
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MICROBIOLOGIA APLICADA

**PROCESSO INTEGRADO PARA PRODUÇÃO DE XILANA, BRIQUETES E AÇÚCARES
FERMENTÁVEIS**

MANUEL NDUMBO

**Rio Claro - SP
2021**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MICROBIOLOGIA APLICADA

**PROCESSO INTEGRADO PARA PRODUÇÃO DE XILANA, BRIQUETES E AÇÚCARES
FERMENTÁVEIS**

MANUEL NDUMBO

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências do Câmpus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Biológicas (Microbiologia Aplicada).

Orientador: Prof. Dr. Michel Brienzo
Coorientadora: Professora Dra. Andrea Cressoni De Conti

N337p Ndumbo, Manuel
Processo integrado para produção de xilana, briquetes e açúcares fermentáveis / Manuel Ndumbo. -- Rio Claro, 2021
60 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências, Rio Claro
Orientador: Michel Brienzo
Coorientadora: Andrea Cressoni De Conti

1. Celulose. 2. Biomassa. 3. Resíduos lignocelulósicos. 4. Hidrólise Enzimática. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: PROCESSO INTEGRADO PARA PRODUÇÃO DE XILANA,
BRIQUETES E AÇÚCARES FERMENTÁVEIS

AUTOR: MANUEL NDUMBO

ORIENTADOR: MICHEL BRIENZO

COORIENTADORA: ANDREA CRESSONI DE CONTI

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIAS
BIOLÓGICAS (MICROBIOLOGIA APLICADA), área: Microbiologia Aplicada pela
Comissão Examinadora:

Prof. Dr. MICHEL BRIENZO (Participação Virtual) 
Laboratório de Caracterização de Biomassa / Instituto de Pesquisa em Bioenergia de Rio Claro
- UNESP

Prof. Dr. ADILSON ROBERTO GONÇALVES (Participação Virtual) IPBEN / 
Instituto de Pesquisa em Bioenergia

Prof. Dr. JOÃO LÚCIO DE BARROS (Participação Virtual) 
IFSP / Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo

Rio Claro, 04 de março de 2021

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus orientadores pela atenção, apoio, confiança e paciência comigo durante todas as etapas deste trabalho

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus, pelo dom da vida e ter chegado até ao Brasil frequentar o Mestrado.

Aos meus pais António Ndumbo e Laurinda Sapi, por me terem trazido á vida,

Às meninas Rosa Francisco, Joana Capombo, Escolástica e Lia pelo incentivo;

Aos meus orientadores, professores Doutores, Michel Brienzo e Andrea Cressoni De Conti por toda a dedicação, atenção, apoio, confiança e paciência comigo durante todas as etapas do mestrado;

Aos professores Doutores Bernardo Camundae José Afonso pelo apoio incondicional dado para minha vinda ao Brasil;

Ao Felipe Lage, por tudo que fez por mim durante o período dos experimentos no concernente a aquisição do material, pois sem ele não seria possível concluir os experimentos;

Aos colegas João Macedo, Beatriz e Thais pela ajuda prestada durante os experimentos e o curso de disciplinas;

A Universidade Estadual Paulista por ter aceitado celebrar o Protocolo de Cooperação com o Ministério de Ensino Superior e Inovação de Angola;

Ao Instituto Nacional de Gestão de Bolsas de Estudos-INAGBE-Angola, por me ter concedido esta oportunidade de realizar este sonho;

Ao Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Aplicada, por ter aceitado a minha candidatura;

Ao Instituto de Pesquisa em Bioenergia, pelocarinho e uso do Laboratório;

A Universidade Estadual Paulista em Primavera/Rosana pelo uso do Laboratório de Biojoule;

Ao Professor Dr. Fábio Minoru Yamaji, pelas análises realizadas em seu Laboratório

A todos, os meus profundos agradecimentos e que Deus continue vos abençoando.

Epígrafe

“A Educação é arma mais

Poderosa que você pode usar

“Para mudar o mundo”.

By: Nelson Mandela

RESUMO

A biomassa lignocelulósica constitui um enorme potencial na geração de energia e moléculas de valor agregado, além de direcionar seu uso e reduzir a disposição inadequada. Um processo integrado pode colaborar para um melhor aproveitamento deste material. O processo de extração de xilana tem como subprodutos a celulose e a lignina, a celulose é obtida no material pré-tratado (insolúvel), e uma hidrólise enzimática pode gerar açúcar fermentável (glicose). Através do processo de briquetagem é possível produzir um combustível com homogeneidade, maior densidade em resistência, de fácil manuseio e transporte. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi extrair xilana, e recuperar a lignina que é subproduto neste processo, e avaliar o uso do material pré-tratado na produção de glicose via hidrólise enzimática. Este projeto também avaliou frações anatômicas da cana-de-açúcar (bagaço, colmo, fração externa e bagaço com adição da lignina) na formação briquetes. Foram produzidos briquetes com aquecimento de 120°C e briquetes sem aquecimento. A extração da xilana e lignina apresentaram rendimento de 62,71% e 33,62%, respectivamente. O rendimento da hidrólise enzimática do material pré-tratado resultou em 71,10% de glicose. O colmo livre de epiderme e a fração externa apresentaram melhores resultados no que se refere aos teores de cinzas, voláteis e do carbono fixo. Para a expansão volumétrica os briquetes confeccionados com bagaço e bagaço com adição de lignina apresentam menor variação volumétrica e quanto à durabilidade observou-se que os briquetes formados de fração externa sem aquecimento mostraram durabilidade de 98%, para briquetes confeccionados com aquecimento a durabilidade de todos foi acima de 97%. Conclui-se que os resíduos do bagaço de cana-de-açúcar e a fração externa podem ser utilizados como matéria-prima para produção de briquetes, por apresentarem o baixo teor de cinzas e altos teores de voláteis e carbono fixo e também boa densidade energética entre todos os materiais analisados.

Palavras-chaves: Celulose, biomassa, resíduos lignocelulósicos, hidrólise enzimática

ABSTRACT

Lignocellulosic biomass constitutes an enormous potential in the generation of energy and added-value molecules, in addition to directing its use and reducing inappropriate disposal. An integrated process can collaborate for a better use of this material. The xylan extraction process has cellulose and lignin as by-products, cellulose is obtained from pre-treated (insoluble) material, and an enzymatic hydrolysis can generate fermentable sugar (glucose). Through the briquetting process it is possible to produce a homogeneous fuel, greater density in resistance, easy to handle and transport. In this context, the objective of this work was to extract xylan, and to recover the lignin that is a by-product in this process, and to evaluate the use of the pre-treated material in the production of glucose via enzymatic hydrolysis. This project also evaluated the anatomical fractions of sugarcane (bagasse, stem, external fraction and bagasse with the addition of lignin) in the formation of briquettes. Briquettes were heated with 120°C and briquettes without heating. The extraction of xylan and lignin showed a yield of 62.71% and 33.62%, respectively. The enzymatic hydrolysis yield of the pretreated material resulted in 71.10% glucose. The epidermis-free stem and the external fraction showed better results in terms of ash, volatile and fixed carbon contents. For the volumetric expansion, the briquettes made from bagasse and bagasse with the addition of lignin present less volumetric variation and as for durability, it was observed that the briquettes formed from external fraction without heating showed 98% durability, for briquettes made with heating the durability of everyone was over 97%. It is concluded that the residues of the sugarcane bagasse and the external fraction can be used as raw material for the production of briquettes, as they have a low ash content and high levels of volatiles and fixed carbon and also good energy density among all analyzed materials.

Keywords: Cellulose, biomass, lignocellulosic residues, enzymatic hydrolysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Divisão em frações da cana-de-açúcar.....	14
Figura 2: Corte transversal do talo de uma cana-de-açúcar.....	15
Figura 3: Bagaço de cana-de-açúcar proveniente da usina de etanol/açúcar mostrando fragmentos de fração externa/epiderme.....	16
Figura 4: Estrutura da celulose, parte central da cadeia molecular.....	17
Figura 5: Carboidratos que compõem as unidades de hemcelulose.....	18
Figura 6: Precursores primários das ligninas: álcool p-cumarílico (I), álcool coniferílico (II) e álcool sinapílico (III).....	19
Figura 7: Fluxograma que representa a metodologia Extração da hemicelulose.....	25
Figura 8: Lignina residual recuperada durante a produção da xilana.....	27
Figura 9: Briquetadeira de laboratório de marca Lipell, Modelo LB-32.....	29
Figura 10: Briquetes Produzidos no Laboratório de Densificação Energética Biojoule – Campus de Rosana.....	29
Figura 11: Mufla SPLABOR SP-1200DRP7/G.....	32
Figura 12: Tamboreador rola-rola KT3010.....	34
Figura 13: Fluxograma que representa a extração da xilana e da lignina em meioalcalino.....	35
Figura 14: Rendimento em glicose da hidrólise enzimática do bagaço pré-tratado com peróxido de hidrogênio.	38
Figura 15: Fluxograma de balanço de massa para a produção de xilana, lignina, glicose e briquetes (lignina como aditivo)	50
Figura 16: Fluxograma de Balanço de massa para produção de briquetes utilizando frações de cana-de-açúcar.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química do bagaço de cana-de-açúcar in natura e pré-tratado em meio alcalino (peróxido de hidrogênio 6 % H ₂ O ₂ m/v.	37
Tabela 2: Teores umidade das matérias analisados.....	40
Tabela 3: Valor do Teor de Matérias voláteis (TV)	40
Tabela 4: Poder Calorífico Superior (PCS) dos briquetes formados por biomassa de cana-de-açúcar e com adição de lignina.	42
Tabela 5: Densidade a Granel dos Resíduos.....	43
Tabela 6: Expansão volumétrica dos briquetes produzidos com aquecimento e sem aquecimento.....	44
Tabela 7: Durabilidade dos Briquetes Compactados com aquecimento.e sem aquecimento.....	46
Tabela 8: Densidade Aparente dos Briquetes produzidos com aquecimento.....	47
Tabela 9: Densidade aparente dos briquetes produzidos sem aquecimento.	49

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
1.1 JUSTIFICATIVA.....	11
1.2 Objetivos gerais.....	12
1.3 Objetivos específicos.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 A cana-de-açúcar.....	13
2.2 Composição química do bagaço.....	16
2.3 Celulose.....	17
2.4 Hemicelulose.....	18
2.5 Lignina	18
2.6 Extração da hemicelulose.....	20
2.7 Hidrólise enzimática.....	20
2.8 Briquetagem.....	21
2.9 Briquetes.....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1 Preparo do material para a produção de briquetes	24
3.2 Extração de xilana, recuperação de lignina e produção de material pré-tratado.....	24
3.3 Rendimento da extração da xilana.....	25
3.4 Caracterização química.....	26
3.5 Hidrólise enzimática.....	26
3.6 Produção de Briquetes.....	27
3.7. Expansão volumétrica dos briquetes.....	29
3.8 Densidade a granel.....	30
3.9 Densidades aparente.....	30
3.10 Densidades energética e aparente.....	30
3.11 Teores de umidade. do material.....	31
3.12 Análises químicas imediatas.....	31
3.12.1 Teores de Voláteis.....	31

3.12.2 Teor de cinzas.....	32
3.12.3 Carbono fixo.....	33
3.12.4 Ensaio de Durabilidade.....	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1 Extração da xilana e lignina	35
4.2 Caracterização química.....	36
4.3 Hidrólise enzimática.....	38
4.4 Análises dos materiais para a produção de briquetes.....	39
4.5 Análises químicas imediatas.....	40
4.6 Poder calorífico Superior (PCS).	42
4.7 Densidade a granel.....	43
4.8 Expansão volumétrica dos briquetes produzidos com aquecimento e sem aquecimento.....	44
4.9 Durabilidade.....	46
4.10 Densidades aparente.....	47
4.11 Balanço de massa.....	50
5. CONCLUSÕES.....	52
REFERÊNCIAS.....	53

1. INTRODUÇÃO

O planeta está ficando cada vez mais desértico devido à atividade predatória do homem no intuito de satisfazer suas necessidades por energia, dizimando variedades de espécies vegetais para a fabricação de carvão e aproveitamento de lenha, pois esta tem sido um potencial recurso mais utilizado para fins energéticos, em países subdesenvolvidos. Do ponto de vista energético a biomassa é definida como toda matéria orgânica de origem vegetal ou animal que pode ser empregada na geração de energia (COSTA, 2015). A biomassa orgânica é uma fonte de energia renovável e uma das primeiras fontes de energia da humanidade, onde muitas vezes é a única fonte acessível e barata para geração de energia (KPALO et al., 2020).

A biomassa oferece o potencial de reduzir as emissões de gases de efeito estufa de combustíveis fósseis podendo também garantir segurança energética e mitigar problemas ambientais.

A produção e utilização de biomassa são responsáveis pela geração de uma grande quantidade de resíduos, que na maioria das vezes é depositado inadequadamente no ambiente ocasionando impactos ambientais, perda de matéria-prima e energia (RAMOS e PAULA, 2011). A fim de minimizar impactos ambientais relacionado à grande geração e má destinação de resíduos sólidos urbanos e agroindustriais, deve ser levada em consideração a busca por novos meios de tratamento, disposição e o aproveitamento dos resíduos para agregar valor às cadeias produtivas.

