>

ASHWATH NANJAPPA. **Evaluating biodiesel potential of Australian native and naturalised plant species**: Rural Industries Research and Development Corporation. Australia: RIRDC Publication; 2010.

ASTM D 5373. "D5373: **Standard Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke.**" (1997): 6.

ASTM D1762-84(2013), **Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org

BAJWA, DILPREET S., TYLER PETERSON, NEETA SHARMA, JAMILEH SHOJAEIARANI, AND SREEKALA G. BAJWA. A review of densified solid biomass for

energy production **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 96 (2018): 296-305. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.040>

BERGHEL, JONAS, STEFAN FRODESON, KARIN GRANSTRÖM, ROGER RENSTRÖM, MAGNUS STÅHL, DANIEL NORDGREN, AND PER TOMANI. The effects of kraft lignin additives on wood fuel pellet quality, energy use and shelf life. **Fuel processing technology** 1;112:64-9. Aug 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.02.011>

BHATTACHARYA, S. C., SIVASAKTHY SETT, AND RAM M. SHRESTHA. State of the art for biomass densification. **Energy Sources** 11(3): 161-182. 1989. <https://doi.org/10.1080/00908318908908952>

BOSCHETTI, WALTER TOREZANI NETO, ANA MÁRCIA MACEDO LADEIRA CARVALHO, ANGÉLICA DE CÁSSIA OLIVEIRA CARNEIRO, LARISSA CARVALHO SANTOS, AND LUCAS DE BARROS QUARESMA POYARES. Potential of kraft lignin as an additive in briquette production. **Nordic pulp & paper research journal**. 26;34(1):147-52. Mar 2019. <https://doi.org/10.1515/npprj-2018-0002>

BRAND, MARTHA ANDREIA, RODOLFO CARDOSO JACINTO, RODRIGO ANTUNES, AND ALEXSANDRO BAYESTORFF DA CUNHA. Production of briquettes as a tool to optimize the use of waste from rice cultivation and industrial processing. **Renewable energy** 111 : 116-123. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.03.084>

CHEN, LONGJIAN, LI XING, AND LUJIA HAN. Renewable energy from agro-residues in China: Solid biofuels and biomass briquetting technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 13(9) : 2689-2695. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.06.025>

EPE [Empresa de Pesquisa Energética] **Balanco Energético Nacional (BEN)** 2019: Ano base 2018, 2019. Disponível em < <https://ben.epe.gov.br> >. Acesso em nov/2019.

EVARISTO, ANDERSON BARBOSA, DANIELA CORREIA MARTINO, ADRIANO HENRIQUE FERRAREZ, DANILO BARROS DONATO, ANGÉLICA DE CÁSSIA OLIVEIRA CARNEIRO, AND JOSÉ ANTÔNIO SARAIVA GROSSI. Potencial energético dos resíduos do fruto da macaúba e sua utilização na produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal** 26(2): 571-577. 2016. <https://doi.org/10.5902/1980509822757>

GOUDEL, FLORA. **Caracterização e processamento de mapuitã, os frutos da palmeira jervivá (*Syagrus romanzoffiana* Cham)**. . 115f Dissertação(Programa de Pós-Graduação em Agroecossistemas) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2012.

GOUVÊA, Adriana de Fátima Gomes.. **Produção de briquete a partir da adição da lignina kraft com resíduo da indústria moveleira**.. 110 f (Doctoral dissertation, Tese (Doutorado em Ciências Florestais)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG). 2013.

HANSTED, ANA LARISSA SANTIAGO, GABRIELA TAMI NAKASHIMA, MARIANA PROVEDEL MARTINS, HIROYUKI YAMAMOTO, AND FÁBIO MINORU YAMAJI. Comparative analyses of fast growing species in different moisture content for high quality solid fuel production. **Fuel** 184: 180-184. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.071>

ISO 1928: **Solid mineral fuels. Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method and calculation of net calorific value**. (2009). DOI: 10.3403/30145828u

- LISBOA, FABIO COREDIRO. **Carbonização e gaseificação de resíduos da macaúba, tucumã e cupuaçu para geração de eletricidade**. Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas. Programa de pós-graduação em Ciências Mecânicas, Universidade de Brasília UnB, Brasília DF, 120p. 2016.
- LUBWAMA, MICHAEL, AND VIANNEY ANDREW YIGA. Characteristics of briquettes developed from rice and coffee husks for domestic cooking applications in Uganda. **Renewable energy** 118 : 43-55. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.11.003>
- MOREIRA, M.A.C., ARRÚA, M.P., ANTUNES, A.C., FIUZA, T.E.R., COSTA, B.J., NETO, P.W. AND ANTUNES, S.R.M. Characterization of *Syagrus romanzoffiana* oil aiming at biodiesel production. **Industrial crops and products**, 48: 57-60. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.04.006>
- MORENO, ANA ISABEL, FONT, RAFAEL E CONESA, JUAN A.. Physical and chemical evaluation of furniture waste briquettes. **Waste management** 49 : 245-252. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.048>
- MUAZU, RUKAYYA I., AND JULIA A. STEGEMANN. Effects of operating variables on durability of fuel briquettes from rice husks and corn cobs. **Fuel Processing Technology** 133 : 137-145. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.022>
- PARIKH, JIGISHA, S. A. CHANNIWALA, AND G. K. GHOSAL. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel** 84(5): 487-494. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>
- PEREIRA, BÁRBARA LUÍSA CORRADI, ANGÉLICA DE CÁSSIA OLIVEIRA CARNEIRO, ANA MÁRCIA MACEDO LADEIRA CARVALHO, BENEDITO ROCHA VITAL, AYLSON COSTA OLIVEIRA, AND WAGNER DAVEL CANAL. Influência da adição de lignina kraft nas propriedades de pellets de eucalipto. **Floresta** 46(2): 235-242. 2016 . <https://doi.org/10.5380/rf.v46i2.44936>
- PROTÁSIO, THIAGO DE PAULA, ISABEL CRISTINA NOGUEIRA ALVES, PAULO FERNANDO TRUGILHO, VINÍCIUS OLIVEIRA SILVA, AND ANA ELISA RODARTE BALIZA. Compactação de biomassa vegetal visando à produção de biocombustíveis sólidos. **Pesquisa Florestal Brasileira** 31(68): 273-283. 2011. <https://doi.org/10.4336/2011.pfb.31.68.273>
- PROTÁSIO, THIAGO DE PAULA, PAULO FERNANDO TRUGILHO, ANTÔNIA AMANDA DA SILVA CÉSAR, ALFREDO NAPOLI, ISABEL CRISTINA NOGUEIRA ALVES DE MELO, AND MARCELA GOMES DA SILVA. Babassu nut residues: potential for bioenergy use in the North and Northeast of Brazil. **SpringerPlus** 3(1): 1-14. 2014. <https://doi.org/10.1186/2193-1801-3-124>
- QUIRINO, WALDIR FERREIRA, AND JOSÉ OTAVIO BRITO. **Características e índice de combustão de briquetes de carvão vegetal**. IBAMA, Laboratório de Produtos Florestais, 1991.
- SETTE JR, CARLOS ROBERTO, ANA LARISSA SANTIAGO HANSTED, EVANDRO NOVAES, PEDRO AUGUSTO FONSECA E LIMA, ANA CLAUDIA RODRIGUES, DEBORAH RODRIGUES DE SOUZA SANTOS, AND FABIO MINORU YAMAJI. Energy enhancement of the eucalyptus bark by briquette production. **Industrial crops and products** 122 : 209-213. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.05.057>

SETTER, CARINE, KAREN LETÍCIA SANCHEZ COSTA, TIAGO JOSÉ PIRES DE OLIVEIRA, AND RAFAEL FARINASSI MENDES. The effects of kraft lignin on the physicochemical quality of briquettes produced with sugarcane bagasse and on the characteristics of the bio-oil obtained via slow pyrolysis. **Fuel Processing Technology** 210 : 106561. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106561>

STEVENS, JASON, AND GARDNER, DOUGLAS J.. Enhancing the fuel value of wood pellets with the addition of lignin. **Wood and fiber science**. 42(4):439-43. Oct 2010.

WARD, COLIN R., ZHONGSHENG LI, AND LILA W. GURBA. Comparison of elemental composition of macerals determined by electron microprobe to whole-coal ultimate analysis data. **International Journal of Coal Geology** 75(3): 157-165. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.05.010>

YANK, A., M. NGADI, AND R. KOK. Physical properties of rice husk and bran briquettes under low pressure densification for rural applications. **Biomass and Bioenergy** 84: 22-30. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.09.015>

YILDIZ, GÜRAY, FREDERIK RONSSE, ROBBIE VENDERBOSCH, RUBEN VAN DUREN, SASCHA RA KERSTEN, AND WOLTER PRINS. Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood. **Applied Catalysis B: Environmental** 168 : 203-211. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.044>

ZHANG, GUOJIE, YINGHUI SUN AND YING XU. Review of briquette binders and briquetting mechanism. **Renewable and sustainable energy reviews**. 82:477-87. Feb 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.072>

**3. PIRÓLISE LENTA DE BRIQUETES DE JERIVÁ COM
LIGNINA KRAFT: CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO E
BIO-ÓLEO**

RESUMO

Este artigo explora a pirólise lenta, em diferentes temperaturas, de briquetes de jerivá com diferentes proporções de lignina kraft. A pirólise foi feita em reator tubular controlado por controlador PID com rampa de aquecimento de $1,67\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. No total, foram feitos nove tratamentos, compreendendo a combinação de 0, 10 e 20% de lignina kraft com três temperaturas finais 400, 450 e 500 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. O carvão produzido foi submetido à análise imediata e estimado o PCS desses valores. Os vapores gerados no processo de pirólise foram condensados a 10 $^{\circ}\text{C}$ e o bio-óleo analisado em cromatógrafo gasoso e espectrômetro de massa (GC/MS). O rendimento gravimétrico médio de carvão foi de 34,5% sem a adição de lignina kraft e passou para 35,9% e 37,6%, com a adição de 10 e 20% lignina kraft, respectivamente. O PCS médio dos carvões foi $37,73\text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ e a densidade, de $0,7\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. A cromatografia apontou presença principalmente de fenóis, metil fenóis e metoxi fenóis, intensificados com adição de lignina kraft, não tendo sido identificados compostos nitrogenados e hidrocarbonetos. A variação da porcentagem de lignina kraft influenciou na área relativa do cromatograma para cada produto, sendo também fator determinante na presença ou não de certos componentes, já a variação de temperatura teve menor impacto na distribuição dos componentes do bio-óleo.

PALAVRAS - CHAVE: *Syagrus romanzoffiana*, Cromatografia, Resíduos Agrícolas.

ABSTRACT

This paper explores the slow pyrolysis of Queen Palm briquettes krafted with different proportions of kraft lignin. The slow pyrolysis was carried out in a fixed bed PID controlled reactor with $1,67\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ heating rate. In total nine treatments were investigated as of the permutation of 0, 10 and 20% of kraft lignin and 400, 450 and 500 $^{\circ}\text{C}$ final temperatures. The char coal was submitted to immediate analysis and therefore the HHV estimated. The gases produced during the pyrolysis were condensed at 10 $^{\circ}\text{C}$ and the biooil hence produced was submitted to gas-chromatographic/mass spectrometry analysis (GC/MS). The average gravimetric yield went from 34,5% when no kraft lignin addition to 35,9% and 37,6% with the 10% and 20% of kraft lignin addition respectively. The char coal average HHV and density was $31.73\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $0,7\text{ g cm}^{-3}$. The chromatographic analysis highlighted the presence of phenols, metil-phenols and metoxy-phenols in higher quantity in the treatments with kraft lignin. No nitrogen based and hydrocarbons compounds were detected. The kraft lignin addition influenced the chromatogram relative area in each product being it a key factor for the presence or not of a few components whereas the temperature change had lesser impact at the bio oil components distribution.

KEY WORDS: *Syagrus romanzoffiana*, Chromatography, Agricultural Residues.

3.1 INTRODUÇÃO

Buscar formas de prover o desenvolvimento sustentável, aliado à diminuição da emissão dos gases de efeito estufa de modo a não afetar a segurança alimentar dos povos, são algumas das metas do Paris Agreement (2016). Para contribuir com essas metas, o uso de resíduos agrícolas se apresenta como uma possível fonte para a produção de biocombustíveis e bioquímicos.

O jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) é uma palmeira que vem despertando interesse em vários estudos pelo seu potencial de produção de óleo, que pode ser utilizado para produção de biocombustíveis por processo de transesterificação (ASHWATH, 2010). Ainda que o jerivá não seja utilizado em larga escala para tal processo e o consumo primário de óleo para alimentação seja muito pequeno, é interessante explorar o potencial energético de seus resíduos para fins energéticos de modo a prover uma base para futuros trabalhos com esse material.