A utilização dos resíduos florestais como fonte de energia é uma oportunidade para o uso racional dos recursos naturais, especialmente para ampliar a diversificação da matriz energética brasileira (OLIVEIRA et al., 2017; SETTE et al., 2018), que atualmente tem 46,3% de fontes renováveis, das quais 8% são de participação da biomassa florestal e cerca de 15% de partição do bagaço de cana-de-açúcar (EPE, 2019). Segundo a ANEEL, (2016), o país possui um total de 523 usinas de produção energética em operação, cuja fonte de geração é a biomassa, que totalizam 14.019.781 kW de potência registrada.

A matriz energética brasileira é uma das que possui os maiores contribuintes de fontes renováveis do mundo, considerando que é um grande produtor de derivados da cana-de-açúcar, carvão vegetal e lenha, e em termos de energia elétrica, sua matriz é composta principalmente por fontes hidráulicas, que é uma fonte pouco poluidora e que se renova. De acordo com dados fornecidos pela ANEEL (2020), o Estado de São Paulo Produziu do bagaço cana-de-açúcar cerca de 5.987,96 MW referente ao primeiro semestre do ano em análise. A maior parte do bagaço foi utilizada no aquecimento de caldeiras e geração de energia elétrica. Seu potencial energético em relação à produção de biocombustível tem sido

amplamente estudado, visando à transformação da sua forma primária em etanol de segunda geração.

Atualmente, as preocupações no mundo, com fontes de energia não renováveis, como petróleo e carvão, são notavelmente grandes. O estudo de alternativas para a produção de energia limpa, como o uso racional de biomassa é uma maneira de reduzir o uso de combustíveis fósseis e a emissão de gases de efeito estufa (SMITH et al., 2019). Segundo a Associação da Indústria de Cana-de-açúcar (UNICA, 2017), o Estado de São Paulo foi responsável por 56,1% da produção nacional de cana-de-açúcar durante 2016/2017, correspondendo a um volume total de 366 milhões de toneladas. Com cada tonelada processada, estima-se que 320 quilos de bagaço (umidade 50 %) de cana foram gerados (UNICA, 2017). O potencial de geração de energia a partir de bagaço de cana-de-açúcar é de ordem de 15% de toda demanda nacional, entretanto este patamar poderá aumentar até ao ano de 2021. As usinas sucroalcooleiras produziram 127 milhões de GJ em 2016, somente com aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar (EPE, 2017). A maior parte do bagaço foi utilizada no aquecimento de caldeiras e geração de energia elétrica. Essa energia gerada é considerada renovável, por ser produzida a partir do bagaço da cana, e limpa por ser gerada em caldeiras com baixa poluição atmosférica que contam com lavadores de gases (ANEEL, 2020).

A densificação energética consiste na compactação da matéria-prima, que ajuda a facilitar o manuseio, a estocagem e facilitar o transporte dessa matéria, pois a biomassa proveniente de resíduos apresenta baixa densidade, difícil manuseio, difícil estocagem e o transporte muitas vezes tornam-se inviável (EPE, 2013; COSAN, 2016).

Assim, com a densificação energética consegue-se obter uma maior densidade, medida em kg/m^3 e uma maior densidade energética, medida em kcal/m^3 , quando comparado com a matéria prima inicial.

Esse processo tecnológico é utilizado principalmente para materiais de baixa densidade, como resíduos agrícolas e agroindustriais como é o caso da serragem e cavacos de madeira, casca de arroz e bagaço de cana, pois economicamente o transporte desse material a longas distâncias e seu armazenamento sem a densificação fica inviável (BRAND, 2010; MAZIERO et al., 2017). Os dois tipos mais comuns de densificação energética são os peletes e briquetes. Os peletes possuem uma alta densidade e são formados pelo processo de extrusão, tendo vários tamanhos. Os briquetes diferem do pelete pelo tamanho mantendo o formato cilíndrico também, mas com diâmetro de 25 mm (2 in) ou maior, sendo formado quando a biomassa é pressionada por um pistão sob alta pressão (PRETO et al., 2011). Para que seja feita uma boa densificação energética é necessário fazer a caracterização do material, no caso a biomassa que

será utilizada. Essa caracterização da biomassa baseia-se principalmente nas seguintes análises: composição química elementar, composição química imediata, poder calorífico, resistência mecânica através do teste de durabilidade. O uso da biomassa como fonte de energia corresponde a uma alternativa de grande importância para o planejamento estratégico do crescimento econômico de diversos países.

1.1 JUSTIFICATIVA

O interesse pelo processo de briquetagem no Brasil, historicamente esteve voltado para o aproveitamento de finos de carvão vegetal. Paula, (2010), sublinha a importância de novos estudos nesta área, sendo que o país possui pouca tradição industrial na produção de combustível sólido como, por exemplo, de briquetes. Segundo os estudos realizados anteriormente por (Areias et al., 2020), revelam que o Brasil possui apenas 40 microempresas para a produção de briquetes das quais 7 no Estado de São Paulo, produzindo cerca de 7.430 toneladas/mês deste produto o que é ainda insignificante. O aumento destas empresas no país pode agregar valor aos resíduos agrícolas que, geralmente, são subutilizados criando empregos para trabalhadores rurais, colaborando para a mitigação de problemas ambientais advindos em locais indevidos e sem tratamento adequado e, ainda, possibilitar o uso mais eficaz de suas potencialidades energéticas.

Os briquetes em substituição à lenha possuem aplicações em diversos setores que necessitam de combustível para produção, essas indústrias podem ser fundições, como combustível de caldeiras, em fornos comerciais e industriais, como em padarias, hotéis, pizzarias, evitando desmatamento de diversas espécies vegetais, que seria agravante para o ambiente (DIAS et al.,2012; OSHIRO,2016).

Um processo integrado pode colaborar para um aproveitamento da biomassa para produtos de valor agregado e energia. O processo de extração de xilana tem como subprodutos a celulose e a lignina. A celulose é obtida no material pré-tratado (insolúvel), e uma hidrólise enzimática pode gerar açúcar fermentável (glicose). A lignina permanece em solução mesmo após a precipitação da xilana, sendo assim descartada como efluente. Esta lignina pode ser precipitada e recuperada. Deste modo, este projeto tem como objetivo gerar três produtos de interesse industrial: xilana, briquete e glicose.

A lignina residual do processo de extração de xilana foi empregada na produção de briquete em combinação com o bagaço (Gouvêa et al.,2017), os autores avaliaram o comportamento da adição da lignina em briquetes confeccionados com resíduos industriais e concluíram que a lignina apresentou vantagens como aglutinante na produção de briquetes e pode ser

adicionada aos briquetes para aumento da resistência quando se pretende trabalhar com materiais lignocelulósicos em temperaturas de compactação abaixo dos níveis ideais para plasticização, além de contribuir como incremento em poder calorífico. Desta forma, ocorrerá um aproveitamento integral da biomassa lignocelulósica, empregando os resíduos do processo de extração de xilana. A formação de briquetes foi avaliada também com frações anatômicas da cana-de-açúcar (bagaço, colmo livre de epiderme e fração externa). A ênfase deste trabalho reside na disponibilidade contínua de matéria-prima, e na criação de uma cadeia de valor viável, incluindo os beneficiários finais dos briquetes.

1.2 Objetivo geral

Este estudo teve como objetivos avaliar a biomassa de cana-de-açúcar na produção de briquetes adicionando a lignina recuperada da extração de xilana e produzir açúcares fermentáveis utilizando o material pré-tratado. Foi avaliado também o emprego de frações da biomassa de cana-de-açúcar na confecção de briquetes.

1.3 Objetivos Específicos:

Extrair xilana de bagaço de cana-de-açúcar em meio alcalino com peróxido de hidrogênio e recuperar a lignina solubilizada no processo;

Avaliar o uso do material pré-tratado da extração de xilana, na produção de glicose via hidrólise enzimática;

Avaliar o uso do bagaço de cana-de-açúcar em combinação com lignina na formação de briquetes;

Avaliar as frações anatômicas da cana-de-açúcar, colmo livre de epiderme e da fração externa na formação de briquetes;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

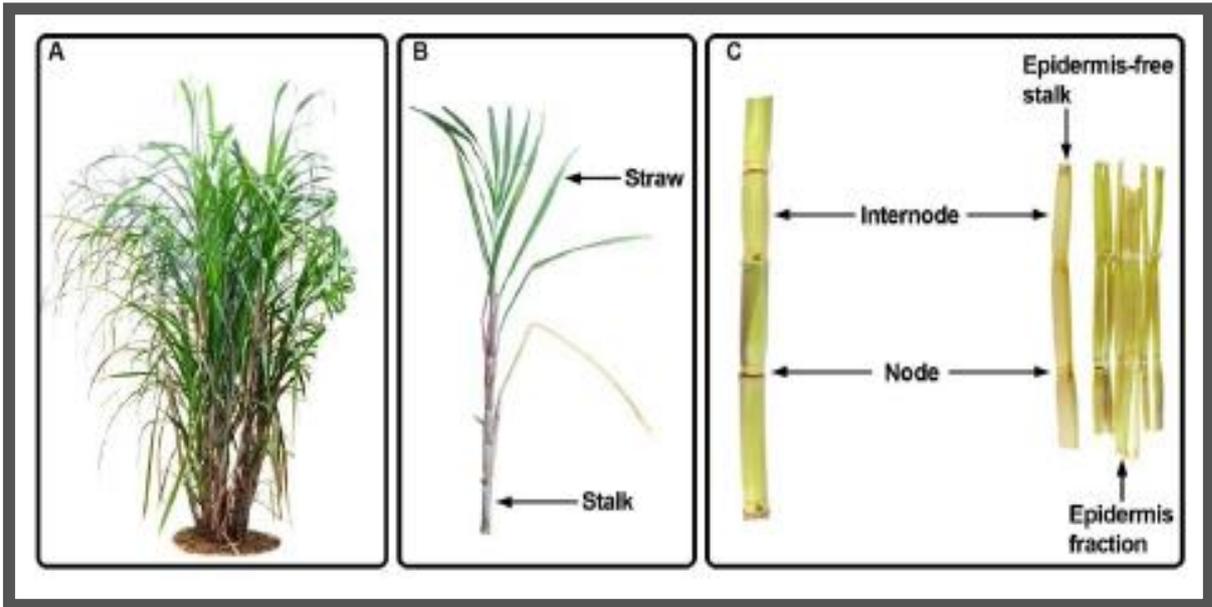
2.1 A cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma gramínea pertencente à família Poaceae e ao gênero *Saccharum*, tipicamente cultivada nas regiões tropicais e subtropicais. Ao nível mundial ela é cultivada principalmente no Brasil. As variedades da cana explorada atualmente são híbridas de várias espécies de forma que sua anatomia e morfologia são capazes de promover a habilidade de acumular alto teor de açúcares aliadas a resistência mecânica e ao ataque de doenças (MOORE; BOTHA, 2014).

Assim como outras gramíneas da mesma família, sua estrutura é dividida em duas regiões: a aérea que compreende o colmo, as folhas e a inflorescência e a subterrânea que é formada por sistema radicular. O colmo é a seção onde se encontra o tecido responsável pela estocagem de sacarose, assim como o tecido responsável pelo crescimento da planta (MOORE; BOTHA, 2014).

Anatomicamente o colmo é formado por tecidos que executam diferentes funções na planta. A epiderme é o tecido mais externo, formado por uma camada de células que recobre e protege o colmo. Nele alternam células alongadas e células curtas, ambas compostas por uma membrana cuticular e ceras (SANT'ANNA et al., 2013; SANDHU et al., 2016). O córtex (região externa) é um tecido composto por várias camadas concêntricas de células esclerenquimáticas, estas células são observadas como fibras alongadas e caracterizam-se pela parede espessa, altamente lignificada, o que provê a planta força mecânica e resistência física a torção e compressão (SANDHU et al., 2016). A planta da cana-de-açúcar está representada na Figura 1.

Figura 1: Divisão em frações da cana-de-açúcar.

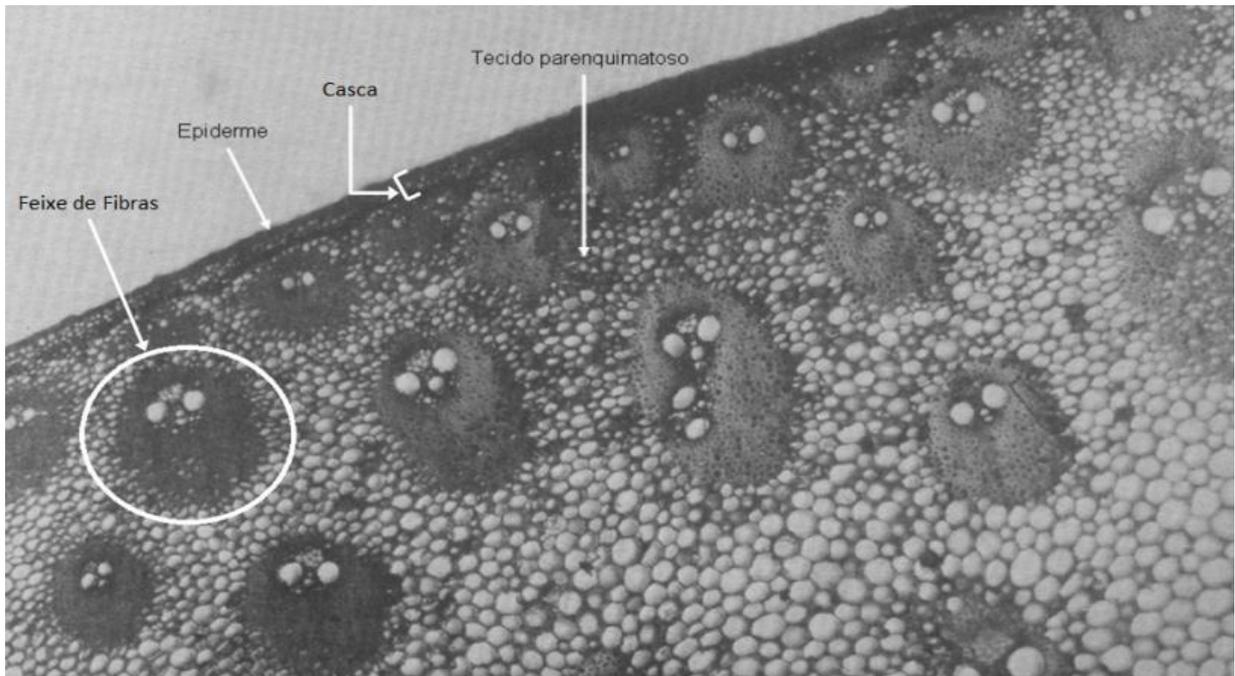


A: planta inteira. B: Stalk corresponde ao caule e Straw corresponde a folha. C: Internode corresponde ao entrenó, node corresponde ao nó, epidermis-freestalk corresponde a porção do caule livre de epiderme e epidermisfraction corresponde a fração externa (contendo epiderme).

Fonte: Sant'Anna et al. (2014).

O tecido vascular é formado por células do xilema e floema com cada fixem volta por camadas de fibras esclerenquimáticas (MOORE; BOTHA, 2014; SANT'ANNA et al., 2013). O xilema tecido responsável pela condução de água e sais minerais é constituído por células diferenciadas, ostraqueídes (fibras curtas) e os elementos de vaso cuja parede lignificada permite que este tecido também atue na sustentação mecânica da planta. Já o floema é constituído de células crivadas (tipo peneira), cuja função é transporte de seiva elaborada. O tecido parenquimático é responsável pela reserva energética da planta onde se encontra o caldo rico em sacarose. As células do parênquima apresentam parede celular delgada e está presente em maior concentração na porção central do colmo (MOORE; BOTHA, 2014). A Figura 2 representa o corte transversal do talo de uma cana-de-açúcar.

Figura 2: Corte transversal do talo de umacana-de-açúcar



Fonte: Novo,2012.

O bagaço de cana-de-açúcar é o material lignocelulósicofibroso obtido, após a moagem do colmo nas usinas de primeira geração para a extração do caldo. Fisicamente apresenta em fragmentos heterogêneos de diversas dimensões, cuja constituição é de 46% a 52% de umidade, 43% a 52% de estruturas fibrilares e 2% a 6% dos extrativos (sólidos solúveis) e componentes inorgânicos (sólidos insolúveis). Os fragmentos menores aparecem em pequena proporção, enquanto os fragmentos maiores aparecem em maior proporção e são visualmente menos danificados pelo processo de extração da sacarose (ALVES et al., 2020). A Figura 3 mostra o bagaço proveniente da usina, destacando que os fragmentos maiores estão sempre associados à fração externa/epiderme, e os menores provavelmente são originados do entrenó.

Figura 3: Bagaço de cana-de-açúcar proveniente de usina de etanol/açúcar mostrando fragmentos de fração externa/epiderme.



Fonte: Sant'Anna et al., 2014).

2.2 Composição Química do bagaço

A composição química do bagaço pode variar de acordo com o local do cultivo, a época de colheita, a composição do solo, a variedade assim como o período de maturação da planta. Entretanto, os diferentes estudos de caracterização e aplicação deste material permitem inferir uma faixa de representação de cada componente (MOORE; BOTHA, 2014). A celulose é o componente majoritário da parede celular, constitui de 40% a 50% da massa seca do bagaço enquanto as hemiceluloses representam de 24% a 32%. Já a lignina corresponde de 21% a 27% e os cerca de 2% a 8% restantes são representados pelas componentes de baixa massa molar (SANTUCCI et al., 2015; SLUITER et al., 2016).

O conceito geral do ponto de vista energético abordado pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2005) é que biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica, de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizado para produção de energia. Qualquer matéria orgânica que possa ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica é classificada como biomassa. Este material deriva da reação entre gás carbônico

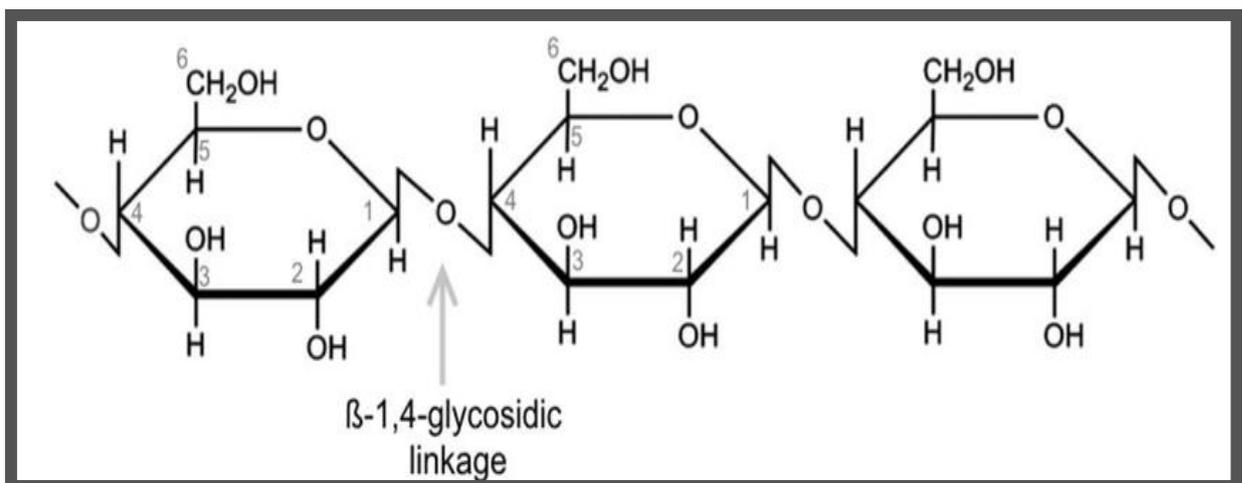
(CO₂ no ar), água (H₂O) e luz solar, ou seja, pelo processo de fotossíntese, que armazena fração de energia solar nas ligações químicas de seus componentes.

2.3 Celulose

A celulose, principal componente da parede celular da fibra, é um polissacarídeo linear, é a base estrutural das células das plantas, sendo a mais importante substância natural produzida por organismos vivos, com o teor variando em função da origem da planta (FENGEL E WEGENER, 1989). A celulose é constituída por um único tipo de açúcar, ou seja, unidades de glicose unidas por ligações β -(1-4). A celulose está localizada nas paredes celulares, sendo que uma parte se apresenta na forma amorfa e a maior parte, na forma cristalina. Sua fórmula molecular genérica é (C₆H₁₀O₅)_n, onde n representa o número de moléculas de glicose que compõem a cadeia e pode assumir um valor de até 15.000 unidades, de forma geral, a quantidade de celulose nas biomassas em geral varia de 40 a 50%, em base seca (FENGEL; WEGENER, 1989; SANTOS et al., 2012).

A celulose tem uma grande importância na indústria já que pelo processo de hidrólise enzimática e fermentação pode se obter etanol de segunda geração e desta forma agregar valor a resíduos. Na indústria a celulose é aproveitada como matéria prima para a fabricação de polpa e papel, suas moléculas são completamente lineares e apresentam uma grande tendência de formarem pontes de hidrogênio intra e intermoleculares (SJÖSTRÖM, 1993). A Figura 4, que abaixo se observa, representa a estrutura da celulose.

Figura 4: Estrutura da celulose, parte central da cadeia molecular

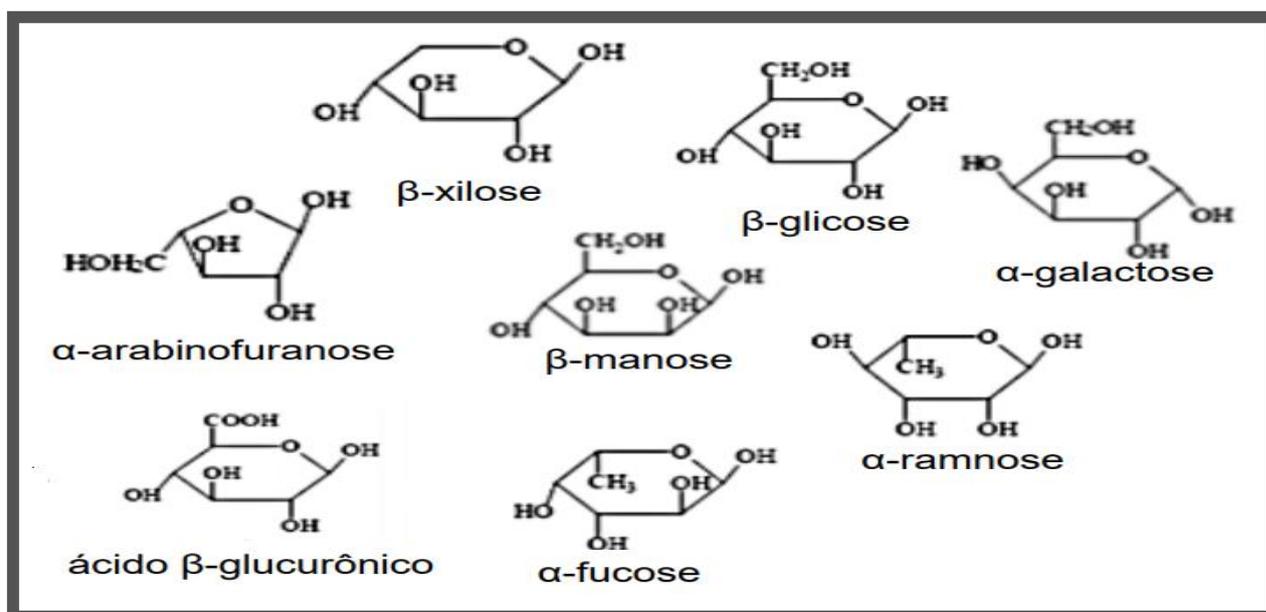


Fonte: Fenglee Wegener, 1989.

2.4 Hemicelulose

Ao contrário da celulose, as hemiceluloses não são cristalinas, possuem cadeias mais curtas e são ramificadas. A quantidade e os tipos de ramificação (grupos funcionais) variam dependendo da fonte da matéria-prima. As hemiceluloses são heteropolissacarídeos constituídos por monossacarídeos, como pentose (D-arabinose e D-xilose), hexoses (D-galactose, D-manose e D-glicose), açúcares acetilados e ácidos urônicos (Figura 5). Os vários tipos podem variar amplamente em diferentes plantas e às vezes são usados para classificar a ordem da planta (NAIDU, 2018). As hemiceluloses são amorfas e menos resistentes ao ataque de agentes químicos, sendo esta solúvel em álcalis (BALAT, 2011). A xilana é um dos polissacarídeos mais encontrados na natureza, ou seja, é o principal constituinte da hemicelulose presente no bagaço de cana-de-açúcar (COLLINS, GERDAY, FELLER, 2005).

Figura 5. Carboidratos que compõem as unidades de hemicelulose



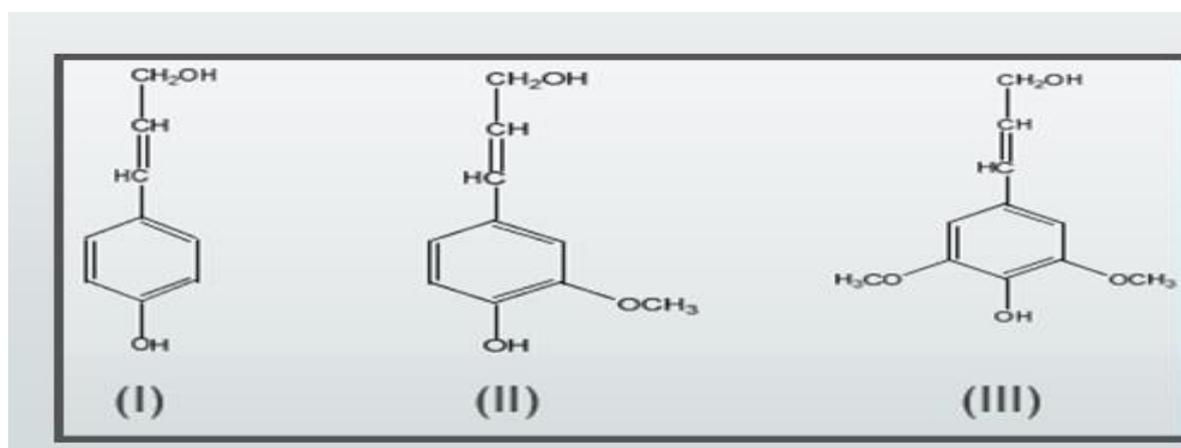
FONTE: Rodrigues e Camargo, 2008.