Algumas palmeiras apresentam elevado potencial para a produção de óleo. Lisboa (2016) relata a produção de $1.500 \text{ t.ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$ de óleo de macaúba. O jerivá apresenta potencial de $875 \text{ t.ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$ com 41 a 47% de óleo na semente deste fruto (ASHWATH, 2010). Porém acompanhando o elevado potencial de produção de óleo, também é observada elevada produção de resíduos. Para a macaúba, Lisboa (2016) relata a produção de $10 \text{ t.ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$ de resíduos. Já sobre o jerivá, Moreira et al.(2013) estimam uma produção de $6,6 \text{ t.ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ de resíduos. Resíduos estes que devem ter um uso final adequado.

Tendo isso em mente, aqui se objetivou explorar a pirólise lenta de briquetes de jerivá. Os briquetes foram produzidos com três concentrações diferentes de lignina kraft adicional (0, 10 e 20%) utilizada como aglomerante de modo a torná-los mais resistentes ao transporte e ao armazenamento. Mais detalhes sobre as características físicas energéticas e mecânicas podem ser vistos no artigo anterior. Os briquetes foram pirolisados a três temperaturas, 400, 450 e 500 °C, e durante a pirólise, os vapores foram condensados e o bio-óleo, coletado. O carvão produzido foi avaliado do ponto de vista energético. Por fim, o bio-óleo foi avaliado por meio de Cromatografia Gasosa e Espectrometria de massa (CG-MS) de modo a identificar os

compostos orgânicos presentes no bio-óleo e seu comportamento com a variação de temperatura de pirólise e a concentração de lignina kraft nos briquetes.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento dessa pesquisa, foram utilizados briquete de jerivá com diferentes proporções de lignina kraft. Para a produção dos briquetes, foram utilizados três tratamentos A, B e C com 0, 10 e 20% de lignina kraft, respectivamente. Os briquetes foram produzidos utilizando uma prensa aquecida a 120°C e pressão de 15 MPa por 20 min.

Pirólise lenta dos briquetes

A unidade experimental para a pirólise foi um reator de leito fixo tubular aquecido por resistências elétricas controladas por controlador de temperatura PID. A temperatura de pirólise estudada foi de 400, 450 a 500 °C e taxa de aquecimento de 1,67 °C.min⁻¹, sendo a temperatura final mantida por 60 minutos. Os parâmetros taxa de aquecimento e tempo de residência são similares aos utilizados por Protássio et al. (2012). A faixa de temperatura é a faixa típica explorada para pirólise lenta nessas mesmas condições (SETTER et al., 2020a; SETTER et al., 2020b; PROTÁSSIO et al., 2012)

Durante o ensaio de pirólise, os vapores orgânicos produzidos foram coletados e resfriados utilizando dois condensadores resfriados com água mantida a 10°C em fluxo contra corrente. Após cada condensador, foi utilizado um kitasato para coletar os líquidos condensados (bio-óleo). A Figura 13 ilustra o sistema descrito.

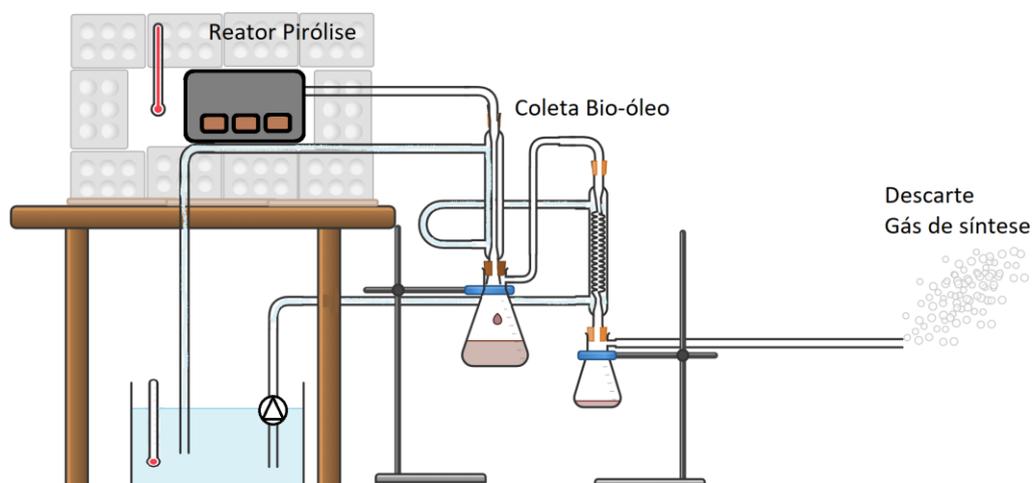


Figura 13 - Aparato de pirólise lenta utilizado

Fonte: Própria.

A Tabela 7 resume os tratamentos utilizados nesta pesquisa no tocante à temperatura utilizada e à proporção de lignina kraft presente em cada briquete.

Temperatura	400 [°C]	450 [°C]	500 [°C]
Lignina kraft			
0 [%]	A400	A450	A500
10 [%]	B400	B450	B500
20 [%]	C400	C450	C500

Tabela 7 – Resumo dos tratamentos

Fonte: Própria

Em cada tratamento, foram utilizados três briquetes, totalizando, aproximadamente, 300 g de material a ser pirolisado por batelada. O bio-óleo e o carvão produzidos foram pesados, e a porcentagem do gás de síntese, determinada por diferença. Dos briquetes produzidos, quando possível, suas dimensões foram aferidas utilizando um paquímetro digital e sua densidade aparente, determinada.

Análise Energética

Do carvão produzido, foi conduzida a análise imediata, seguindo a ASTM D1762/84. O Poder Calorífico Superior foi estimado segundo equação proposta por Parikh et al.(2005). O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado, submetido à Análise de Variância (ANOVA), tendo sido feita, posteriormente, a comparação entre as médias pelo Teste Tukey a 5% de significância. Tal abordagem foi feita para o PCS estimado dos carvões produzidos.

A razão mássica, energética e o índice cobenefício energia-massa (Energy-Mass Co-benefit Index / EMCI) foram determinadas seguindo procedimento utilizado por Wang et al.(2017) e Lu et al.(2012). O EMCI foi definido como a diferença entre o rendimento energético e o gravimétrico dos briquetes antes e após a pirólise.

Cromatografia

A identificação dos compostos do bio-óleo foi feita por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG/MS), utilizando procedimento seguido por Setter et al. (2020a). Para preparar a amostra, uma gota de bio-óleo foi diluída em 5ml de clorofórmio e posteriormente filtrada com filtro seringa em um *vial* de análise.

A solução obtida foi analisada com o auxílio de um cromatógrafo gasoso/espectrômetro de massas (GC/MS modelo 5975C, marca Agilent). A coluna capilar utilizada para as análises do bio-óleo foi a HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). Foi utilizado gás hélio com elevado grau de pureza (99,999%) como gás de arraste com fluxo na coluna de 1,56 mL.min⁻¹. Durante as análises, a temperatura do injetor foi mantida a 300 °C, as temperaturas da interface e da fonte de ionização permaneceram em 250 °C. A razão de *split* empregada foi de 1:10. A programação de temperatura utilizada no forno do cromatógrafo foi a seguinte: temperatura inicial de 40 °C com rampa de aquecimento até 250 °C com taxa de 5°C.min⁻¹; por fim, a temperatura de 250 °C foi mantida durante 10 min. A identificação dos compostos foi feita utilizando a biblioteca NIST02, considerando índice de similaridade maior que 80%.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pirólise dos Briquetes

A Figura 14 resume a produção de carvão, bio-óleo e gás de síntese durante os ensaios realizados. Observa-se rendimentos similares entre os tratamentos para os diversos carvões produzidos. O maior rendimento de carvão foi do tratamento C450, com 39,56%, em comparação com o tratamento A450, com 31,18 %. Esses valores se mostram compatíveis com os observados para a carbonização lenta de resíduos agrícolas lignocelulósicos (AYSU E MAŞUK, 2014; SETTER et al., 2020b). Em nenhum tratamento foi observado bio-óleo condensado no segundo kitasato, sendo interessante explorar um melhor controle de temperatura e troca de calor nos condensadores de modo a separar melhor as frações do bio-óleo.

Destaca-se da Figura 14 que a porcentagem de carvão aumenta com o aumento da quantidade de lignina kraft na composição dos briquetes na mesma faixa de temperatura, corroborando o compilado por Kan et al.(2016). Observa-se da Tabela 4 que o endocarpo do jerivá contém 18% mais voláteis que a lignina kraft, logo, a quantidade de voláteis na composição dos briquetes é menor com a adição progressiva de lignina kraft. E os voláteis se volatilizam totalmente na faixa de até 300°C (RU et al., 2015), promovendo maior concentração de carbono fixo depois da pirólise. A lignina é a parte mais resistente à degradação térmica da biomassa, que se degrada na faixa de 300 a 800°C (PATWARDHAN, 2011), sendo que neste trabalho só foi explorada a faixa de 400 a 500 °C.

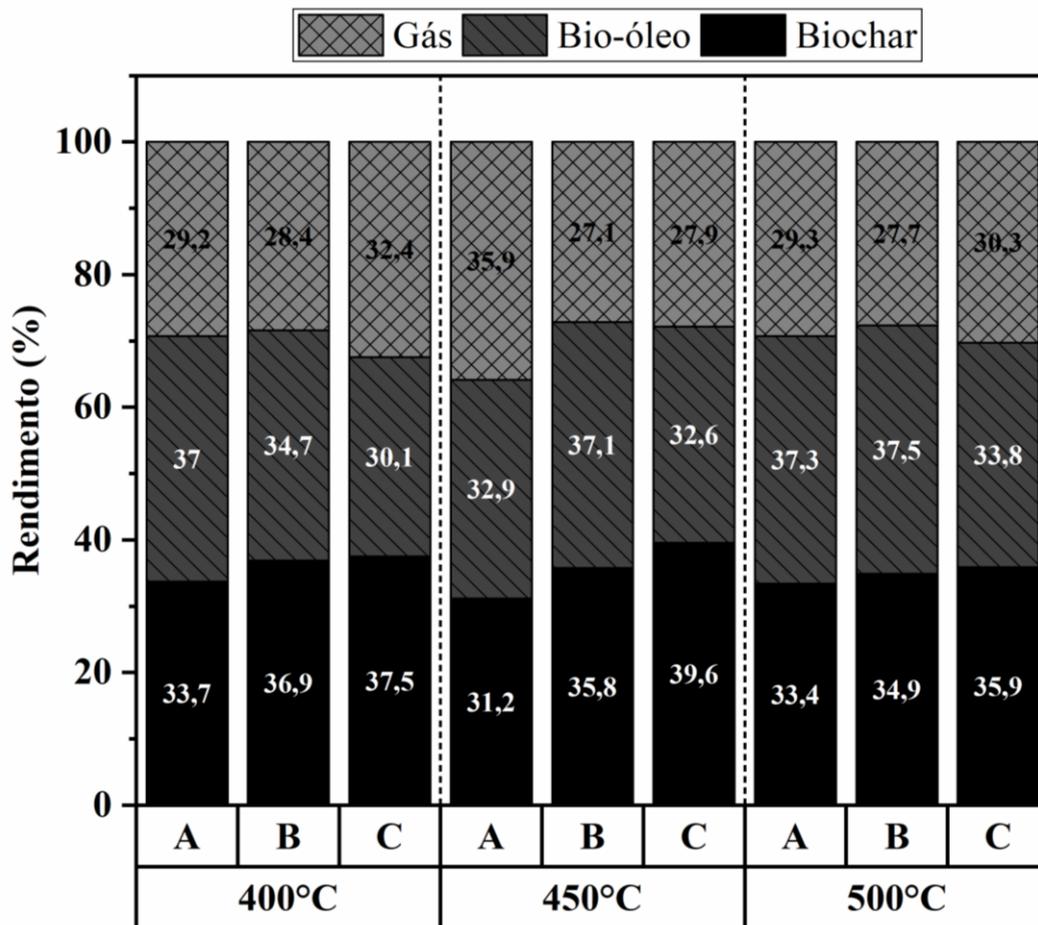


Figura 14 - Rendimento gravimétrico da pirólise lenta nos diversos tratamentos

Fonte: Própria.

Análise Energética

A Tabela 8 resume os resultados obtidos para a análise imediata dos briquetes carbonizados assim como a estimativa do Poder Calorífico Superior do carvão, segundo metodologia proposta por Parikh et al.(2005). A tabela PCS carvão, presente no apêndice 5.1, complementa as informações da Tabela 8.

É possível observar dos resultados da Tabela 8 que a adição de lignina kraft não teve influência no PCS do carvão de cada tratamento, como aponta o teste Tukey. Na faixa de 400°C, foi observado que o PCS passou de 31,95 MJ.kg⁻¹ para 32,02 MJ.kg⁻¹ nos tratamento de 0 a 20% de lignina, respectivamente. O PCS obtido do carvão de jerivá apresentou valores similares aos compilados por Dhyani e Bhaskar (2018).