2.5 Lignina

A lignina (Figura 6) é um constituinte da parede celular dos vegetais e possui composição química similar nos diversos tipos de plantas, apresentando diferença estrutural. É formado por compostos aromáticos, o que torna a extração sem degradação muito difícil. As ligninas das gramíneas como a cana-de-açúcar possuem menor grau de polimerização e diferente

reatividade em relação à lignina das madeiras (HERNANDEZ, 2007), sua quantidade nas biomassas em geral varia de 10% a 40%, na base seca (SANTOS et al., 2012). São encontradas grandes concentrações nas cascas de madeiras, frutos secos e palhas. Já a menor concentração está presente no talo de herbáceas e nos colmos de gramíneas. Grande parte dela já é utilizada pela própria indústria de papel e outra também como bicomcombustível para caldeiras.

Figura 6: Precursores primários das ligninas: álcool p-cumarílico (I), álcool coniferílico (II) e álcool sinapílico (III).



Fonte: Fengel e Wegener, 1989.

É importante ressaltar que, diferente da fonte de energia de origem fóssil, a lignina é considerada um combustível ou fonte de energia renovável, gerando um alto valor agregado, uma componente de fundamental importância para os materiais energéticos, pois permanece degradante pelo calor mesmo quando a celulose e a hemicelulose forem completamente degradados (PADILLA et al., 2019). A gama de trabalhos com a utilização da lignina como matéria-prima é bastante ampla e a tendência é aumentar, devido à disponibilidade da biomassa gerada nas usinas e a necessidade do aproveitamento desse material (QUINELATO, 2016).

Diante das diversas possibilidades de uso e do alto valor agregado de seus produtos, a lignina está sendo hoje vista como um grande substituto do petróleo (não só para o setor de combustíveis como também seus derivados, como o plástico) e, algumas empresas do setor de madeira e papel já passaram a considerar a produção da lignina em alta escala para atender a uma demanda industrial. Ernesto (2009) estudou o poder calorífico das variedades de cana também no noroeste paulista e evidenciou que as ligninas presentes nos bagaços são as

responsáveis pelo maior potencial energético gerado durante a queima nas caldeiras das usinas. Porém, devido à função estrutural e energética da lignina, outros usos vêm sendo pesquisados para que possa haver maior agregação de valor a essa matriz.

2.6 Extração da hemicelulose

A extração alcalina desestrutura a parede celular vegetal, rompendo os componentes das macromoléculas, fazendo com que a xilana e a lignina sejam solubilizadas. A reação utiliza normalmente uma solução forte de NaOH, KOH, e também agentes oxidantes, como H₂O₂ em meio alcalino. A eficácia da solubilização da xilana depende do teor de lignina na biomassa. A ação alcalina é atribuída a uma saponificação da ligação éster, separando a hemicelulose da lignina e liberando ácido urônico e ácido acético. O pré-tratamento pode ser feito através de vários procedimentos como o tratamento alcalino (hidrólise alcalina), hidrólise ácida, branqueamento, moagem, descristalização ou a derivatização (MONDAL, 2017; BRIENZO et al., 2009). A metodologia do pré-tratamento depende da biomassa celulósica e o objetivo do processo. Esta etapa pode ter como objetivo a remoção de hemicelulose, lignina, cera e óleos (MONDAL, 2017). O resultado é uma diminuição na cristalinidade da celulose e a quebra da lignina que é solúvel nessas condições (WEIL et al., 1994; BALAT et al., 2008). Em comparação com os métodos de pré-tratamento ácido, os métodos alcalinos têm a vantagem de remover a lignina sem degradar os outros componentes, geralmente devido a condições mais brandas do processo, que podem ser realizadas mesmo à temperatura ambiente (BALAT et al., 2008).

2.7 Hidrólise Enzimática

O pré-tratamento é uma ferramenta importante para processos práticos de conversão de celulose e é necessário para modificar a estrutura da biomassa celulósica para tornar a celulose mais acessível às enzimas que convertem os polímeros de carboidratos em açúcares fermentáveis (RAJASEENIVASAN et al., 2016). A celulose é o polímero natural mais abundante na terra, e a sua hidrólise em monômeros de açúcar é uma etapa crítica necessária para produzir bioetanol ou produtos de base biológica (KUMAR et al., 2016). A hidrólise enzimática oferece muitas vantagens sobre a hidrólise ácida e esforços significativos estão sendo feitos para melhorar a compreensão e eficiência do processo. Projetar sinteticamente a mistura de enzimas é uma abordagem para melhorar a eficiência da hidrólise, o que pode reduzir o custo de enzimas por unidade de etanol.

A opção pela hidrólise enzimática ultimamente tem sido mais adotada que a hidrólise com ácidos concentrados ou diluídos (ZHU et al., 2009), isso porque a hidrólise ácida apresenta alguns problemas como a corrosão causada pelo ácido concentrado, necessidade de equipamentos altamente resistentes, necessidade de correção do pH para a etapa de fermentação e produção de inibidores da fermentação (PEREIRA, 2013). Além disso, a hidrólise enzimática pode ser conduzida em condições amenas, apresenta menores custos com equipamentos e geralmente possui maiores conversões que a hidrólise ácida (BALAT et al., 2008). Na hidrólise enzimática a reação é catalisada por um grupo de enzimas, chamadas celulases, que agem em sinergismo para quebrar as cadeias de celulose. A reação apresenta elevados rendimentos e é conduzida em condições mais brandas se comparada ao processo de hidrólise ácida além de não apresentar problemas de corrosão. A principal desvantagem dessa técnica é o elevado custo das enzimas e o longo tempo.

A hidrólise enzimática da celulose requer pelo menos três classes de enzimas celulolíticas: 1) endo-1,4- β -D-glucanases (EG) que atacam preferencialmente as ligações internas da estrutura, produzindo oligossacarídeos de vários comprimentos, o que aumenta a quantidade de extremidades da cadeia e reduz a viscosidade do meio; 2) exo-1,4- β -D-glucanases ou celobiohidrolases (CBH) que clivam os segmentos pelas extremidades reductoras e não reductoras das cadeias, liberando celobiose como produto principal e 3) β -glicosidase responsáveis por hidrolisar a celobiose em glicose (MONTE et al., 2011). Normalmente, a reação é caracterizada por uma alta taxa de hidrólise no início do processo devido à degradação da celulose que se encontra mais acessível às enzimas. Após algumas horas de reação, à medida que o acesso à celulose se torna mais difícil, a taxa de reação cai rapidamente até atingir um patamar onde toda biomassa acessível às enzimas foi consumida (BALAT et al., 2008).

2.8 Briquetagem

A densificação do resíduo de bagaço através do processo de briquetagem consiste na compactação a elevadas pressões, elevando assim a temperatura do processo da ordem de 120°C, que em seguida provocará a plastificação da lignina, substância que atua como elemento aglomerante das partículas de bagaço justificando a não utilização de produtos aglomerantes (resinas, ceras, etc.).

A compactação de bagaço de cana-de-açúcar gera um produto (briquete) diretamente competitivo com lenha e carvão vegetal, podendo, ser um ótimo substituto da lenha e do

carvão vegetal. A compactação é uma alternativa, não somente para aproveitar resíduos, como para facilitar o transporte destes para aplicações em lugares distantes da fonte.

Moro, (1987) definiu sete etapas para o processo de briquetagem, sendo elas:

- ✓ Escolha do material: esta etapa refere-se ao tipo de matéria prima que se deseja utilizar, do tipo de briquete que se pretende produzir e das características do material a ser utilizado (tamanho de partículas, densidade e umidade);
- ✓ Secagem: tem por finalidade retirar a umidade dos resíduos, a fim de deixar o material com a umidade necessária para a realização do processo;
- ✓ Moagem dos resíduos: tem por objetivo triturar os resíduos, formando partículas menores. Desse modo facilitando o processo e a ação de aglutinantes se estes forem necessários;
- ✓ Peneiramento: promove a separação das partículas geradas na moagem em granulometrias diferentes, tendo por finalidade uma seleção das partículas a serem utilizadas, e eliminação das indesejadas no processo;
- ✓ Mistura com aglutinante: o aglutinante é responsável pela aderência dos resíduos. Durante esta etapa deve-se levar em consideração a escolha do tipo e da qualidade do aglutinante, pois estas estão diretamente relacionadas ao custo do processo. Esta etapa nem sempre ocorre, pois, alguns resíduos são capazes de se aglutinar apenas com a plastificação da lignina em ambiente de alta pressão e temperatura;
- ✓ Prensagem: a prensagem proporciona resistência aos briquetes. É realizada por meio da ação de prensas que aplicam altas pressões e temperaturas a massa de resíduos e ao ligante. Esta etapa define a forma final do briquete, de acordo com o molde utilizado;
- ✓ Estocagem e embalagem: os briquetes devem ser armazenados em silos de estocagem a fim de manter um estoque intermediário entre a produção e a distribuição. Posteriormente são embalados para o consumo.

Ginâni, (2013) reporta que para secagem do material devem-se levar em consideração alguns parâmetros tais como, densidade, granulometria, umidade.

Costa e Moraes (2011) reportam que as principais características do briquete, segundo dados da Lippel, são: Poder Calorífico Superior, Densidade Aparente de 1,0 a 1,5t/m³; Densidade a Granel de 600 a 900 kg/m³; Materiais Voláteis 81%; Cinzas 1,2% e; Carbono fixo 18,8%. Ginâni, (2013) reporta questão inúmeras as variáveis que podem afetar a compactação dos resíduos. Nesse sentido, têm-se as propriedades do próprio resíduo, tais como tamanho, umidade e a densidade; bem como as variáveis do processo pelo qual esse material é submetido, especialmente, pressão e temperatura.

O teor de umidade de um material a ser compactada afeta diretamente na transferência de calor interno durante o processo de compactação. Esta é uma variável fundamental na qualidade, para que não haja fraturas nos briquetes. O nível de tolerância do teor de umidade em um briquete é entre 7 e 12% dependendo da natureza do material (CASTRO et al., 2019). Acima destes níveis, a eficiência térmica é afetada negativamente assim como a taxa de queima, pois mais energia será usada para eliminar a umidade

2.9 BRIQUETES

Este combustível ecológico resulta da compactação de materiais lignocelulósicos, e é utilizado na geração de energia na forma de energia térmica (calor) ou eletricidade (ROCHA, 2014). O processo de compactação é recomendado, pois aumenta a densidade, minimiza a grande variedade de formas e granulométrica dos resíduos lignocelulósicos, corrigindo os problemas inerentes aos resíduos antes de serem submetidos ao processo de briquetagem, como a baixa densidade, heterogeneidade, entre outros (FERNANDEZ et al., 2016). As características e qualidade dos briquetes podem ser influenciadas por variáveis relacionadas à matéria-prima (granulométrica, composição da biomassa e teor de umidade,) e para o processo de produção (pressão e temperatura) (NAKASHIMA et al., 2017).

Os briquetes podem ser produzidos a partir de qualquer resíduo vegetal, como serragem, restos de serraria, palha, bagaço de cana-de-açúcar, folhas, cascas e troncos das podas de árvores nas cidades, dentre outros. Esse material tem como intuito substituir a lenha em muitas aplicações, no âmbito residencial, indústrias e estabelecimentos comerciais como padarias, pizzarias, fábricas de alimentos, indústrias químicas e outros segmentos. Os briquetes podem ser usados também em processos de gaseificação, gerando gás de síntese e produzindo energia elétrica ao passar por um motor mecânico. É desejável que o briquete apresente um alto poder calorífico, densidade elevada, baixo teor de cinzas, tenha uma boa resistência mecânica e estabilidade dimensional (NAKASHIMA et al., 2017).

Na atualidade o homem busca alternativas para encontrar energia mais econômica e limpa, devido ao custo elevado de outras fontes de energia. Tendo em vista que o briquete é um produto limpo, padronizado, de fácil armazenamento e baixa oscilação de oferta, esse produto vem apresentar um grande potencial de mercado. Dentre as vantagens da utilização de briquetes, destacam-se: redução do desmatamento, em função da substituição da madeira geralmente empregada; produção de energia mais barata; redução do impacto ambiental causado pela grande quantidade de resíduos e sua destinação, e permite a reutilização de sobras de materiais.

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo do material para a produção de briquetes.