Material	Umidade [%]	Voláteis [%]	Cinzas [%]	Carbono Fixo [%]	PCS estimado [MJ.kg ⁻¹] [*]
A400	2,48 ± 0,09	10,02 ± 0,03	3,96 ± 0,01	86,02 ± 0,02	31,95 ± 0,01 ^{ab}
B400	1,05 ± 0,01	8,84 ± 1,32	4,4 ± 0,03	86,76 ± 1,29	32,02 ± 0,25 ^{ab}
C400	1,41 ± 0,01	9,77 ± 0,13	4,15 ± 0,01	86,09 ± 0,12	31,93 ± 0,02 ^{ab}
A450	1,9 ± 0,15	11,51 ± 0,59	3,88 ± 0,08	84,61 ± 0,51	31,68 ± 0,09 ^b
B450	2,42 ± 0,73	11,55 ± 0,95	4,07 ± 0,32	84,38 ± 0,88	31,61 ± 0,18 ^b
C450	2,38 ± 1,08	16,18 ± 1,06	4,41 ± 0,13	79,41 ± 1,13	30,57 ± 0,23 ^c
A500	3,32 ± 0,15	7,49 ± 0,57	3,74 ± 0,02	88,76 ± 0,59	32,53 ± 0,12 ^a
B500	1,67 ± 0,13	7,35 ± 0,25	4,60 ± 0,19	88,05 ± 0,06	32,24 ± 0,02 ^a
C500	1,50 ± 0,2	6,72 ± 0,14	4,83 ± 0,01	88,46 ± 0,14	32,29 ± 0,03 ^a

Tabela 8 - Resumo dos resultados da análise imediata do carvão produzidos nos diversos tratamentos

Obs.: letras iguais na mesma coluna indicam que, ao nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias. ^{*} estimado segundo metodologia proposta por Parikh et al.(2005). **Fonte:** Própria.

A Tabela 8 mostrou também uma menor quantidade de voláteis e um respectivo aumento da concentração de carbono fixo e cinzas com o aumento da temperatura de carbonização. Por exemplo, nos briquetes sem lignina, os percentuais de carbono fixo obtidos foram 86,02 e 88,76% com a variação da temperatura de 400 e 500°C, respectivamente. Observa-se que a maior temperatura, a de 500°C, retornou maior concentração de carbono fixo. Esse comportamento concorda com o observado por Gómez et al.(2016) que trabalharam com a carbonização de diferentes resíduos agrícolas na faixa de temperatura 350, 450 e 500°C. No mesmo trabalho, com o aumento linear da temperatura, também foram observados decréscimo da porcentagem de voláteis e aumento da porcentagem de carbono fixo (de 83,4 para 88,0% em pirólise feita entre 450 e 500°C) e, conseqüentemente, aumento do PCS dos carvões.

O percentual de cinzas e o carbono fixo do carvão do endocarpo de jerivá ficaram na mesma faixa que o observado para o carvão do endocarpo de macaúba feito a 550°C, observado por Evaristo et al.(2016). Entretanto, no trabalho supracitado, a porcentagem de voláteis no carvão de endocarpo da macaúba foi de 12,74% em comparação com 7,45% do tratamento A500 deste trabalho.

A Figura 15 resume o rendimento mássico, energético assim como o EMCI dos briquetes carbonizados.

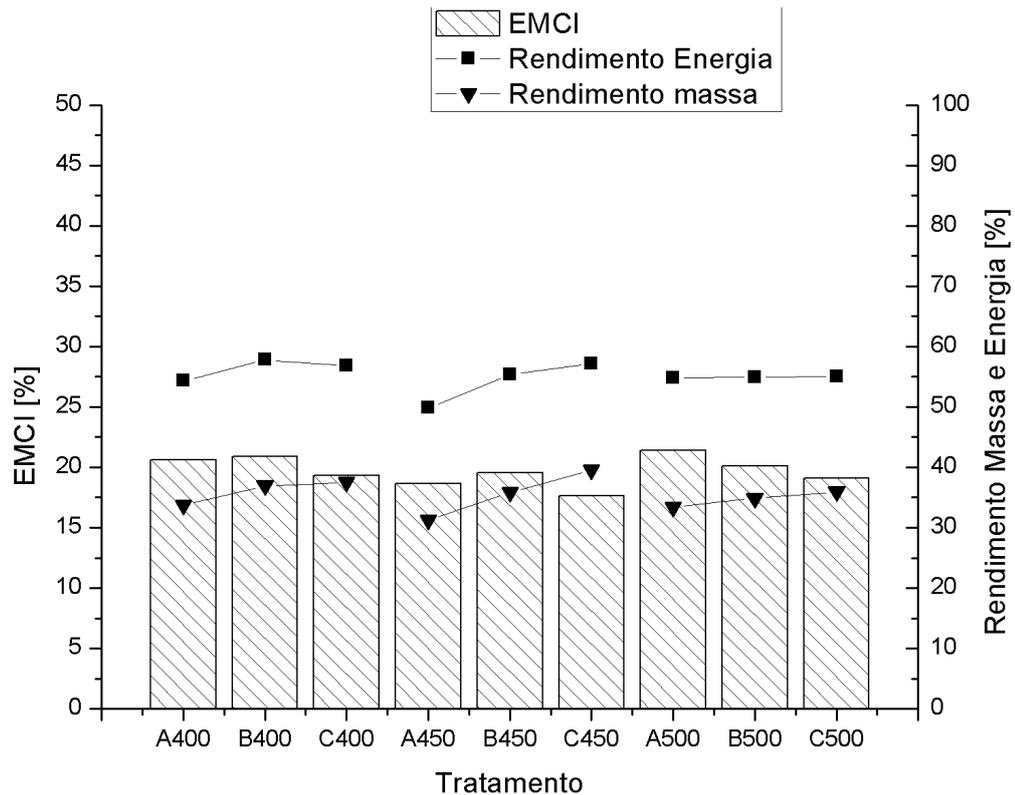


Figura 15 – Índice Cobenefício Energia-Massa

Fonte : Própria.

No tocante a combustíveis sólidos, o ideal é que se obtenha um alto rendimento energético com um baixo volume de combustível, nesse sentido, o EMCI auxilia na identificação dos melhores parâmetros de processamento do combustível (Lu et al, 2012). Observa-se na Figura 15 que os tratamentos A500 e B400 apresentaram os melhores EMCI, muito embora a diferença percentual entre eles e os demais seja menor que 4%, reforçando a pouca variação nos tratamentos em que o tratamento mais simples, que requereu menor temperatura e não teve adição de lignina, teve rendimento próximo aos tratamentos mais elaborados, com maior temperatura e proporção de lignina kraft.

Após os ensaios de carbonização, os briquetes do tratamento C não apresentaram o formato cilíndrico uniforme que os briquetes tinham anteriormente à carbonização como pode ser observado na Figura 16. Este comportamento dos briquetes carbonizados pode ser explicado pelo fato de a lignina fundir em temperaturas a partir de 120°C (BOSCHETTI et al., 2018) e, com a maior concentração de lignina, os briquetes grudaram na parede do reator, sendo que, para retirá-los do reator, em alguns ensaios do tratamento C foi necessário o uso de uma espátula.



Figura 16 - Foto dos briquetes antes e após a carbonização

Fonte: Própria.

Na Figura 17, estão os valores medidos da densidade aparente dos briquetes pirolisados. Como eles se deformaram durante a pirólise, não foi possível medir a densidade aparente dos briquetes pirolisados do tratamento C. A densidade aparente dos demais briquetes foi de 0,65 e 0,75 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para os briquetes sem e com 10% de lignina, respectivamente, valores estes na faixa observada por Liu et al.(2018), que produziram briquetes de serragem e, em seguida, os carbonizaram. Em comparação com a densidade aparente anteriormente à carbonização presente na Tabela 6 do artigo anterior, observa-se diminuição de aproximadamente 34% da densidade aparente dos briquetes. Diminuição esta referente, em sua maioria, à diminuição da umidade, voláteis e hemicelulose presentes nos briquetes, componentes que se degradam com maior intensidade na faixa até 300°C (Ru et al., 2015), mais especificamente entre 200 e 350°C (WANG et al., 2011). Na faixa de 260 a 430°C, a celulose também se degrada, seguida pela lignina na faixa 200 a 500°C (WANG et al., 2011).

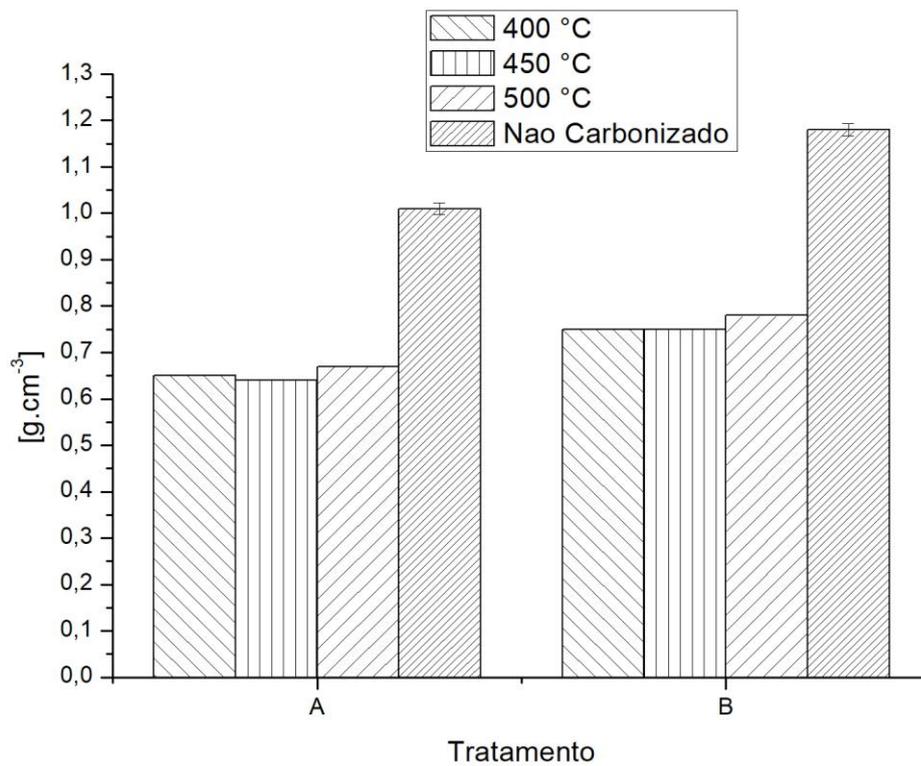


Figura 17 – Densidade dos briquetes após a carbonização

Fonte: Própria.

A diminuição em 34% da densidade volumétrica dos briquetes é compensada pelo aumento do seu poder calorífico, sendo a densidade energética mantida, como ilustrado na Figura 18. Nesse sentido, o transporte e o manuseio dos briquetes carbonizados se tornam mais eficientes, uma vez que a mesma quantidade de energia está presente nos espaços físicos dos meios de transporte e locais de armazenamento, porém 34% mais leves.

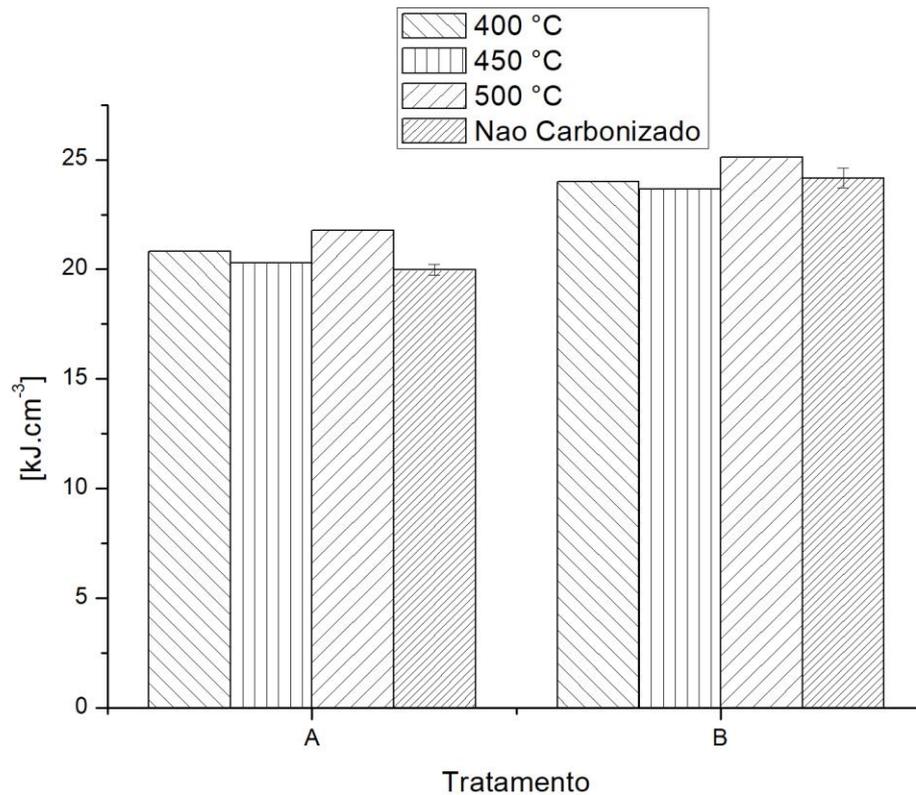


Figura 18 - Densidade energética dos briquetes após a carbonização

Os briquetes pirolisados do tratamento B apresentaram um balanço ideal entre características físicas e mecânicas exploradas no artigo anterior e características energéticas observadas da Figura 18, tendo em vista uma densidade energética levemente superior aos briquetes do tratamento A. Já em relação à temperatura de pirólise a 400 °C, do ponto de vista de produção de carvão, esta temperatura é a menor entre os tratamentos e novamente a densidade energética é similar aos briquetes dos demais tratamentos. Sendo assim, os briquetes pirolisados do tratamento B400 são os que seriam mais indicados para o uso energético, observadas as características físicas e energéticas dos briquetes pirolisados com menor uso de lignina kraft.

Cromatografia

A Figura 19 ilustra o cromatograma do bio-óleo dos tratamentos mais opostos A400 e C500. Os cromatogramas dos demais tratamentos se encontram no apêndice 5.2. A Tabela 9 resume os principais produtos obtidos nos ensaios CG-MS do bio-óleo produzido em cada um dos tratamentos.

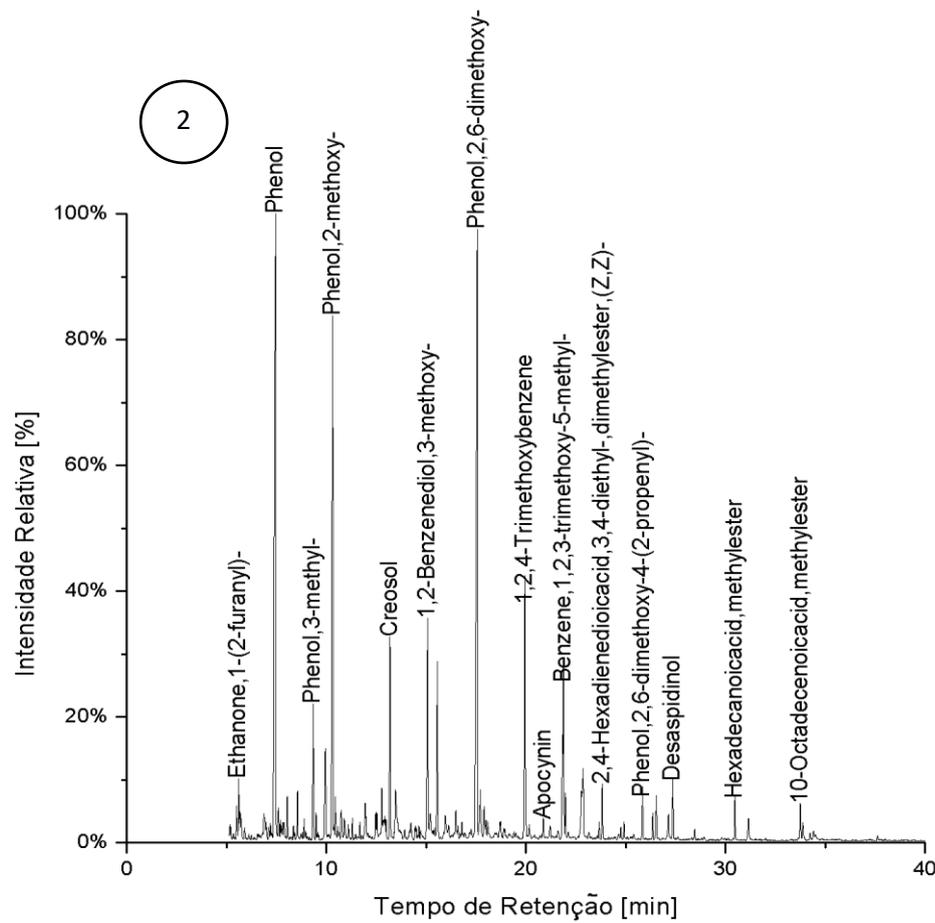
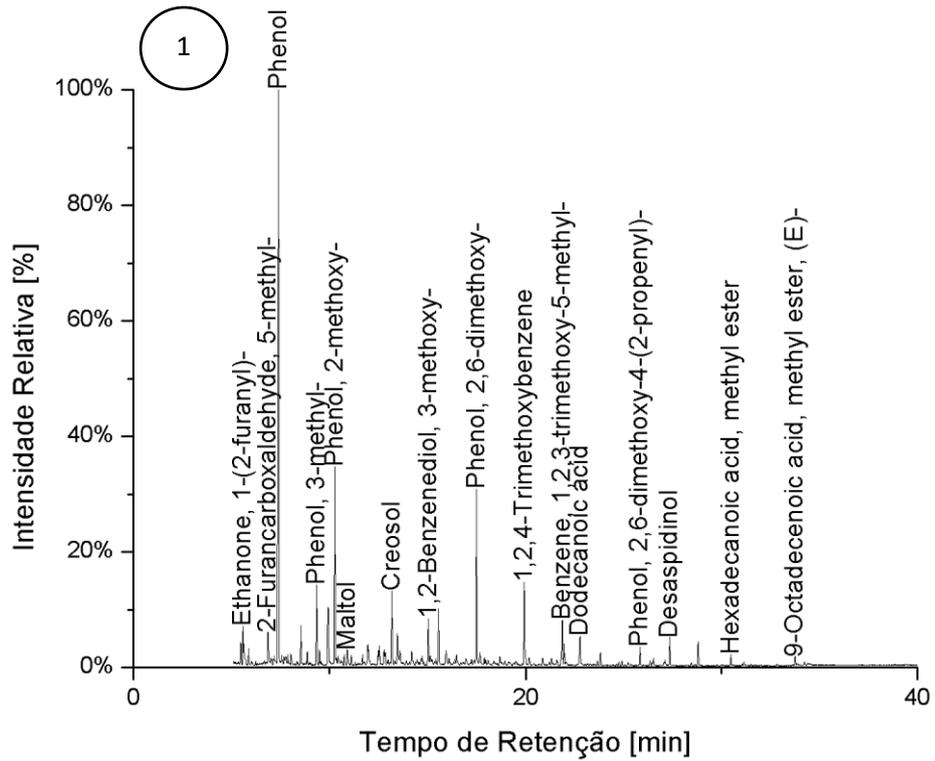


Figura 19 - Cromatograma A400 e C500. (1) Cromatograma do bio-óleo do tratamento A400. (2) Cromatograma do bio-óleo tratamento do C500.

Fonte : Própria.

O bio-óleo é uma mistura complexa de diversos componentes tais como ácidos, aldeídos, cetonas, álcoois, açúcares, fenóis e água (YU et al., 2016). Sendo assim, de forma a facilitar a visualização dos resultados, os compostos identificados foram separados em três classes: compostos fenólicos, outros compostos aromáticos, alifáticos (Figura 20).

Desses resultados, mesmo que não tenha sido utilizado nenhum padrão químico para calcular a concentração de cada uma das componentes do bio-óleo, sabe-se que a concentração dos compostos pode ser comparada linearmente de acordo com sua área em cada um dos tratamentos (AYSU e MAŞUK, 2014) (SETTER et al., 2020b) (KIM et al., 2010), sendo assim, aqui foi conduzida uma análise qualitativa.

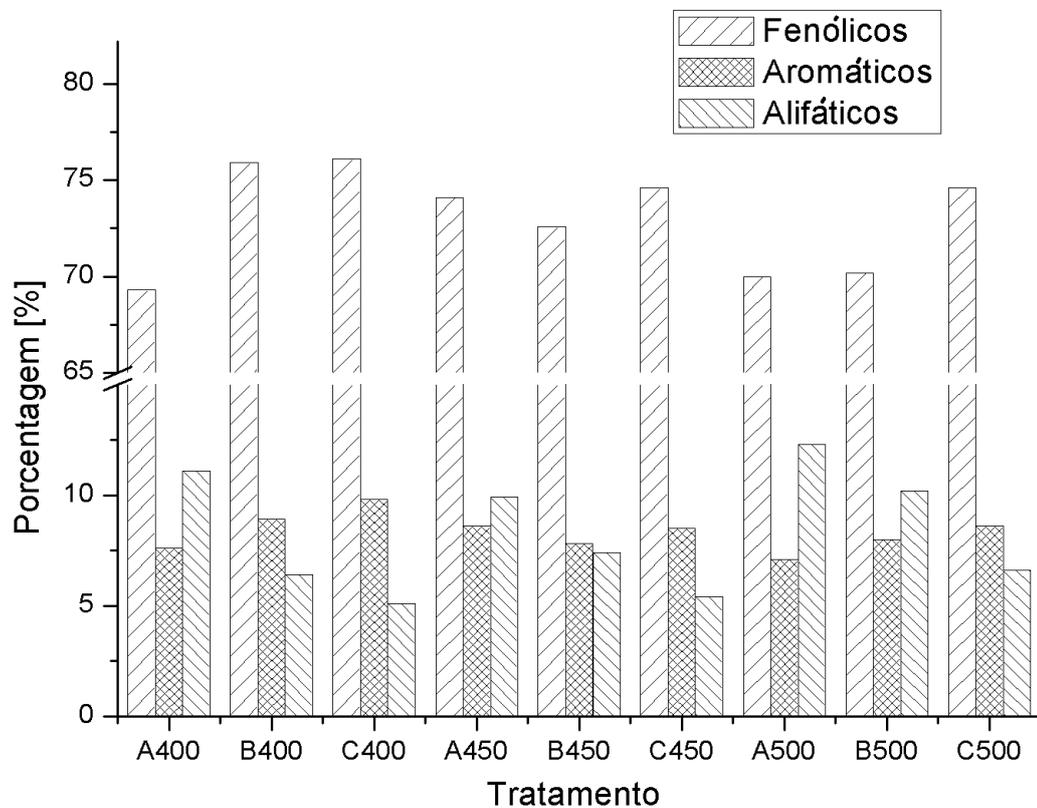


Figura 20 - Área relativa dos grupos funcionais

Fonte : Própria.

Nome	Composto	CAS	Tratamento								
			A400	B400	C400	A450	B450	C450	A500	B500	C500
Fenólicos			69	76	76	74	73	75	70	70	75
Fenol		108-95-2	35,05	25,52	19,99	35,86	27,22	22,39	34,44	26,02	22,91
Seringol		91-10-1	8,07	16,35	19,66	9,58	16,00	17,94	8,48	15,69	18,22
Guaicol		90-05-1	7,80	9,67	10,09	8,67	9,36	10,79	8,06	9,63	11,10
Creosol		93-51-6	3,47	3,29	2,91	3,76	3,20	3,52	3,77	3,53	3,78
Fenol, 3-metil-		108-39-4	3,38	2,30	1,85	2,75	2,37	2,24	3,97	2,34	2,40
Fenol, 4-etil-2-metoxi-		2785-89-9	2,84	2,67	2,48	2,98	2,99	3,18	3,54	3,77	3,46
1,2-Benzenediol, 3-metoxi		934-00-9	2,18	5,13	8,34	2,52	4,63	5,28	2,18	4,01	4,91
Catecol		120-80-9	1,59	3,45	3,07	1,86	2,55	2,05	0,93	-	1,90
Desaspidinol		437-72-9	1,44	1,56	1,55	1,68	-	1,42	1,19	1,06	1,17
1,2-Benzenediol, 4-metil		452-86-8	1,03	1,32	1,07	0,99	0,55	0,42	0,55	0,47	0,48
Fenol, 2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)		6627-88-9	0,95	0,89	0,81	1,19	1,11	1,12	1,40	1,20	1,09
2-Propanone, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-		2503-46-0	0,91	0,92	0,90	1,03	0,94	0,77	0,81	0,78	0,66
2-Metoxi-4-vinilfenol		7786-61-0	0,58	-	0,47	0,55	0,46	0,51	0,66	0,49	0,52
Fenol,2-metoxi-4-propil-		2785-87-7	-	-	-	-	-	0,38	-	0,61	0,46
Metilparabeno		99-76-3	-	0,46	0,33	0,65	0,43	0,37	-	-	-
Ethanone,1-(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)-		2478-38-8	-	1,00	1,13	-	0,84	1,03	-	0,65	0,85
Seringaldeído		134-96-3	-	0,46	0,46	-	-	0,46	-	-	0,36
Apocinina		498-02-2	-	0,46	0,46	-	-	0,41	-	-	0,37
4-Etil catecol		1124-39-6	-	0,51	0,52	-	-	0,35	-	-	-
Outros Aromáticos			8	9	10	9	8	9	7	8	9
1,2,4-Trimetoxibenzeno		135-77-3	4,45	5,51	5,88	5,01	5,31	5,91	4,66	5,46	5,89
3,4,5-trimetoxitolueno		6443-69-2	2,55	3,36	3,55	2,93	1,57	1,77	1,17	1,34	1,76
Acetato de fenila		122-79-2	0,59	-	-	0,64	0,45	0,34	0,79	0,51	0,40
Benzoato de metila		93-58-3	-	-	0,36	-	0,49	0,52	0,52	0,67	0,58