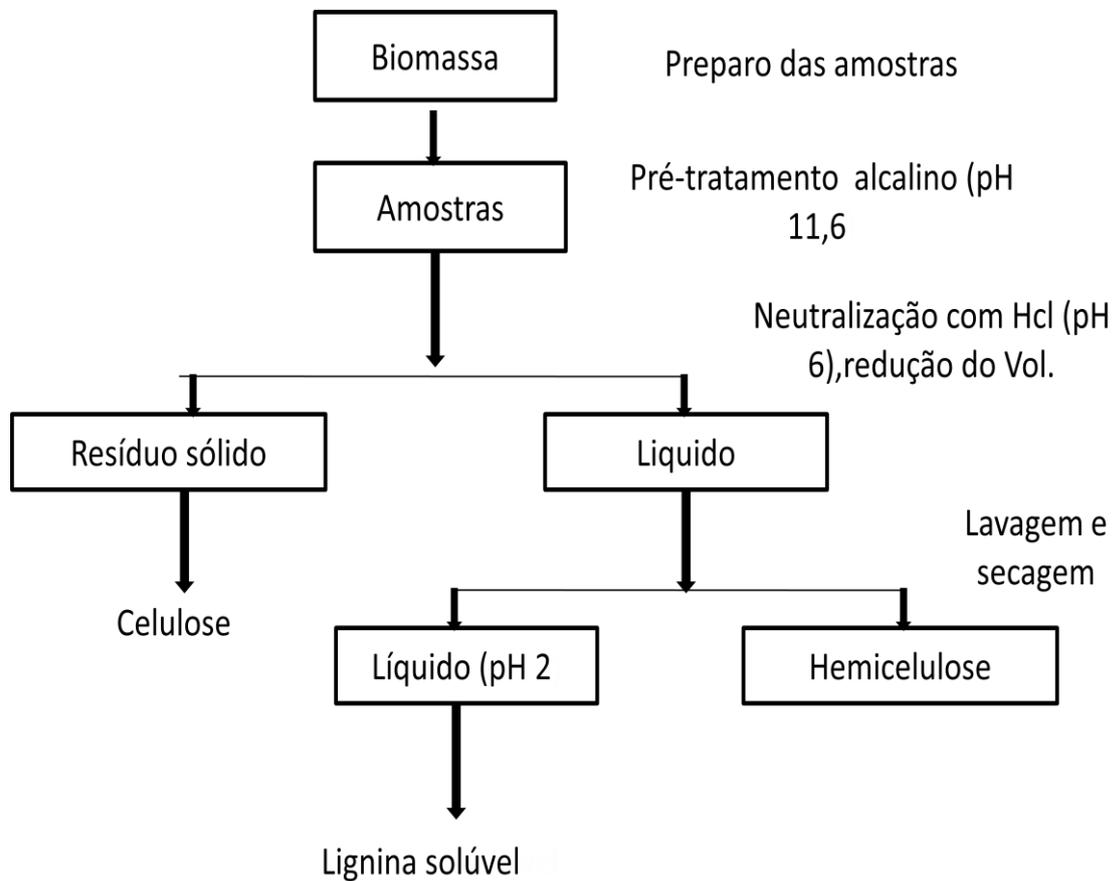
As frações anatômicas da cana-de-açúcar (colmo e fração externa), foram separadas em cerca de 2 a 3 mm da extremidade contendo a epiderme e colmo livre de epiderme como reportado na literatura (BRIENZO et al., 2014; SIQUEIRA et al., 2011). As frações foram prensadas para remoção da sacarose, lavadas com água destilada e seca em estufa a 50°C. O bagaço foi fornecido pela usina São João, de Araras-SP. As amostras (Fração externa, colmo e bagaço) foram moídas em moinho de facas e selecionadas em peneira de 20 mesh, utilizou-se essa peneira para a redução da granulometria, pois estudos anteriores realizados por COSTA et al., (2015) indicam que quanto menor o tamanho das partículas, melhor será a compactação.

3.2 Extração de xilana, recuperação de lignina e produção de material pré-tratado.

A extração da hemicelulose foi realizada em triplicatas de 10 g (massa seca) do bagaço de cana-de-açúcar moído (20 mesh) proveniente da indústria/usina. A reação para extração da hemicelulose foi feita com peróxido de hidrogênio em concentração de 6% (m/v), adicionando-se solução 5 mol/L de hidróxido de sódio, até atingir pH de 11,6 (Figura 7). A solução foi avolumada até 200 mL com água deionizada e agitada em aparelho shaker em cerca de 80 rpm, a 25°C, por 4 horas. Após esse período, as amostras foram filtradas para separar o material sólido (pré-tratado) da fração líquida. A fração líquida foi neutralizada com ácido clorídrico 5 mol/L, até pH 5~6. Depois de neutralizadas, as amostras foram colocadas em estufa a 50°C para concentração e redução de volume para cerca de 1/3. Ao chegar a cerca de 50 mL de volume, as amostras foram precipitadas com etanol 92,8%. Após precipitação e decantação do material, a fração líquida foi separada do material precipitado (hemicelulose), e uma nova lavagem com etanol 70% foi realizada. Esse procedimento foi realizado por três vezes, a fim de evitar a formação de sais nas amostras. Após as lavagens, as amostras foram secas em estufa a 60°C. O material extraído (hemicelulose) foi pesado, e armazenado em frascos plásticos para posteriores análises. O sobrenadante da precipitação da hemicelulose foi utilizado para precipitação da lignina, com ajuste do pH até 2. O material precipitado foi separado e seco em estufa a 60°C, e armazenado em frascos plásticos. O material sólido pré-tratado, rico em celulose, foi lavado várias vezes com água destilada até atingir pH de 6, e foi colocado na estufa a 60°C para a secagem, foi pesado e armazenado em sacos

plásticos conforme se observa na (Figura 7) representa a metodologia da extração da xilana e da lignina em meio alcalino.

Figura 7: Fluxograma que representa a metodologia de extração da xilana, lignina e obtenção do material pré-tratado.



Fonte: Autor

3.3 Rendimento da extração

O rendimento de extração de xilana foi determinado pela relação entre a quantidade de hemicelulose extraída em massa (gramas) pela quantidade de material utilizado conforme a equação (1).

$$\text{Rendimento da extração} = \frac{Mh \cdot 100}{Mbag} \quad (1)$$

Onde:

Mh = massa extraída em (g)

Mbag = massa inicial de bagaço em (g)

3.4 Caracterizações químicas

O bagaço in natura e pré-tratado foram caracterizados quanto a sua composição química, foram pesados em triplicata 1,5g de bagaço de cana-de-açúcar in natura e da celulose, colocados em envelopes de papel filtro. Os envelopes foram colados no extrator soxhlet onde foram lavados com etanol durante 8 horas e com água em igual período de tempo. Após esse processo as amostras foram colocadas em estufa para a secagem numa temperatura de 60 °C.

Cerca de 0,3g da amostra (bagaço livre de extrativos ou pré-tratados) foram colocadas em frasco de vidro tipo Scotch, adicionando 3mL de H₂SO₄ 72% (m/m). A reação ocorreu a 45°C em banho termostatizado por 7 minutos, sendo interrompida com adição de 84mL de água destilada. Essa mistura foi autoclavada a 121°C por 30 minutos (GOUVEIA et al., 2009).

O conteúdo foi filtrado em filtro de placa porosa nº4, previamente tarado. O resíduo sólido foi lavado com água destilada, seco em estufa a 105°C até massa constante para a determinação da lignina insolúvel. A fração solúvel foi usada para determinar os teores de açúcares por cromatografia líquida. O teor de lignina solúvel em ácido foi determinado por medida de absorbância em 215nm. Para o cálculo da concentração de lignina solúvel foi utilizada uma absorvidade de 105L/g. cm nesse comprimento de onda (GOUVEIA et al., 2009).

As concentrações de glicose, xilose, arabinose e ácido acético foram determinados por HPLC, utilizando uma coluna Bio-RadAminexHPX-87H (300 x 7.8 mm) mantida a 45 °C, detector de índice de refração WATERS 2414, fase móvel de H₂SO₄ 0,005 mol/L, fluxo de 0,6 mL/min, volume de amostra injetada de 20 µL. As amostras foram previamente filtradas em filtro de seringa 0,22 µm.

3.5 Hidrólise enzimática

Para a realização deste processo foram pesadas 0.1 g de amostras de material pré-tratado e colocadas em tubos de ensaio. Foi preparada uma solução tampão com a enzima CellicCTec-2 (Novozymes) com 15 FPU/g de material. Seguidamente em cada amostra foram adicionados 5 mL desta solução, as mesmas foram ainda colocadas no aparelho Shaker(SL-222), sob agitação de 150 rpm, e em temperatura de 50°C. Os tubos foram retirados em intervalos de tempo diferentes de 2, 4, 6, 8, 18 e 24 horas. Depois do período de reação as amostras foram colocadas em banho fervendo por 5 min, centrifugada a 10.000 rpm e a fração sobrenadante utilizada para quantificação da glicose por DNS.

3.6 Produção de briquetes

Os ensaios de formação de briquetes foram realizados no Laboratório de Densificação Energética BioJoule da UNESP - Campus de Rosana em Primavera/Rosana. A produção de briquetes foi feita com os seguintes materiais: Bagaço, fração externa, colmo livre de epiderme, e bagaço com adição de lignina (lignina extraída durante o processo de extração de xilana).

Para cada resíduo, foram produzidos 6 briquetes com aquecimento de 120°C e 6 briquetes sem aplicação de aquecimento totalizando 48 briquetes. Para a produção de briquetes com aglutinante (lignina que se observa na Figura 8), foram adicionados 2% de lignina, ou seja, em 49 g de bagaço foi adicionado 1 g de lignina, pois as ligninas presentes nos bagaços são as responsáveis pelo maior potencial energético gerado durante a queima nas caldeiras das usinas.

Figura 8: Lignina residual recuperada durante a produção daxilana.



Fonte: Autor

A compactação do material foi realizada na briquetadeira laboratorial, marca Lippel modelo LB-32 do Laboratório de Densificação Energética Biojoule - UNESP campus de Rosana, com aquecimento de 120°C, pressão de 100 bares, tempo de compactação de 5 minutos, resfriamento de 12 minutos. A necessidade de aquecimento verificada na prática foi ao encontro dos relatos de Quirino et al., (2005) e Lippel (2013) pois afirmam a necessidade de elevadas pressões e temperaturas quando se realiza a briquetagem de biomassa. A quantidade de material foi limitada pelo volume do cilindro inferior da briquetadeira utilizada, ilustrada na Figura 9. Os briquetes produzidos foram armazenados em ambientes controlados para que não houvesse alteração do teor de umidade devido aos fatores externos. Os briquetes (Figura 9) foram embalados em sacos plásticos e catalogados.

Figura 9: Briquetadeira de laboratório de marca Lipell, Modelo LB-32



A: Briquetadeira

B: Briquete prensado

Fonte: Autor

Figura 10: Briquetes produzidos no Laboratório de Densificação Energética Biojoule – campus de Rosana



Fonte: Autor.

3.7 Expansão volumétrica

Após a confecção do briquete, foi realizada a análise da expansão volumétrica. A expansão volumétrica consistiu em medir a altura e largura dos briquetes, utilizando-se um paquímetro digital, durante o período de 1, 3, 5, 7, 24, 48 e 72h após a sua confecção, e assim analisar sua

estabilidade quanto à formação. Com as medidas de altura e largura, fez-se o cálculo do volume, considerando que o briquete é um cilindro, cuja fórmula é dada pela equação (2):

$$V = \pi r^2 h \quad (2)$$

com;

V- Volume do briquete (m³)

r – raio da circunferência do cilindro, no caso metade da largura do briquete(cm³)

h– altura do briquete (cm³)

A variação dessa expansão é dada pela equação (3):

$$\Delta V = \frac{V_2 - V_1}{Vol1} 100 \quad (3)$$

Onde:

ΔV - Expansão Volumétrica dos briquetes (%);

V_1 - Volume do briquete imediatamente após a compactação (cm³);

V_2 - Volume do briquete transcorrido certo tempo após a compactação (cm³);

3.8 Densidades a granel

A densidade a granel dos resíduos foi determinada, utilizando a metodologia descrita na norma do NBR 6922. Foi utilizado um béquer de 250 ml de capacidade e de massa conhecida. A massa específica dos resíduos foi determinada nas condições que estavam disponíveis armazenados e após secagem em estufa de 105°C. A densidade a granel foi calculada conforme a equação (4):

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (4)$$

Onde:

ρ – Densidade a granel em kg/m³;

m – Massa, em kg;

v – Volume, em m³.

3.9 Densidades aparente

A análise da densidade aparente foi realizada depois de confeccionados os briquetes e medida a sua massa final. Calculou-se a densidade através da equação (5):

$$\rho_a = \frac{m}{v} \quad (5)$$

Onde:

ρ_a – Densidade aparente em kcal/kg;

m – Massa, em kg;

v – Volume, em m³.

3.10 Densidade energética aparente

A densidade energética aparente foi obtida utilizando a equação (6):

$$\rho_e = \rho * PCS \quad (6)$$

Onde:

ρ_e - Densidade energética aparente Kcal/kg);

ρ – Densidade aparente do material em kg/m³;

PCS – Poder Calorífico do Material (Kcal/kg)

3.11 Teor de umidade

Os teores de umidade das amostras foram determinados por meio de uma balança OHAUS, modelo MB-7, previamente tarada. Para cada determinação, cerca de 1 g de amostra foi colocada na mesma até que a variação do teor de umidade fosse conhecida. A análise do teor de umidade foi baseada na norma ASTM D-3173 e resultados foram descritos em percentual (%) em relação à massa seca do material também conhecida como base seca.

3.12 Análises químicas imediata

Todas as análises foram realizadas em triplicata. A análise do teor de voláteis e de cinzas dos materiais foi efetuada numa adaptação com base nas normas: Teste de Voláteis- ASTM D 3175, teste de cinzas – ASTM D-3174.

O Poder Calorífico Superior (PCS) foi determinado com uma bomba calorimétrica, localizada no laboratório de Biomassa e Bioenergia da UFSCAR - Sorocaba, do laboratório de Densificação Energética BioJoule.

3.12.1 Teor de Voláteis

Para se verificar o teor de materiais voláteis baseou-se na norma técnica ASTM D-3175, cujo procedimento foi inserir 1g de material (base seca) em cadinhos porosos devidamente calcinados. Após isso, os cadinhos com tampa foram colocados sobre a porta aberta de um forno mufla conforme se observa na (Figura 10), aquecido a 900°C, onde permaneceram cerca de 2 minutos, em seguida, os cadinhos foram colocados no interior da câmara ordenando-os no sentido horário para facilitar o controle das marcações dos mesmos, devido a alta temperatura de aquecimento do forno mufla por tempo de 7 min, mantendo a porta do forno aberto. Para a verificação do percentual de materiais voláteis utilizou-se a equação (7):

$$TV = \frac{m_2 - m_3}{m} 100 \quad (7)$$

Onde:

TV - Teor de matérias voláteis, em %;

m_2 - Massa inicial do cadinho+amostra, em g;

m_3 - Massa final do cadinho+amostra, em g;

m - Massa da amostra, em g.

Figura 11: Mufla SPLABOR SP-1200DRP7/G



Fonte: Autor

3.12.2. Teor de cinzas

A proporção de cinzas indica o percentual de materiais inorgânicos, minerais, que estão nos materiais, em relação à massa do material completamente isenta de umidade. A análise do teor de cinzas foi determinada de acordo a norma ASTM D-3174, onde aproximadamente 1,5 g de material seco foram colocados no forno mufla a temperatura de 750°C durante o período de quatro horas, com objetivo de oxidar as matérias orgânicas presentes na amostra. Após a retirada dos cadinhos do interior do forno os mesmos foram resfriados num dessecador com sílica gel por aproximadamente 30 min, e em seguida a massa do material foi verificada em uma balança semi-analítica Shimadzu, modelo BL-3200.

O teor de cinzas foi calculado de acordo com a equação (8):

$$TC = \frac{m_2 - m_c}{m} 100 \quad (8)$$

Onde:

TC - Teor de cinzas, em %;

m_c - Massa do cadinho, em g;

m_2 - Massa final do cadinho + resíduo, em g;

m - Massa da amostra, em g.

3.12.3. Carbono fixo

A proporção do carbono fixo foi calculada com base no percentual da massa orgânica do material rico em carbono, em relação à massa do material completamente isenta de umidade. Este elemento é o principal responsável pelo aumento do poder calorífico nos materiais.

A Proporção do carbono fixo no material foi calculada a partir da equação (9):

$$TCF = 100 - (TC + TV) \quad (9)$$

Onde:

TCF - Teor de Carbono Fixo (%);

TC - Teor de Cinzas (%);

TV - Teor de Materiais Voláteis (%).

3.12.4 Ensaios de durabilidade

O ensaio de durabilidade foi realizado através de uma adaptação da norma CEN/TS15210, utilizou-se um tamboreador rola-rola KT3010 (Figura 11), sendo realizadas 3 repetições. No tamboreador foram colocados 2 briquetes totalizando a massa de 100 g, e o teste foi feito numa velocidade de 120 rpm durante 30 minutos, onde o sentido de rotação era trocado a cada 1 minuto para evitar que os briquetes ficassem presos a parede por causa da força centrípeta. Realizado o procedimento de tamboreamento, retirou-se o material do tambor e realizou-se apeneiragem dos briquetes através de uma peneira com abertura de 6 mesh, e o que ficou retido foi pesado em balança analítica, sendo calculado a durabilidade através da equação (10):

$$DU = \frac{m_f}{m_i} 100 \quad (10)$$

Onde:

DU - Durabilidade dos Briquetes (%);

m_i - Massa inicial dos briquetes antes do teste (g);

m_f - Massa final dos pedaços dos briquetes depois do teste (g).

Figura 12: Tamboreador rola-rola KT3010



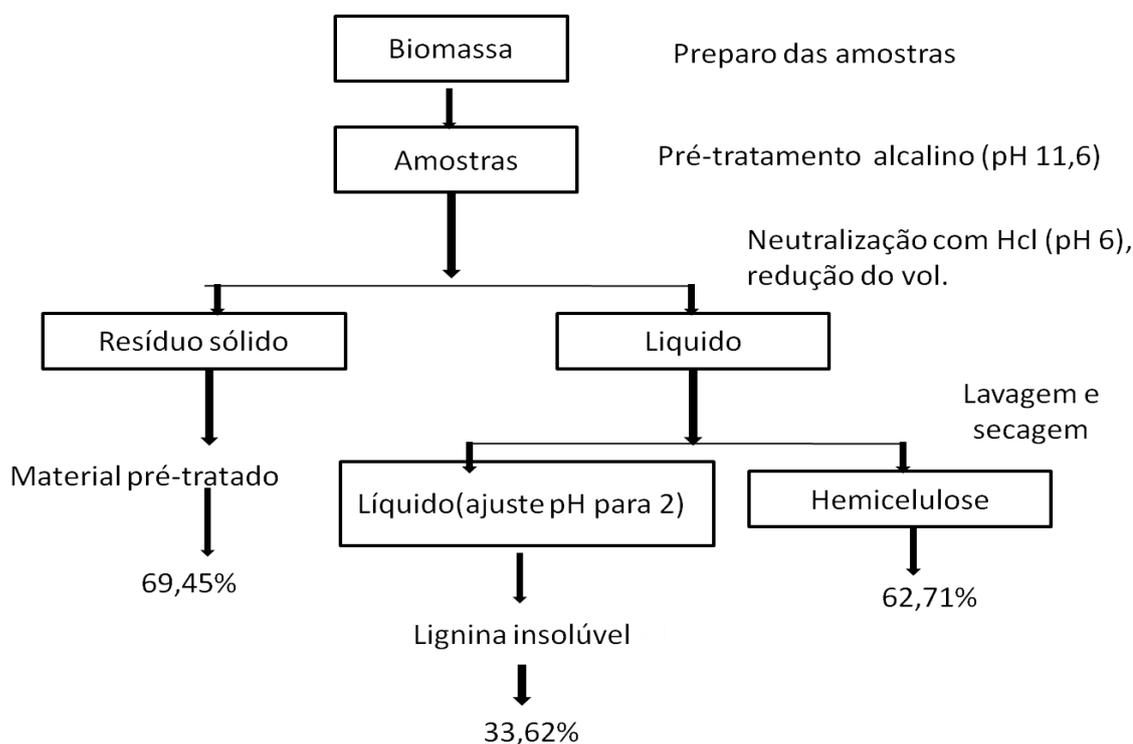
Fonte: Autor

4.0 Resultados e discussão

4.1 Extração de xilana e recuperação de lignina

A reação para extração da xilana foi feita com peróxido de hidrogênio em concentração de 6% (m/v), em meio alcalino. Nesta reação ocorreu também a solubilização da lignina. A xilana foi isolada da fração líquida com a precipitação com etanol. Após remoção da xilana precipitada, conforme representada na Figura 13, a fração líquida resultante foi acidificada para precipitação da lignina.

Figura 13: Fluxograma que representa os resultados da extração da xilana e da lignina em meio alcalino.



Fonte: Autor

A extração de xilana da biomassa de cana-de-açúcar teve um rendimento médio de 62,71%. Para melhorar a extração de hemicelulose, muitas condições de extração foram estudadas e chegando a melhor condição como sendo: concentração de H₂O₂ de 6% (m/v), tempo de reação de 4 h, temperatura de 20°C (BRIENZO et al., 2009). O resultado obtido pode ser considerado inferior se for comparado com os estudos reportados na literatura, pois os estudos

realizados anteriormente por (Alves et al., 2020) e por Figueiredo et al. (2017), sobre a solubilização da hemicelulose, em bagaço de cana-de-açúcar com o pré-tratamento alcalino, estabeleceu uma porcentagem de 71,43% e 75% de rendimento, respectivamente. Porém, o tratamento com condições moderadas pode fornecer um alto rendimento da xilana. A xilana extraída com 6% (m/v) de H₂O₂ apresentou valor de lignina residual superior em comparação com os apresentados por Brienzo et al. (2009), que obteve entre 4,6% a 14,1% de lignina residual.

Uma abordagem para o fracionamento da biomassa lignocelulósica é solubilizar as hemiceluloses por pré-tratamento adequado seguido de deslignificação para produzir lignina e reter celulose no resíduo sólido (ROCHA et al., 2020). Para o efeito vários métodos físicos e químicos podem ser aplicados para extração e isolamento de lignina do bagaço de cana, como alcalino e métodos de líquido iônico (ALARNI, 2018). O rendimento da extração da lignina residual do presente trabalho foi de 33,62%, este resultado é superior em comparação com os encontrados por Rocha et al. (2020) que reportaram uma porcentagem entre 4,21% a 7,42% de lignina residual na extração alcalina, com precipitação em pH 2.

A recuperação de material pré-tratado (insolúvel) com o tratamento de extração de xilana e lignina resulta em um material rico em celulose. O rendimento de material pré-tratado encontrado neste estudo foi de 69,45%, o qual foi superior em comparação com o valor reportado na literatura (Brienzo et al., 2009) que estabeleceram uma porcentagem de 42,4% para o bagaço de cana-de-açúcar. Todavia, este valor está em conformidade com estudos anteriores sobre a deslignificação do bagaço da cana-de-açúcar usando o método do pré-tratamento alcalino. Estudos realizados por Asgher et al. (2013), apresentaram 69,2% para recuperação de massa.

4.2 Caracterização química

O bagaço in natura e o pré-tratado foram caracterizados quanto a sua composição química. Os resultados analíticos de composição química do bagaço in natura e do bagaço pré-tratado estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química do bagaço de cana-de-açúcar in natura e pré-tratado em meio alcalino com peróxido de hidrogênio 6 % (m/v, 25°C/4 h) quanto ao conteúdo de celulose, xilana e lignina.

Amostras	Componentes (% massa seca)			RM (%)	Remoção de componentes (%)		
	Celulose	Hemicelulose	Lignina		Celulose	Hemicelulose	Lignina
Bagaço in natura	43,43±1,7	29,18±1,66	23,87±4,80	-	-	-	-
Bagaço pré-tratado	60,44±4,2	16,37±1,44	10,54±2,35	69	3,97	61,29	69,53

RM:Recuperação de massa

Fonte: Autor

O bagaço da cana-de-açúcar é composto principalmente por uma mistura de celulose, hemicelulose e lignina. Com o intuito de conhecer a composição, as características químicas e entender suas propriedades foram realizadas caracterizações químicas no bagaço in natura e do bagaço pré-tratado. Quanto à composição (base massa seca), o bagaço in natura apresentou a celulose inferior (43,43%) em relação ao bagaço pré-tratado com peróxido de hidrogênio, porém este valor assemelha-se com os reportados por Oliveira et al., (2016) que determinaram 39,67% de celulose em bagaço in natura e maiores teores de hemicelulose (29,19%) e da lignina (23,87%), pois os resultados obtidos neste trabalho mostram-se estar dentro da faixa para o material analisado, já que estudos realizados anteriormente por Alves et al. (2020) reportaram uma porcentagem de 25,39% de hemicelulose e 22,56% de lignina em bagaço não tratado. Já para o bagaço pré-tratado o valor da celulose foi maior (60,44%) e assemelha-se ao valor reportado por Oliveira et al., (2016), que reportaram 71,62% de celulose em bagaço pré-tratado. Em relação a hemicelulose e lignina, os valores foram inferiores 16,37% e 10,54% em massa respectivamente, pois esses valores estão em acordo com Alves et al., (2020), que reportaram valores entre 12,06% e 25,37% de hemicelulose e 10,99% e 16,25% de lignina em bagaço pré-tratado, respectivamente.