Alifáticos		11	6	5	10	7	5	12	10	7
Ácido Dodecanoico	143-07-7	1,74	-	-	2,37	0,79	-	4,79	1,59	-
Cicloteno	80-71-7	1,62	1,22	1,06	1,64	1,18	0,94	1,32	-	0,97
Ácido n-hexadecanoico	57-10-3	-	-	-	-	0,58	0,45	0,87	0,91	0,61
2 – Acetilfurano	1192-62-7	0,89	0,76	0,66	0,96	0,73	0,62	0,83	0,63	0,59
ácido Pentadecanoico,14-metil-,metil éster	5129-60-2	-	0,40	0,40	-	0,79	-	0,82	-	-
5- Hidroximetilfurfural	67-47-0	0,95	0,46	0,35	1,04	-	-	0,81	-	-
Ciclopentenona, metil-	1120-73-6	0,93	0,66	0,61	0,91	0,62	0,59	0,75	0,49	0,56
Ácido tetradecanoico	544-63-8	-	-	-	-	0,43	0,58	0,74	1,03	0,61
Maltol	118-71-8	1,03	0,69	0,48	0,75	0,71	0,53	0,74	0,64	0,49
2-Cyclopenten-1-one, 2-hidroxi	10493-98-8	0,74	0,42	-	0,82	-	-	0,61	-	-
5 metil furfural	620-02-0	1,75	0,87	0,69	1,45	0,70	-	-	-	0,55
Levulinato de metilo	624-45-3	-	0,49	0,47	-	0,46	0,47	-	0,46	0,53
Metil tetradecanoato	124-10-7	-	-	-	-	-	-	-	0,92	-
Metil 2-furoate	611-13-2	0,77	-	0,42	-	-	-	-	-	-
Ácido palmítico, metil éster	112-39-0	0,64	-	-	-	-	0,78	-	1,53	0,82
2-Cyclopenten-1-one,3-etil-2-hidroxi-	21835-01-8	-	0,39	-	-	-	-	-	-	-
Ácido Tridecanoico,12-metil-,metil éster	5129-58-8	-	-	-	-	0,46	0,45	-	-	0,49
Ácido Decanoico,metil éster	110-42-9	-	-	-	-	-	-	-	0,51	-
Ácido Octanoico,metil éster	111-11-5	-	-	-	-	-	-	-	0,53	0,36
1,2-Cyclopentanedione,3-metil-	765-70-8	-	-	-	-	-	-	-	0,98	-

Tabela 9 - Resumo CG-MS do bio-óleo produzidos nos diversos tratamentos

Fonte: Própria.

Em relação aos compostos fenólicos, ou seja, qualquer aromático com uma ou mais hidroxila assim como outras funções orgânicas na sua estrutura, observa-se na Tabela 9 que, com o aumento de lignina, a quantidade de fenol nos compostos tende a diminuir e a de metoxi fenóis tende a aumentar, independentemente da variação de temperatura, como, por exemplo, no tratamento A400 e C400, em que a área relativa de fenol caiu de 35,05% para 19,99% e a área relativa de Seringol subiu de 8,07% para 19,66%.

Alguns compostos como fenol, seringol, 2-metoxi-4-vinilfenol aqui encontrados entre as maiores proporções também foram observados por Patwardhan (2011) e apontados como os principais produtos da degradação térmica da lignina.

Foi observado que, com o aumento da temperatura, a área relativa de metil fenol tende a aumentar levemente e a área de vários metoxi fenóis tende a diminuir. Segundo Patwardhan (2011), isto possivelmente ocorre, pois há mais desmetoxilação com o aumento da temperatura, porém na faixa de temperatura aqui avaliada, esse efeito foi bem sutil. Dhyani e Bhaskar (2018) levantaram que os metil fenóis e metoxi fenóis presentes no bio-óleo têm potencial para uso na indústria alimentícia, farmacêutica e de tintas.

Observa-se na Figura 20 que a quantidade de aromáticos apresenta variação clara e consistente em cada tratamento. Com o aumento de lignina kraft, a proporção de aromáticos tende a aumentar, a exemplo do 1,2,4-trimetoxibenzeno, cuja área relativa tende a aumentar com a adição de lignina kraft. Benzeno, 1,2,3-trimetoxi-5-metil- tende a diminuir a área relativa com o aumento da temperatura. Esses dois compostos estão também relacionados à degradação térmica da lignina (KANAUJIA et al., 2014).

Os compostos fenólicos e aromáticos são de interesse industrial para a fabricação de resinas (BRIDGWATER, 2012) e químicos orgânicos (AYSU e MAŞUK, 2014). Porém, para aplicações energéticas, não são interessantes por serem nocivos a juntas e vedações (BRIDGWATER, 2012). Dhyani e Bhaskar (2018) apontam que os compostos fenólicos podem ser tratados para a produção de hidrogênio, podendo também ser separados seletivamente por meio de extração e o produto ser utilizado para a fabricação de resinas fenólicas (PATEL et al., 2011).

Observa-se na Figura 20 que a quantidade de alifáticos apresenta variação clara e consistente em cada tratamento. Observa-se que a área total dessa classe tende a diminuir com a adição de lignina, porém não se observou um padrão claro do comportamento com a variação de

temperatura. Na Tabela 9, o ácido dodecanoico, também conhecido como ácido láurico, foi identificado em maior proporção nos tratamentos, com maior temperatura e menor quantidade de lignina kraft. Outros compostos como o ácido n-hexadecanoico, também conhecido como ácido palmítico, e o ácido tetradecanoico, também conhecido como ácido mistérico, somente foram identificados em temperaturas acima de 450°C. Esses três compostos (ácido láurico, palmítico e mistérico) são de particular interesse para a produção de biocombustíveis e foram identificados como ácidos graxos presentes no óleo de jerivá, sendo o ácido láurico o segundo composto mais abundante (ASHWALTH, 2010). Porém aqui eles foram identificados em proporções mínimas (<2%), o que caracteriza um baixo potencial deste bio-óleo para a produção direta de biodiesel. Ashwalth (2010) também identifica outros ácidos graxos do óleo de jerivá, que não foram identificados em nenhum dos tratamentos. Entretanto alguns compostos similares, como ácido octanoico-metil éster, ácido decanoico-metil éster, foram identificados, porém somente nos tratamentos em maior temperatura e com adição de lignina kraft.

No grupo dos alifáticos, observam-se também o 5-hidroximetilfurfural e o 5-metil furfural, compostos identificados relacionados à pirólise da celulose, e o metil 2-furoate, que é relacionado à pirólise da hemicelulose (KANAUJIA et al.,2014), todos eles aparecendo em proporções mínimas. Além do maltol, não foram identificados açúcares fermentáveis para produção de combustíveis, tais como levoglucosano, glucose ou xilose, compostos geralmente presentes no bio-óleo de madeiras em razão da degradação térmica da celulose e da hemicelulose (YU et al. 2016).

Wang et al.(2011) relatam que a concentração de lignina tende a inibir a formação de hidrocarbonetos, nesse sentido, nos ensaios CG-MS aqui realizados, não foram identificados hidrocarbonetos em nenhum tratamento. Isso caracteriza um menor interesse energético a este bio-óleo, pois hidrocarbonetos são mais densos energeticamente e mais estáveis que os demais compostos oxigenados identificados. Também não foram identificados compostos nitrogenados, o que resultaria em menor emissão de NO_x, caso este bio-óleo fosse utilizado para fins energéticos.

3.4 CONCLUSÃO

Briquetes de jerivá misturados com 0, 10 e 20% de lignina kraft adicional foram pirolisados a 400, 450 e 500 °C, utilizando 1,67°C min⁻¹ de taxa de aquecimento. O bio-óleo produzido no

processo de pirólise lenta foi coletado e analisado por cromatografia gasosa, acoplada a um espectrômetro de massa (CG/MS). Observou-se que os briquetes com adição de lignina kraft apresentaram leve aumento no rendimento de carvão (máximo de 39,56%) e diminuição do rendimento de bio-óleo (mínimo de 30,08%). A variação da temperatura de pirólise diminuiu o rendimento de carvão e aumentou o rendimento de bio-óleo. Da análise imediata, foram observados ~85% de carbono fixo e ~10% de voláteis. O PCS médio estimado dos carvões produzidos foi de 31 MJ.kg⁻¹. O EMIC do carvão mostrou pouca variação entre os tratamentos, indicando apresentarem rendimentos mássico-energéticos similares. Os tratamentos com adição de 20% de lignina produziram briquetes não uniformes e distorcidos em todas as temperaturas de pirólise. A densidade aparente dos demais briquetes ficou próxima de 0,7 g.cm⁻³, tendo sido mantido o formato cilíndrico que tinham anteriormente à pirólise, contabilizando uma variação de -34% em comparação com os briquetes não carbonizados. Esta diminuição da densidade volumétrica foi compensada pelo aumento do poder calorífico superior dos briquetes carbonizados. Nesse sentido, a densidade energética dos briquetes pirolisados se manteve na mesma faixa dos briquetes antes da pirólise, ou seja, a mesma quantidade de energia por volume, porém com menor massa por volume. Estes dois últimos parâmetros (menor densidade volumétrica e mesma densidade energética) tornam mais atrativos o transporte e o armazenamento da biomassa briquetada e carbonizada. Entre os ensaios mencionados, o tratamento B400 se sobressaiu, tendo em vista características físicas e energéticas assim como o uso adequado de lignina kraft. A cromatografia do bio-óleo identificou uma complexa mistura de compostos aromáticos, alifáticos, álcoois, éteres e ésteres. No bio-óleo se destacou a presença de fenóis e de metoxi fenóis, sendo que a adição de lignina kraft diminuiu a porcentagem de fenóis e aumentou a porcentagem de metoxi fenóis nos cromatogramas. A adição de lignina kraft influenciou mais expressivamente o rendimento dos produtos do que a variação da temperatura de pirólise. Não foram observados hidrocarbonetos e açúcares em nenhum dos bio-óleos analisados. Por fim, os briquetes de carvão produzidos apresentaram potencial energético e formato uniforme, e o bio-óleo produzido aparenta ser de pouco interesse energético, sendo a rota de extração seletiva de produtos químicos a mais recomendada.

3.5 REFERÊNCIAS

- ASHWATH NANJAPPA. **Evaluating biodiesel potential of Australian native and naturalised plant species: Rural Industries Research And Development Corporation.** Australia: RIRDC Publication; 2010
- ASTM D1762-84(2013), **Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org
- AYSU, TEVFIK, AND M. MAŞUK KÜÇÜK. Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. **Energy** 64 : 1002-1025. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.11.053>
- BOSCHETTI, WALTER TOREZANI NETO, ANA MÁRCIA MACEDO LADEIRA CARVALHO, ANGÉLICA DE CÁSSIA OLIVEIRA CARNEIRO, LARISSA CARVALHO SANTOS, AND LUCAS DE BARROS QUARESMA POYARES. Potential of kraft lignin as an additive in briquette production. **Nordic pulp & paper research journal**. 26;34(1):147-52. Mar 2019. <https://doi.org/10.1515/npprj-2018-0002>
- BRIDGWATER, ANTHONY V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and bioenergy** 38: 68-94. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- DHYANI, VAIBHAV, AND THALLADA BHASKAR. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy** 129 : 695-716. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>
- EVARISTO, ANDERSON BARBOSA, DANIELA CORREIA MARTINO, ADRIANO HENRIQUE FERRAREZ, DANILO BARROS DONATO, ANGÉLICA DE CÁSSIA OLIVEIRA CARNEIRO, AND JOSÉ ANTÔNIO SARAIVA GROSSI. Potencial energético dos resíduos do fruto da macaúba e sua utilização na produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal** 26(2): 571-577. 2016. <https://doi.org/10.5902/1980509822757>
- GÓMEZ, NATALIA, JOSÉ GUILLERMO ROSAS, JORGE CARA, OLEGARIO MARTÍNEZ, JOSÉ ANTONIO ALBURQUERQUE, AND MARTA ELENA SÁNCHEZ. Slow pyrolysis of relevant biomasses in the Mediterranean basin. Part 1. Effect of temperature on process performance on a pilot scale. **Journal of cleaner production** 120: 181-190. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.082>
- KAN, TAO, VLADIMIR STREZOV, AND TIM J. EVANS. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 57: 1126-1140. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
- KANAUJIA, PANKAJ K., Y. K. SHARMA, M. O. GARG, DEEPENDRA TRIPATHI, AND RAGHUVIR SINGH. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 105: 55-74. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.004>
- KIM, SEON-JIN, SU-HWA JUNG, AND JOO-SIK KIM. Fast pyrolysis of palm kernel shells: influence of operation parameters on the bio-oil yield and the yield of phenol and

phenolic compounds. **Bioresource Technology** 101(23): 9294-9300. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.110>

LISBOA, FABIO COREDIRO. **Carbonização e gaseificação de resíduos da macaúba, tucumã e cupuaçu para geração de eletricidade**. Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas. Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas, Universidade de Brasília UnB, Brasília DF, 120p. 2016.

LIU, ZEWEI, FENGXIA ZHANG, HUILI LIU, FEI BA, SIJIA YAN, AND JIANHANG HU. Pyrolysis/gasification of pine sawdust biomass briquettes under carbon dioxide atmosphere: Study on carbon dioxide reduction (utilization) and biochar briquettes physicochemical properties. **Bioresource Technology** 249: 983-991. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.012>

LU, KE-MIAO, WEN-JHY LEE, WEI-HSIN CHEN, SHIH-HSIEN LIU, AND TA-CHANG LIN. Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres. **Bioresource technology** 123: 98-105. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.096>

MOREIRA, M.A.C., ARRÚA, M.P., ANTUNES, A.C., FIUZA, T.E.R., COSTA, B.J., NETO, P.W. AND ANTUNES, S.R.M. Characterization of *Syagrus romanzoffiana* oil aiming at biodiesel production. **Industrial crops and products**, 48: 57-60. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.04.006>

PARIKH, JIGISHA, S. A. CHANNIWALA, AND G. K. GHOSAL. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel** 84(5): 487-494. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>

PARIS AGREEMENT (Dec. 13, 2015), in UNFCCC, COP Report No. 21, Addendum, at 21, U.N. Doc. FCCC/CP/2015/10/Add. 1 (Jan. 29, 2016)

PATEL, RAJESH N., SANTANU BANDYOPADHYAY, AND ANURADDA GANESH. Extraction of cardanol and phenol from bio-oils obtained through vacuum pyrolysis of biomass using supercritical fluid extraction. **Energy** 36,(3): 1535-1542. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.01.009>

PATWARDHAN, PUSHKARAJ R., ROBERT C. BROWN, AND BRENT H. SHANKS. Understanding the fast pyrolysis of lignin. **ChemSusChem** 4(11): 1629-1636. 2011. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100133>

PROTÁSIO, THIAGO DE P., LINA BUFALINO, RAFAEL F. MENDES, MARCELO X. RIBEIRO, PAULO F. TRUGILHO, E EDSON R. DA S. LEITE. Torrefação e carbonização de briquetes de resíduos do processamento dos grãos de café. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** 16(11): 1252–1258. 2012. <https://doi.org/10.1590/s1415-43662012001100015>

RU, BIN, SHURONG WANG, GONGXIN DAI, AND LI ZHANG. Effect of torrefaction on biomass physicochemical characteristics and the resulting pyrolysis behavior. **Energy & Fuels** 29 (9): 5865-5874. 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01263>

SETTER, CARINE, KAREN LETÍCIA SANCHEZ COSTA, TIAGO JOSÉ PIRES DE OLIVEIRA, AND RAFAEL FARINASSI MENDES. The effects of kraft lignin on the physicochemical quality of briquettes produced with sugarcane bagasse and on the

characteristics of the bio-oil obtained via slow pyrolysis. **Fuel Processing Technology** 210: 106561. Abril 2020a. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106561>

SETTER, C., F. T. M. SILVA, M. R. ASSIS, C. H. ATAÍDE, P. F. TRUGILHO, AND T. J. P. OLIVEIRA. Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions. **Fuel** 261 : 116420. Set 2020b. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116420>

WANG, QIAN, KUIHUA HAN, JIE GAO, HUI LI, AND CHUNMEI LU. The pyrolysis of biomass briquettes: effect of pyrolysis temperature and phosphorus additives on the quality and combustion of bio-char briquettes. **Fuel** 199: 488-496. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.011>

WANG, SHURONG, XIUJUAN GUO, KAIGE WANG, AND ZHONGYANG LUO. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 91(1): 183-189. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.006>

YU, YUN, YEE WEN CHUA, AND HONGWEI WU. Characterization of pyrolytic sugars in bio-oil produced from biomass fast pyrolysis. **Energy & Fuels** 30(5): 4145-4149. 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00464>

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram produzidos briquetes de resíduos de jerivá misturados com três diferentes proporções de lignina kraft (0%, 10% e 20%) e em duas temperaturas de compressão (120 e 140 °C). Os briquetes foram avaliados sob o ponto de vista físico, mecânico e energético. Em seguida, foram pirolisados em reator de leito fixo em diferentes temperaturas finais. Os produtos da pirólise foram avaliados do ponto de vista gravimétrico, energético e químico.

A adição de lignina kraft melhorou de forma expressiva as características mecânicas dos briquetes. A temperatura de 120°C mostrou-se suficiente para fundir a lignina kraft e prover formação de briquetes de boa qualidade. Os briquetes feitos a 120°C e sem lignina kraft não alcançaram um padrão mínimo de qualidade, sendo necessário explorar outras configurações de temperatura e pressão para produzir briquete de jerivá sem aglomerante. Um ponto de referência para futuras análises exploratórias pode ser a temperatura de 140 °C, que se mostrou suficiente para fundir os componentes lignocelulósicos do resíduo de jerivá e formar briquetes de qualidade.

A pirólise lenta rendeu, em alguns tratamentos, carvão em forma de briquetes, uniformes, com PCS similar ao carvão de outras biomassas. Observou-se variação do rendimento gravimétrico para os diferentes tratamentos, sendo a presença ou não de lignina kraft o que mais impactou nessa variação. O bio-óleo produzido apresentou uma mistura complexa de diferentes compostos orgânicos em especial fenóis, metoxi fenóis e metil fenóis. Não foram identificados hidrocarbonetos e açúcares no bio-óleo, configurando, assim, um baixo interesse energético nele. Para melhor separar o bioóleo em diferentes frações durante a pirólise, será necessário explorar um melhor controle de temperatura e de troca de calor para que diferentes frações de bioóleo sejam obtidas.

Antes que ações de cunho mais econômico sobre o aproveitamento do jerivá e resíduos de jerivá sejam tomadas, é necessário que estudos de produtividade de longo prazo sejam conduzidos de modo a prover mais segurança nas decisões de futuros empreendimentos.

4. APÊNDICES

4.1 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

ANOVA e Teste Tukey: Densidade aparente briquetes

Densidade [g.cm ⁻³]					
Tratamentos	4	n° Repetições	10		
Análise de variância			Delineamento	Inteiramente ao acaso	
Causas	GL	SQ	QM	F	Prob{>F}
Tratamentos	3	0,25	0,08	183,97	0,0000 **
Resíduo	36	0,02	0,00		
Total	39	0,26			
Nível de significância: **: 1%; *: 5%.					
Média geral	1,13				
Desvio-padrão	0,02				
Diferença mínima significativa	0,03				
Coefficiente de variação %	1,87				

(X) Mais de um valor devido ao número diferente de observações entre os tratamentos.

Teste de Tukey a 5%

Tratamentos	médias	signif
C	1,21	a
B	1,18	b
AA	1,11	c
A	1,01	d

Obs.: letras iguais indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias.

ANOVA e Teste Tukey: Estabilidade volumétrica dos briquetes

Estabilidade Volumétrica [g.cm ⁻³]					
Tratamentos	16	n° Repetições	10		
Análise de variância	Delineamento		Inteiramente ao acaso		
Causas	GL	SQ	QM	F	Prob{>F}
Tratamentos	15	0,90	0,06	166,90	0,0000 **
Resíduo	143	0,05	0,00		
Total	158	0,95			
Nível de significância: **: 1%; *: 5%.					
Média geral	1,13				
Desvio-padrão	0,02				
Diferença mínima significativa	(X) Mais de um valor devido ao número diferente de observações entre os tratamentos				
Coefficiente de variação %	1,67				
Teste de Tukey a 5%					
Tratamentos	médias	signif			
C 24 h	1,21	a			
C 1 M	1,21	ab			
C 0 h	1,21	abc			
C 1 S	1,21	abc			
B 24 h	1,19	abc			
B 1 S	1,19	abc			
B 1 M	1,18	bc	Obs.: letras iguais indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias.		
B 0 h	1,18	c			
AA 1 S	1,12	d			
AA 1 M	1,12	d			
AA 24 h	1,11	d			
AA 0h	1,11	d			
A 1 M	1,03	e			
A 1 S	1,02	e			
A 24 h	1,01	e			
A 0 h	1,01	e			

ANOVA e Teste Tukey: Resistência à compressão diametral

Resistência à compressão [MPa]					
Tratamentos	4	n° Repetições		3	
Análise de variância	Delineamento		Inteiramente ao acaso		
Causas	GL	SQ	QM	F	Prob{>F}
Tratamentos	3	1,05	0,35	101,93	0,0000 **
Resíduo	8	0,03	0,00		
Total	11	1,07			
Nível de significância: **: 1%; *: 5%.					
Média geral		0,61			
Desvio-padrão		0,06			
Diferença mínima significativa		0,15			
Coefficiente de variação %		9,59			

(X) Mais de um valor devido ao número diferente de observações entre os tratamentos.

Teste de Tukey a 5%

Tratamentos	médias	signif
C	0,98	a
B	0,77	b
AA	0,51	c
A	0,19	d

Obs.: letras iguais indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias.