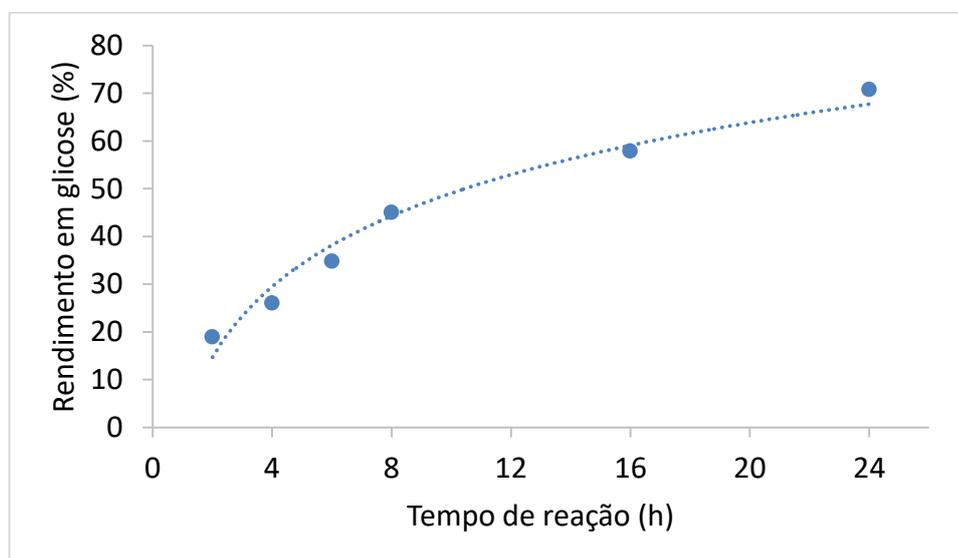
A recuperação da massa foi de 69% e está de acordo com valores da literatura, pois Alves et al. (2020) reportaram valores entre 51,80% e 71,9% de recuperação de massa em bagaço pré-tratado com peróxido de hidrogênio em meio alcalino. Para a remoção dos componentes da biomassa as maiores porcentagens foram para a lignina com 69,53% e da hemicelulose com 61,29 %, e o menor valor foi de 3,97% de celulose.

4.3 Hidrólise enzimática

O bagaço de cana-de-açúcar é uma fonte de açúcares fermentáveis, como a glicose que pode ser transformada em biocombustíveis, pois ao longo dos tempos tem se mostrado como biomassa promissora para geração de energia (MONTE et al., 2011). Por este fato há necessidade para transformar longas cadeias de celulose em açúcares monoméricas antes da etapa de fermentação pelo processo de hidrólise enzimático.

Depois do pré-tratamento da biomassa com peróxido de hidrogênio em meio alcalino seguiu-se para a etapa de hidrólise enzimática da celulose em que suas cadeias foram quebradas em açúcares fermentáveis. A celulose foi convertida em glicose conforme se observa na Figura 14 (CHEN et al., 2011).

Figura 14: Rendimento em glicose da hidrólise enzimática do bagaço pré-tratado com peróxido de hidrogênio.



Fonte: Autor

Os experimentos de hidrólise enzimáticos foram realizados utilizando como substrato o material pré-tratado, rico em celulose, a qual está incorporada em uma matriz complexa ainda com resíduo de hemicelulose e lignina (Tabela 1). Durante o pré-tratamento da biomassa a

matriz lignocelulósica é alterada, melhorando a acessibilidade da enzima à celulose (SHIMIZU et al., 2020; KUMAR et al., 2016). Durante a hidrólise (também conhecida como sacarificação) de celulose, longas cadeias de celulose são quebradas em monômeros de glicose, que podem posteriormente fermentados em etanol. Este processo foi conduzido a 50°C utilizando CellicCTec-2 (Novozymes). O processo foi acompanhado por 24 h para que se pudessem traçar curvas de liberação de glicose em relação ao tempo. Essa avaliação é importante uma vez que o efeito de condição de pré-tratamento sobre o bagaço da biomassa torna-o mais acessível para as enzimas a serem utilizadas influenciando dessa forma no tempo de conversão da mesma.

A Figura 14 mostra o perfil de rendimento em glicose (açúcar redutor) liberado no ensaio de hidrólise ao longo do tempo. Foi observado que, de forma geral, houve aumento crescente nas concentrações de glicose ao longo da hidrólise, alcançando um aparente patamar de estabilização em rendimento de 70,49%. Dessa forma, comparando os resultados deste trabalho com estudos anteriores, conclui-se que a quantidade de glicose liberada após a hidrólise da celulose apresentou um comportamento esperado, podendo ser finalizada em 24 h, já que a glicose se manteve aparentemente estável após este período (SANTOS 2019; MONTE et al., 2011).

A produção de glicose na hidrólise atingiu seu ponto mais alto após 24 h de reação, alcançando uma concentração de glicose de 55,50; 60,21; 70,49; 71,10 g/L, respectivamente. Esse resultado demonstra a possibilidade de conciliar a extração de xilana, recuperação da lignina solubilizada e produção de açúcar fermentável a partir de biomassa lignocelulósica pré-tratada.

4.4 Análise dos materiais para produção de briquetes

Este tópico descreve o emprego de materiais como bagaço, bagaço com adição de lignina, colmo livre de epiderme e fração externa. O trabalho mostrou a preparação dos combustíveis sólidos, sendo que serão apresentados os resultados experimentais acerca do potencial energético dos bicompostos sólidos produzidos com a biomassa vegetal. Nestas análises foram relatadas a umidade, teor de cinzas, teor de voláteis, carbono fixo, poder calorífico superior, expansão volumétrica, durabilidade, densidade a granel e densidade aparente. O interesse na preparação de combustíveis sólidos derivados do bagaço, bagaço com

adição de lignina, colmo livre de epiderme e fração externa reside em avaliar a capacidade destes materiais de formar material sólido compacto que seja apropriado para o uso de bicompostos sólidos. Foi determinada a umidade inicial dos materiais em base seca. Os três materiais analisados tiveram valores semelhantes conforme se observa na Tabela 2.

Tabela 2: Umidade dos materiais analisados.

Material	Teor umidade (%)
Bagaço	7,6
Colmo	7,10
Fração externa	7,02

Fonte: Autor

A umidade dos resíduos, segundo estudos sugerem que fique entre 7% a 12% para a queima, visto que valores superiores reduzem o valor do calor de combustão (Rocha, 2014), assim, verifica-se pela Tabela 2 que todos os resíduos estavam com teor de umidade conforme estabelecidos pela literatura (ROCHA, 2014).

4.5 Análise química imediata e poder calorífico superior (PCS).

É importante e obrigatório conhecer as análises aproximadas e definitivas dos materiais para geração de energia e bicompostos (OLIVEIRA et al., 2013). A Tabela 3 apresenta a análise imediata para os materiais bem como a análise estatística realizada pelo teste de Tukey.

Tabela 3: Valor do teor de matérias voláteis (TV)

Material	Teor de cinzas (%)	Teor de voláteis (%)	Teor do carbono fixo (%)
Bagaço	2,5 ± 0,1 ^b	85,9 ± 0,5 ^{ab}	11,4 ± 0,5 ^a
Colmo livre de epiderme	1,4 ± 0,05 ^c	89,7 ± 1,2 ^a	8,8 ± 1,2 ^a
Fração externa	0,6 ± 0,06 ^d	85,5 ± 0,2 ^{ab}	13,8 ± 0,2 ^a
Bagaço com lignina	3,3 ± 0,2 ^a	82,1 ± 2,2 ^b	14,5 ± 2,0 ^a

*Médias seguidas na coluna pela mesma letra indicam semelhança estatística no teste de Tukey à um nível de 95% de confiança.

Fonte: Autor

Os problemas de se utilizar matérias-primas alternativas como uma fonte energética estão relacionados com a poluição causada pela combustão, geração de cinzas e emissão de poluentes. Em relação aos teores de cinzas apresentados na Tabela 3, os materiais com os menores percentuais de cinzas gerados estão nas amostras de fração externa, bagaço e colmo livre de epiderme. O valor do teor de cinzas para bagaço está em conformidade com o valor reportado por (ALÓ et al., 2017) que encontraram 2,54% do teor de cinza nesse material.

Para o teor dos materiais voláteis os maiores percentuais estão em bagaço e Colmo e em relação ao percentual de carbono fixo, os maiores valores foram encontrados igualmente nas mostras de bagaço com lignina e fração externa. Estes resultados são semelhantes com os reportados por PADILLA et al., (2016). Porém a fração externa mostrou o melhor resultado em relação aos outros resíduos, pois quanto for menor a percentagem de cinzas menor será a produção dos materiais residuais (NAKASHIMA et al., 2017), reportam que o alto teor de cinzas é menos desejável como combustível porque as impurezas minerais nas cinzas reduzem o valor calorífico. Os resultados obtidos para teor de cinzas, teor de voláteis em bagaço e carbono fixo estão em conformidade com os valores reportados nos estudos realizados por (SMITH et al., 2019).

Os voláteis têm um papel importante durante as etapas iniciais da combustão, pois combustíveis com alto teor de voláteis produzem uma chama rápida reunindo as substâncias que são despreendidas do combustível durante a queima, assim quanto maior esse parâmetro, mais rápida será a queima do combustível (SANTOS et al., 2016) e com um alto índice de carbono fixo apresentam queima mais lenta o que é vantajoso devido ao maior tempo dentro das câmaras de combustão em comparação com outros que tenham menor teor do carbono fixo (OLIVEIRA et al., 2010). Verifica-se que o menor teor de voláteis foi obtido para o bagaço com lignina.

O menor teor de carbono fixo encontrado no colmo da cana-de-açúcar em comparação com outros resíduos pode inviabilizar a utilização deste resíduo como combustível em alguns sistemas de aquecimento devido ao excesso de material residual ao fim da combustão, gerando uma maior manutenção.

Estatisticamente verifica-se que em relação ao carbono fixo não houve diferença significativa entre os materiais. Em relação ao teor de cinzas observa-se que todos os materiais apresentaram diferença significativa entre os materiais e em relação ao teor de voláteis verifica-se diferença significativa entre colmo livre de epiderme e bagaço com lignina. Fração externa e bagaço não possuem diferença significativa tanto em relação ao bagaço com lignina como ao colmo livre de epiderme. Dessa forma, podemos considerar que

o teor de cinzas será o dado relevante para a escolha de um bom combustível, e assim verificarmos que a fração externa é o material que desponta nessa análise, pois apresenta um baixo teor de cinzas e bom percentual de teor de voláteis e carbono fixo. O que mostra que é um material bom para queima, já que apresenta uma tendência a rápida ignição, seu teor de carbono fixo indica que gerará um bom tempo de residência na queima e produzirá poucas cinzas.

4.6 Poder calorífico superior (PCS)

O poder calorífico é definido como a quantidade de calor liberada na combustão completa do combustível. Os valores do poder calorífico superior (Tabela 4) e dos materiais voláteis dos resíduos estudados estão de acordo com Yamajiet al., (2015) que encontraram 17.325 MJ/kg para bagaço de cana-de-açúcar e 18.573 MJ/kg para a serragem de eucalipto e com Padilla et al., (2016) que reportaram valores entre 18,24 MJ/kg e 17,49 MJ/kg para palha de cana-de-açúcar e fibra de coco.

Tabela 4: Poder Calorífico Superior (PCS) dos briquetes formados por biomassa de cana-de-açúcar e com adição de lignina.

Material	Média MJ/kg
Colmo livre de epiderme	17,37
Bagaço com adição de lignina	18,25
Bagaço	17,94
Fração externa	17,32

Fonte: Autor

Segundo Kpalo et al., (2019), valor calorífico de qualquer bicomcombustível, incluindo briquete, é uma característica importante, um determinante da quantidade de energia térmica presente em material de biomassa e também pode influenciar o valor de mercado em termos de preço.

Neste sentido ao comparar o poder calorífico das biomassas analisadas, observou-se que a amostra que apresentou menor poder calorífico foi à fração externa, mas está dentro dos valores obtidos na literatura como bom poder calorífico para resíduos provenientes da cana-

de-açúcar (YAMAJI et al., 2015). A amostra de bagaço com adição de lignina apresentou maior poder calorífico em relação aos demais resíduos estudados e pode ser viável para produção de briquetes. Os valores do poder caloríficos relatados mostram que todos os materiais analisados podem proporcionar um bom combustível. Vale ressaltar que os resultados de PCS, encontrados em bagaço de cana corroboram com os valores encontrados nos trabalhos experimentais de Costa et al., (2020) que reportaram valores de 17,81 MJ/kg, neste material.

4.7 Densidades a granel dos resíduos.

A densidade a granel (Tabela 5) dos resíduos foi determinada, utilizando a metodologia descrita na norma do NBR 6922. Os trabalhos realizados anteriormente por (ALÓ et al., 2017), reportam que elevada densidade a granel é essencial para a viabilidade econômica de um combustível, pois favorece a sua densidade energética e reduz os custos relacionados ao seu transporte e estocagem.

Tabela 5: Densidade a Granel dos Resíduos.

Material	Densidade (kg/m ³)
Bagaço	167,9±3,1b
Bagaço com adição de lignina	167,9±3,1 b
Colmo livre de epiderme	143,9±3,8c
Fração externa	266,5±3,7 a

*Médias seguidas na coluna pela mesma letra indicam semelhança estatística no teste de Tukey à um nível de 95% de confiança.

Fonte: Autor

Estatisticamente verifica-se que entre bagaço e bagaço com lignina não há diferença significativa, infere-se que isso seja devido à questão de que quantidade de lignina adicionada foi baixo, sendo em torno de 2% e não modificando significativamente o material. Ao se comparar esses dois materiais com o Colmo livre de epiderme e a Fração externa, verifica-se uma diferença significativa entre os materiais.