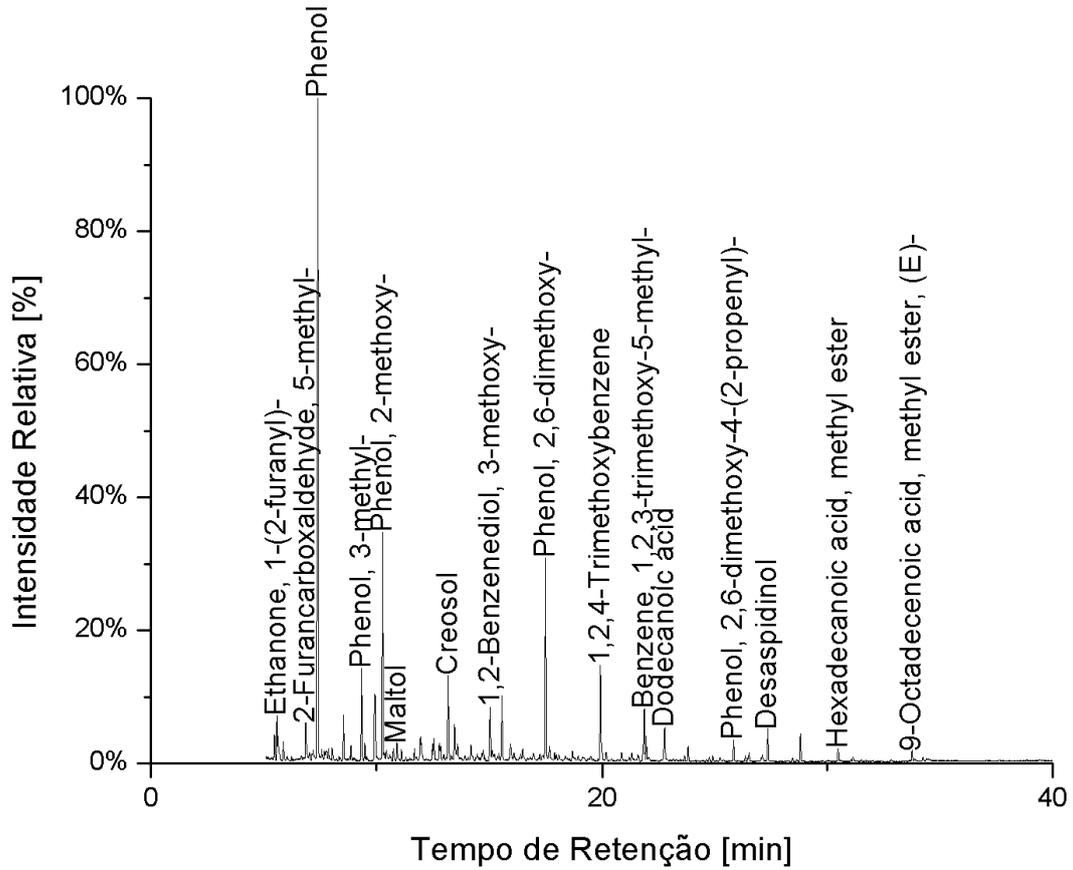
ANOVA e Teste Tukey : PCS carvão

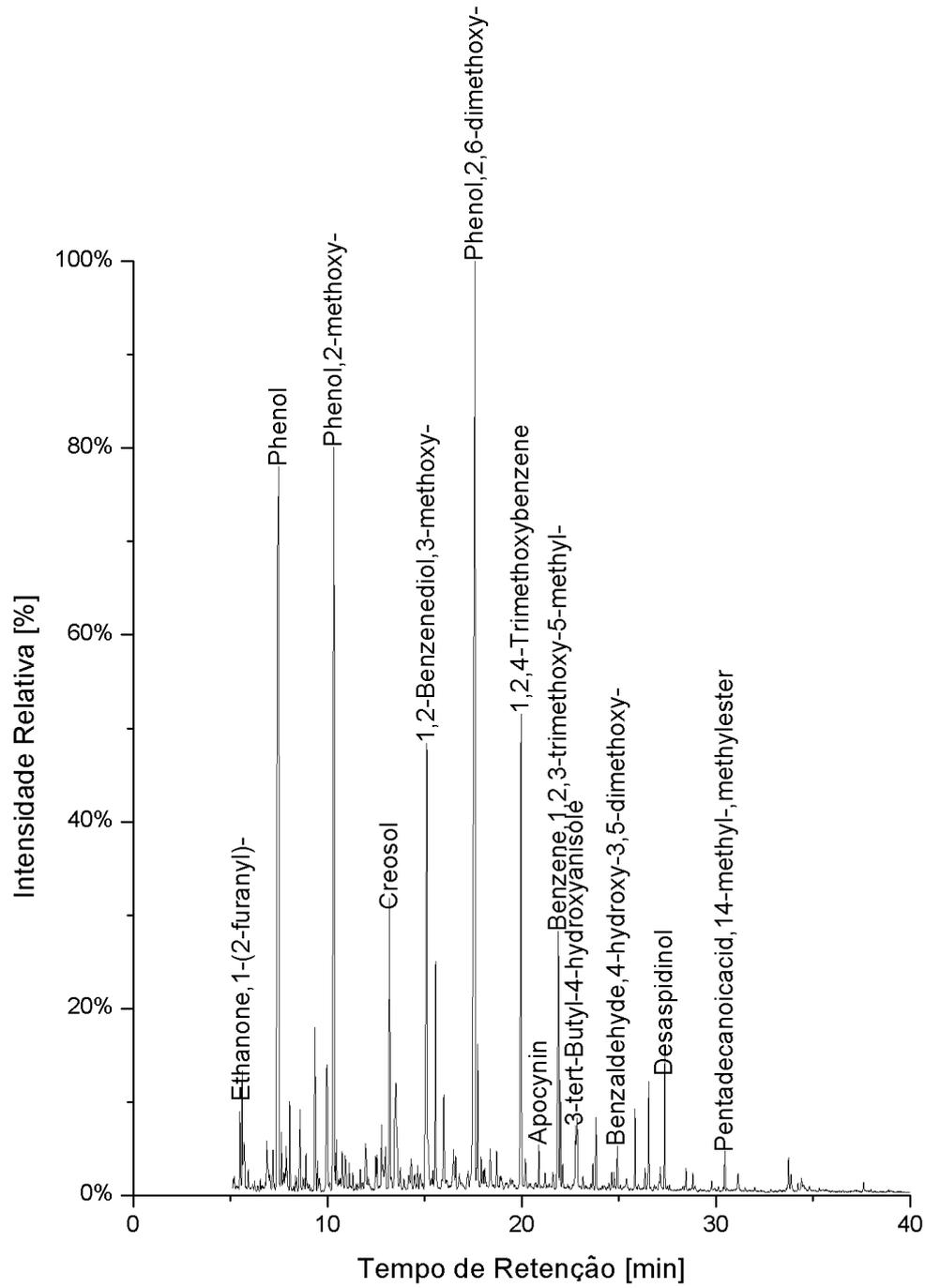
PCS carvão (MJ.kg ⁻¹)					
Tratamentos	9	n° Repetições		2	
Análise de variância	Delineamento		Inteiramente ao acaso		
Causas	GL	SQ	QM	F	Prob{>F}
Tratamentos	8	5,64	0,70	26,60	0,0000 **
Resíduo	9	0,24	0,03		
Total	17	5,88			
Nível de significância: **: 1%; *: 5%.					
Média geral		31,86			
Desvio-padrão		0,16			
Diferença mínima significativa		0,64			
Coeficiente de variação %		0,51			
Teste de Tukey a 5%					
Tratamentos	médias	signif			
A500	32,53	a			
C500	32,29	ab			
B500	32,24	abc			
B400	32,02	abc			
A400	31,95	abc			
C400	31,93	abc			
A450	31,68	bc			
B450	31,61	c			
C450	30,48	d			

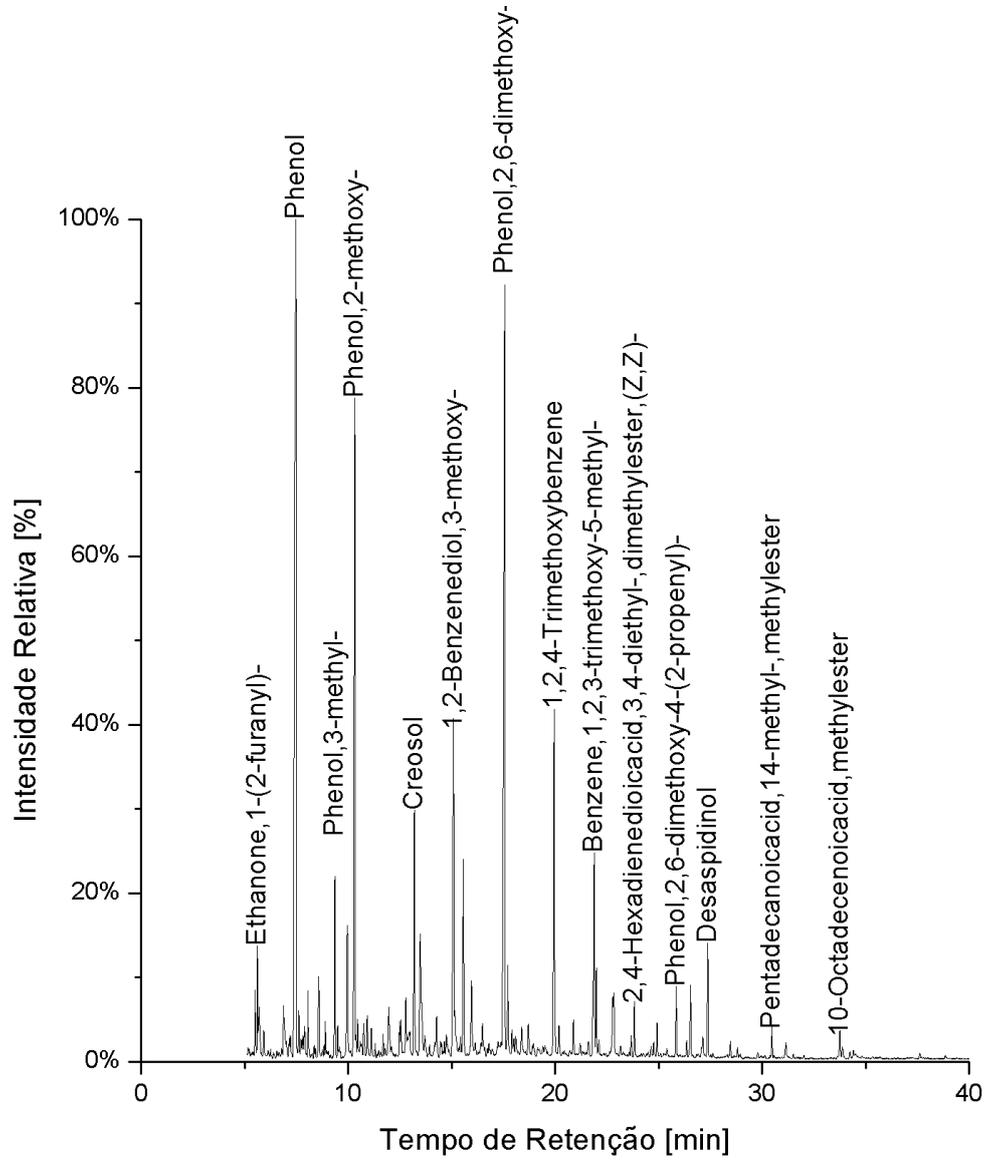
Obs.: letras iguais indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias.

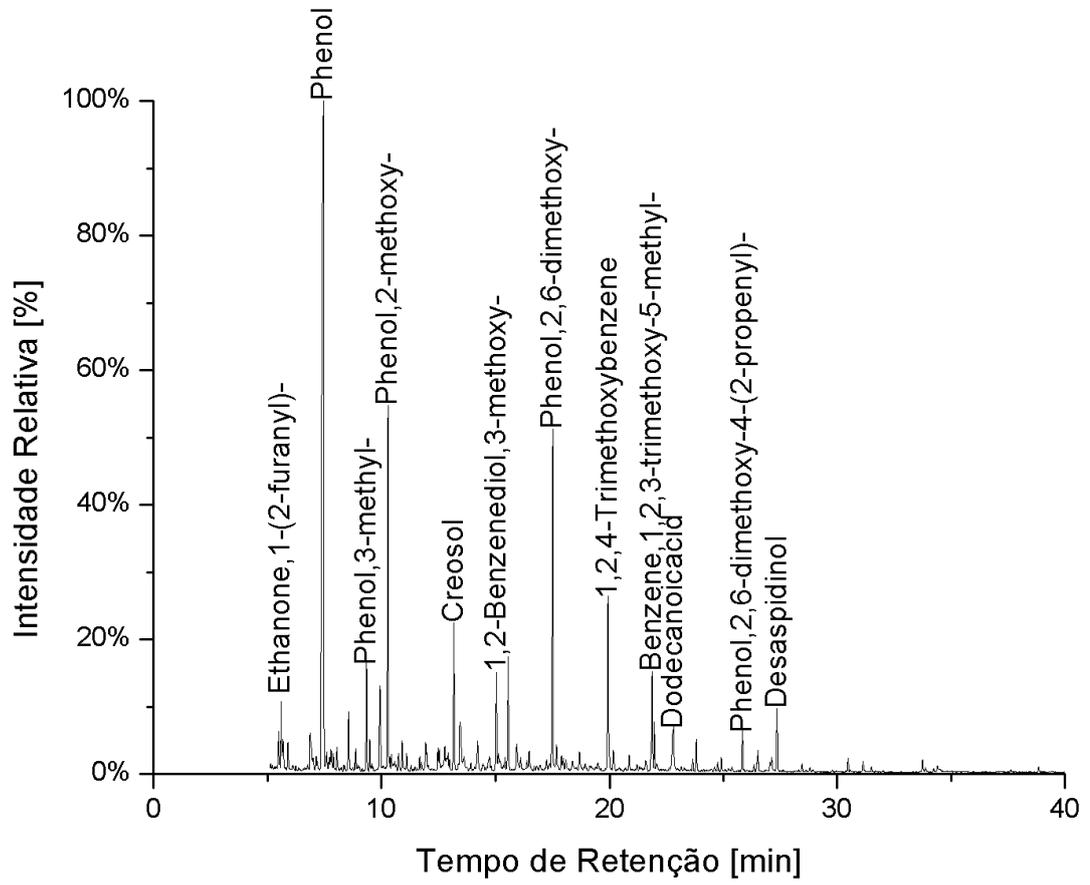
4.2 CROMATOGRAMAS

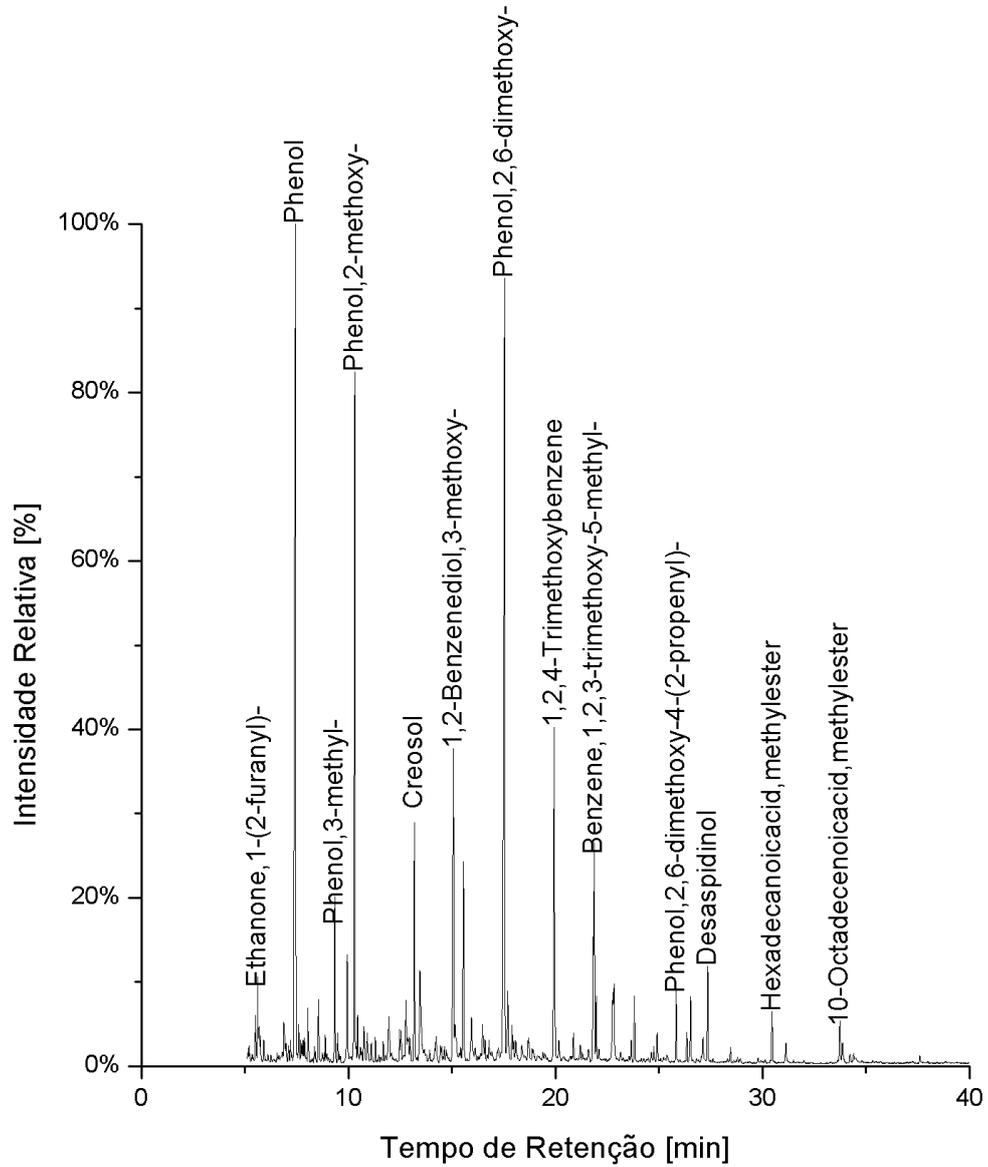
Cromatograma do bio-óleo no tratamento A400 (0% de lignina, temperatura de 400°C)

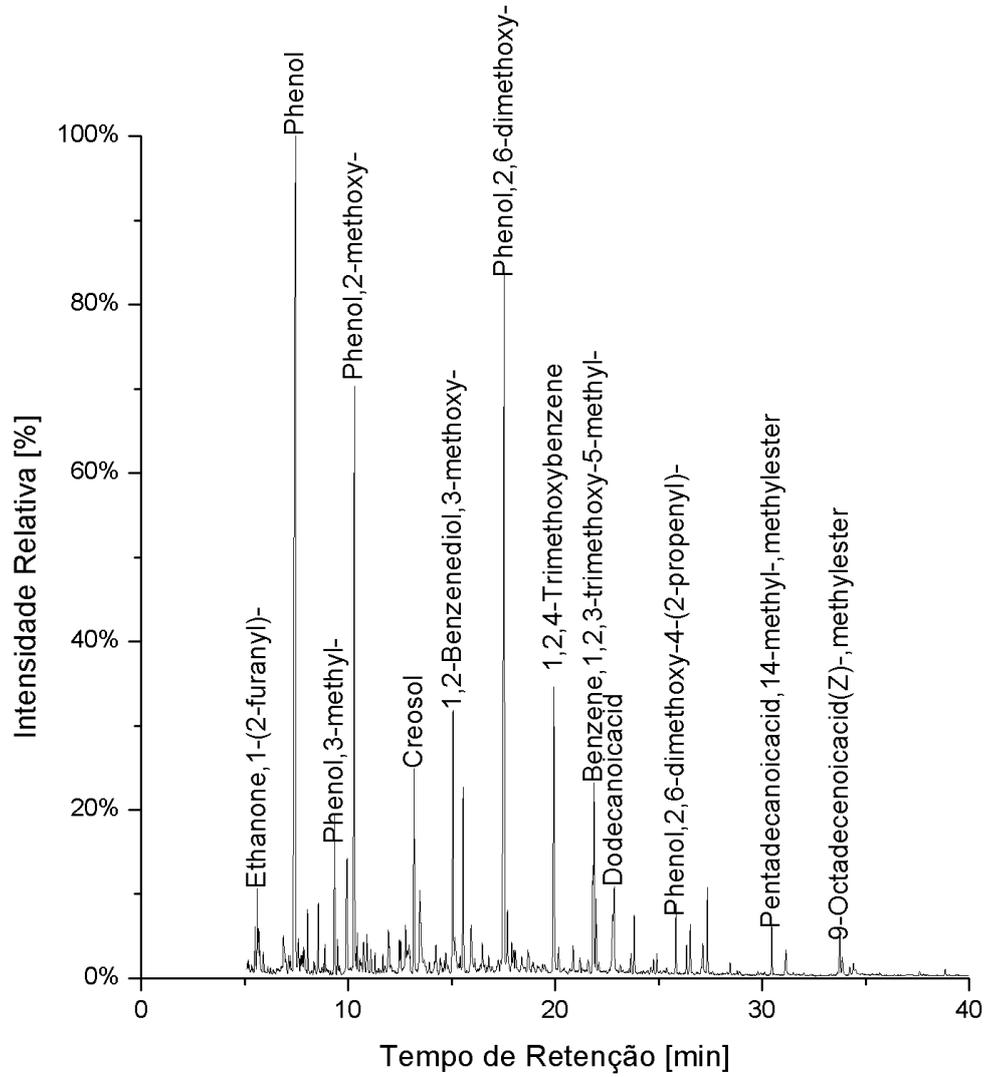


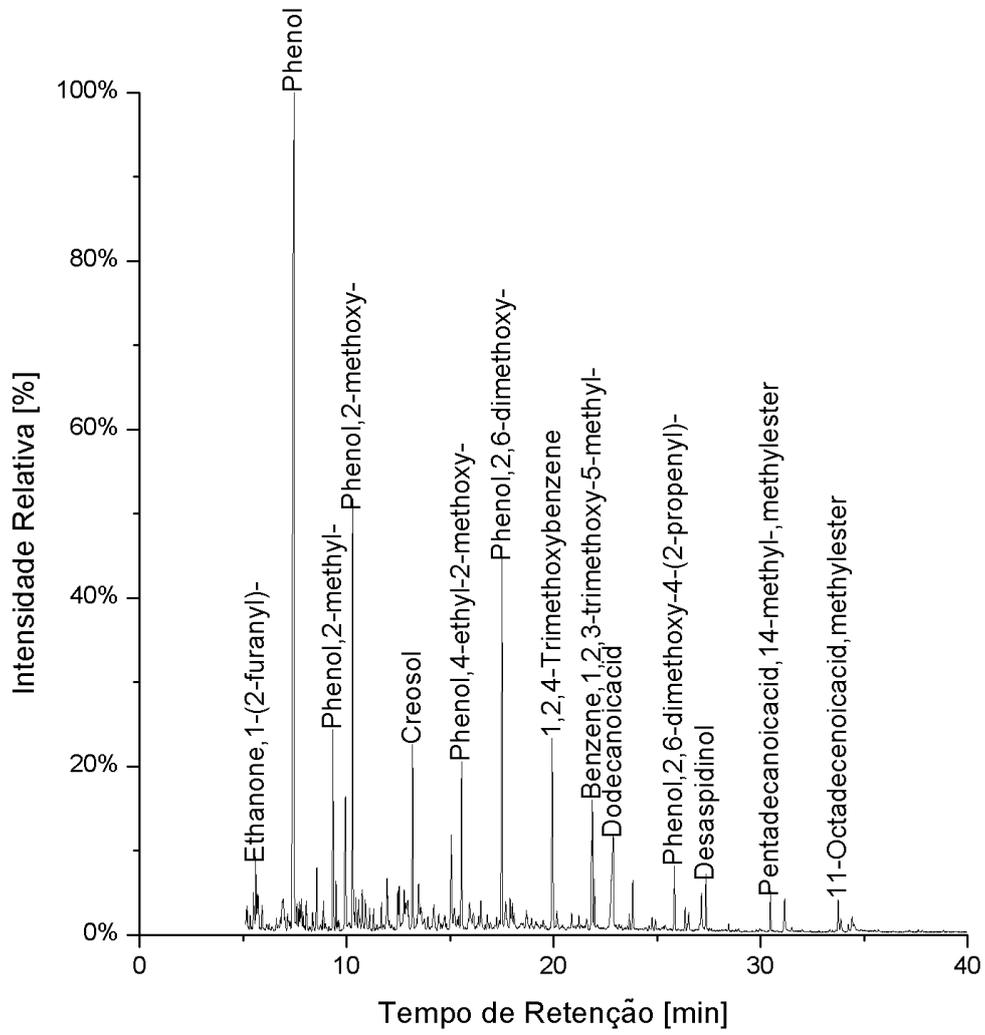
Cromatograma do bio-óleo no tratamento C400 (20% de lignina, temperatura de 400°C)

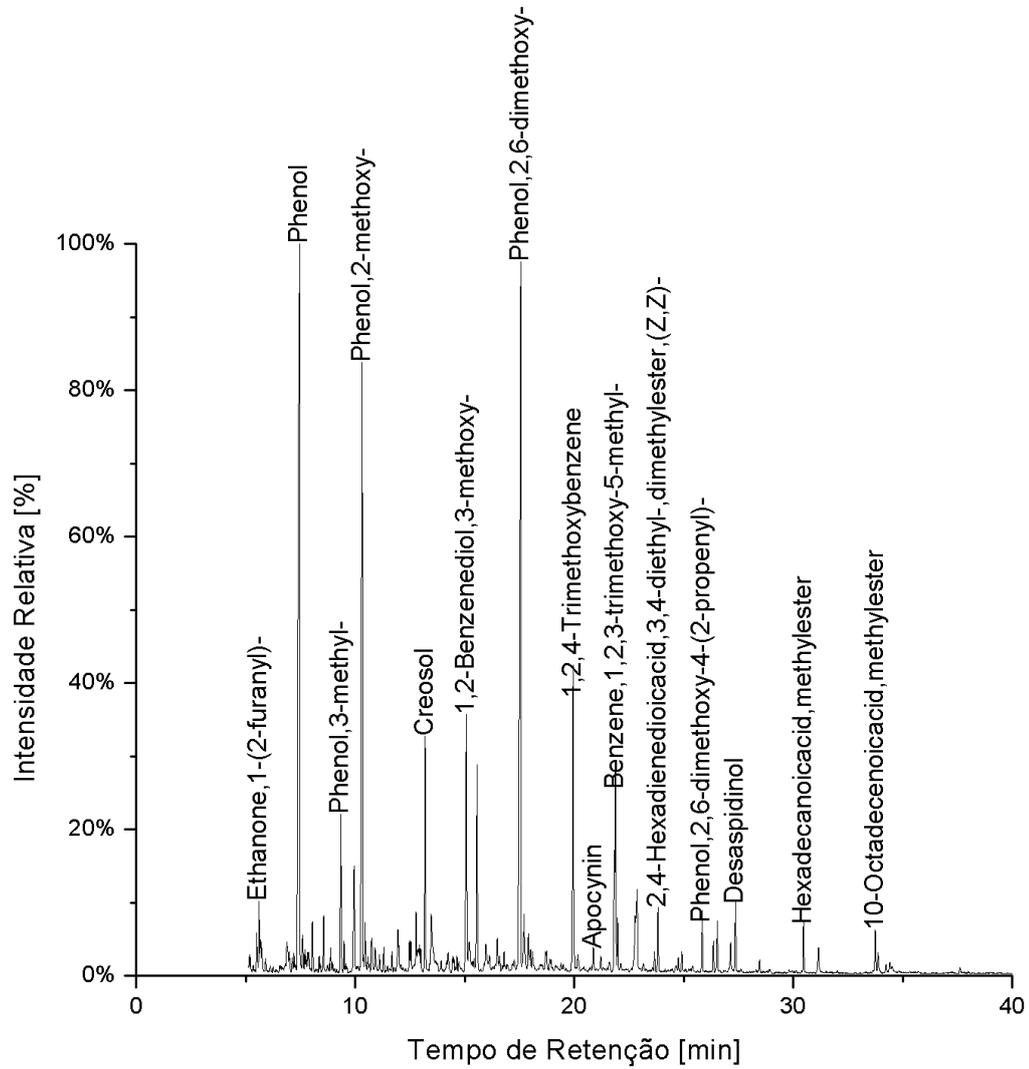
Cromatograma do bio-óleo no tratamento B400 (10% de lignina, temperatura de 400°C)

Cromatograma do bio-óleo no tratamento A450 (0% de lignina, temperatura de 450°C)

Cromatograma do bio-óleo no tratamento C450 (20% de lignina, temperatura de 450°C)

Cromatograma do bio-óleo no tratamento B450 (10% de lignina, temperatura de 450°C)

Cromatograma do bio-óleo no tratamento A500 (0% de lignina, temperatura de 500°C)

Cromatograma do bio-óleo no tratamento C500 (20% de lignina, temperatura de 500°C)

Cromatograma do bio-óleo no tratamento B500 (10% de lignina, temperatura de 500°C)