O resíduo de Colmo livre de epiderme apresentou uma densidade a granel relativamente baixa em relação ao bagaço e bagaço com adição de lignina que apresentaram valores semelhantes. Ainda assim, estes valores foram relativamente superiores em relação

aos do colmo livre de epiderme e inferiores em comparação com os da fração externa, pois este valor é semelhante em comparação ao valor encontrado nos estudos anteriormente realizados por Quirino, (2002) que possui um valor de 274 kg/m³ para serragens.

Os valores relativamente baixos encontrados de densidade a granel em bagaço, bagaço com adição de lignina e colmo livre de epiderme da cana-de-açúcar podem inviabilizar a utilização destes resíduos para a produção de briquetes. Já a densidade a granel encontrada para fração externa foi maior em comparação com outros resíduos analisados e assemelha-se com a densidade estudada por Quirino. (2002). Trabalhos realizados anteriormente (ALÓ et al., 2017; QUIRINO,2012), reportam que a maior densidade a granel é importante para a viabilidade econômica de um combustível, pois favorece a sua densidade energética e reduz os custos relacionados ao seu transporte e armazenamento.

4.8. Expansão volumétrica de briquetes produzidos com aquecimento

A estabilidade dimensional do briquete mostrou a diferença dimensional volumétrica causada pela expansão ou contração do briquete em relação ao tempo, tanto na compactação com aquecimento de 120°C, como na compactação sem aquecimento. A Tabela 6 mostra as médias das variações dimensionais dos briquetes produzidos com aquecimento e sem aquecimento. Andrade et al., (2016) analisando o índice de contração volumétrica em briquetes de bagaço de cana de açúcar concluíram que a contração encontrada por eles foi influenciada pela temperatura de aquecimento e o tempo de permanência na matriz, indicando que o resíduo se contrai até 86,79% quando fabricado a temperaturas de 140°C.

Tabela 6: Expansão volumétrica dos briquetes produzidos com aquecimento e sem aquecimento

Material	$\Delta V(\%)$ Com aquecimento	$\Delta V(\%)$ Sem aquecimento
Bagaço	4,94	21,71
Bagaço com adição de lignina	3,96	14,49
Colmo livre de epiderme	52,04	51,85
Fração externa	63,37	69,64

Fonte: Autor

Os briquetes produzidos com os resíduos de bagaço e bagaço com adição de lignina apresentaram uma baixa expansão volumétrica, pois quanto menor é a variação melhor é a

qualidade dos briquetes. Estes resultados estão de acordo com os estudos realizados por Silva et al.(2015) que determinaram uma expansão em altura entre 3,85% e 9% e também são semelhantes outros trabalhos na literatura (YAMAJI et al., 2013; OLIVEIRA et al.,2017), que encontraram valores de 2,63% e 2,16%, respectivamente em bagaço de cana.O valor para variação do bagaço é ainda maior se comparado com os estudos realizados por Ponte et al.(2019) que reportaram uma variação de 1,25%. Durante a produção de briquetes, no processo de compactação dos resíduos com elevadas pressões e temperaturas (acima de 100°C) pode ocorrer a plastificação da lignina, que age como elemento ligante entre as partículas (BRIZZI, 2017). Os briquetes produzidos de colmo livre de epiderme e fração externa apresentaram uma alta expansão volumétrica, isto pode indicar que não ocorreu uma boa adesão entre as partículas fato que influencia na menor resistência mecânica dos briquetes (Fernandez et al.,2016), ou ainda com as condições do meio em que estes briquetes foram conservados.

Os resultados relativos aos briquetes produzidos de bagaço com adição de lignina e bagaço sem aquecimento mostraram menor variação volumétrica essa percentagem indica a qualidade destes briquetes em relação aos produzidos de colmo livre de epiderme e de fração externa que apresentaram uma alta variação volumétrica.Durante a produção de briquetes, no processo de compactação dos resíduos pode haver elevadas pressões, mas sem aquecimento, não ocorre a plastificação da lignina da melhor forma, a qual age como elemento ligante entre as partículas. A variação volumétrica pode ser ocasionada por diversos fatores, como pela higroscopicidade das biomassas, pelo relaxamento natural inerente às suas fibras ou por uma menor adesão entre as partículas compactadas (YAMAJI et al., 2013). Assim, a variação volumétrica é uma propriedade que deve ser observada com cuidado após o processo de compactação, pois normalmente é inversamente proporcional à resistência mecânica dos briquetes.

Percebe-se que ao analisarmos a expansão volumétrica do Colmo livre de epiderme sem aquecimento para sua variação quando confeccionado com aquecimento houve uma pequena contração da ordem de 0,36%. Do mesmo modo, ao se comparar a expansão volumétrica da fração externa quando confeccionado o briquete sem aquecimento e com aquecimento verifica-se que houve uma expansão de 9,89% enquanto para os briquetes de bagaço e bagaço com lignina essa expansão foi da ordem de 339,47% e 265,91%. Assim infere-se que ao se confeccionar briquetes com os resíduos de colmo livre de epiderme e fração externa, ambos apresentam pouca variação na expansão volumétrica em relação a aquecimento, o que mostra

que para esses resíduos o aquecimento não apresenta uma influência significativa na expansão volumétrica.

4.9 Durabilidade

A resistência e a durabilidade dos briquetes são importantes parâmetros para facilitar o transporte, o manuseio e o armazenamento. Um bom combustível para o transporte é aquele que possui uma durabilidade acima de 90% (BAJWA et al., 2018). A Tabela 7 apresenta os resultados da durabilidade para os briquetes produzidos com aquecimento.

Tabela 7: Durabilidade dos briquetes produzidos com aquecimento e sem aquecimento.

Material	Durabilidade(%) com aquecimento	Durabilidade (%) sem aquecimento
Bagaço	97,74±0,18 ^a	61,18±1,64 ^d
Bagaço com adição de lignina	98,02±0,32 ^a	68,14±0,18 ^c
Colmo livre de epiderme	98,23±0,21 ^a	88,54±0,18 ^b
Fração externa	98,54±0,07 ^a	98,46±0,06 ^a

*Médias seguidas na coluna pela mesma letra indicam semelhança estatística no teste de Tukey à um nível de 95% de confiança

Fonte: Autor

A exposição do briquete à chuva ou às condições de alta umidade durante o transporte e armazenamento pode afetar adversamente a qualidade dos briquetes. O teste de durabilidade é usado principalmente para estudar a resistência do briquete no transporte do briquete em veículos, onde podem ocorrer vibrações. Todos os briquetes produzidos com aquecimento apresentaram uma durabilidade acima da média tal como se observa na Tabela 7.

De acordo com os resultados apresentados, a durabilidade dos briquetes produzidos com esses resíduos se enquadra na melhor situação, pois os valores encontrados neste trabalho estão acima dos reportados por Oliveira (1992) que apresenta um estudo de durabilidade, considerando a classificação dos briquetes em relação ao percentual de massa que se desprende dos briquetes após a análise, sendo considerados e classificados como briquetes muito duráveis aqueles que permanecem com 90% de sua massa inicial, pois os resultados mostram que todos os briquetes produzidos com os resíduos analisados tiveram uma média acima dos 90% de durabilidade, porém durante o processo de tamboreamento observou-se que algumas vezes a maior variação volumétrica dos briquetes não está rigorosamente

relacionada com pouca qualidade do material compactado, já que os briquetes produzidos de bagaço com adição de lignina e bagaço apresentaram uma média de percentagem aceitável para a durabilidade apesar de apresentarem maior percentagem na sua variação volumétrica.

Verifica-se que estatisticamente não existe diferença significativa entre a durabilidade dos briquetes feitos com os resíduos diferentes. O que mostra que o uso de aquecimento parece ter melhorado as propriedades dos briquetes de forma igualitária em relação a durabilidade.

Para os briquetes compactados sem aquecimento, verifica-se que todos apresentam diferença significativa entre eles. Observa-se que somente para o resíduo de Fração externa obteve-se um valor de durabilidade alto, que está em acordo com Barros (2014), que apresentou um estudo de durabilidade, considerando a classificação dos briquetes em relação ao percentual de massa que se desprende dos briquetes após a análise, sendo considerados e classificados como briquetes muito duráveis, aqueles que permaneceram com 90% de sua massa inicial.

Todavia os resultados obtidos para os briquetes produzidos de bagaço, bagaço com adição de lignina e colmo livre de epiderme produzida sem aquecimento apresentaram menor percentagem de durabilidade. Verifica-se que a segunda melhor durabilidade foi obtida para o Colmo livre de epiderme.

4.10 Densidade Aparente e Densidade Energética Aparente

A densidade do briquete é uma indicação de sua resistência e pode ser influenciada por seu teor de umidade, bem como pressão de compactação (KPALO et al., 2019). Os resultados da experiência mostram que a pressão a 100 bares produziu as maiores densidades para cada proporção de briquetes, pois o aumento da densidade melhora a resistência dos briquetes pelo menos para fins de características de manuseio. A Tabela 8 apresenta os resultados da densidade aparente média dos briquetes, 72 horas após a compactação e os desvios padrão dos dados.

Tabela 8: Densidade Aparente dos Briquetes produzidos com aquecimento

Material	Densidade Kcal/kg	Densidade Energética Aparente
----------	-------------------	-------------------------------

		Kcal/kg
Bagaço	1312,2 ± 9,4 ^a	23544,9±170,1 ^a
Bagaço com adição de lignina	1315,3±6,4 ^a	24007,0±117,4 ^a
Colmo livre de epiderme	1425,06±80,3 ^a	24766,1±1396,0 ^a
Fração externa	1483,8±108,0 ^a	25711,8± 1872,3 ^a

*Médias seguidas na coluna pela mesma letra indicam semelhança estatística no teste de Tukey à um nível de 95% de confiança

Fonte: Autor

Verifica-se que para os briquetes produzidos com aquecimento, não houve diferença significativa entre eles para as densidades aparentes e densidades energéticas. Para a Densidade Energética Aparente o maior valor foi encontrado para a fração externa.

Os valores da densidade aparente obtidos para os briquetes produzidos com aquecimento estão dentro da faixa de valores reportados por (Sette et al. ,2018; Zouza et al., 2016),que apresentaram valores entre 1.340 kg/m³, 1.320kg/m³ e 1.275 kg/m³, respectivamente.Esses valores encontram-se acima dos indicados por Quirino e Brito (1991), que reportaram densidade entre 900 e 1000 kg/m³. Isto pode ter ocorrido devido ao aquecimento de 120°C na produção destes briquetes. A maior densidade aparente obtida foi dos briquetes produzidos de fração externa de cana-de-açúcar e colmo livre de epiderme. Já o bagaço e bagaço com adição de lignina apresentaram valores semelhantes em comparação com os briquetes produzidos sem aquecimento (Tabela 9), pós os estudos realizados por Yamaji et al., (2015) reportam que o aumento na densidade dos briquetes representa uma diminuição do volume das biomassas.

A densidade aparente dos briquetes é maior, na medida em que aumentam as temperaturas de aquecimento da matriz e a pressão de compactação. A densidade é um fator muito importante quando se estuda a viabilidade de uma biomassa para bioenergia, pois segundo Santana, (2019), as maiores densidades indicam mais massa disponível para um mesmo volume e conseqüentemente maior densidade energéticas, o valor da densidade energética obtido no presente trabalho é superior, pois Andrade, (2016) determinaram valores entre 13.202kg/m³e 17.146 kg/m³ para briquetes de bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 9: Densidade aparente dos briquetes produzidos sem aquecimento

Material	Densidade kg/m ³	Densidade Energética Aparente (kcal/kg)
Bagaço	969,32±27,85 ^a	17392,53±499,63 ^a
Bagaço com adição de lignina	963,54±13,39 ^a	17585,63±244,48 ^a
Colmo livre de epiderme	858,32±39,47 ^a	14916,76±685,86 ^b
Fração externa	840,91±48,13 ^a	14571,20±833,92 ^b

*Médias seguidas na coluna pela mesma letra indicam semelhança estatística no teste de Tukey à um nível de 95% de confiança.

Fonte: Autor

Estatisticamente, verifica-se que para a densidade aparente não há diferença significativa entre os briquetes de materiais diferentes. Em relação a densidade aparente energética verifica uma diferença significativa entre os materiais colmo livre de epiderme e fração externa em relação a bagaço e bagaço com lignina. Podemos inferir que isso está ligado da expansão volumétrica do briquete, pois ao compararmos essa propriedade verificávamos que para o colmo e para a fração não havia uma expansão muito grande ao comparamos briquetes feito com aquecimento e briquetes feito sem aquecimento, enquanto para o bagaço e bagaço com lignina essa diferença era muito grande. A maior densidade energética aparente ocorre para o bagaço.

Os valores da densidade aparente obtidos para os briquetes produzidos sem aquecimento encontram-se de acordo aos valores indicados por Quirino e Brito (1991) que estão entre 900 e 1000 kg/m³. A maior densidade aparente obtida foi dos briquetes produzidos de bagaço de cana-de-açúcar e de bagaço com adição de lignina, em relação aos briquetes de colmo livre de epiderme e fração externa de cana-de-açúcar apresentou as menores densidades entre os briquetes analisados.

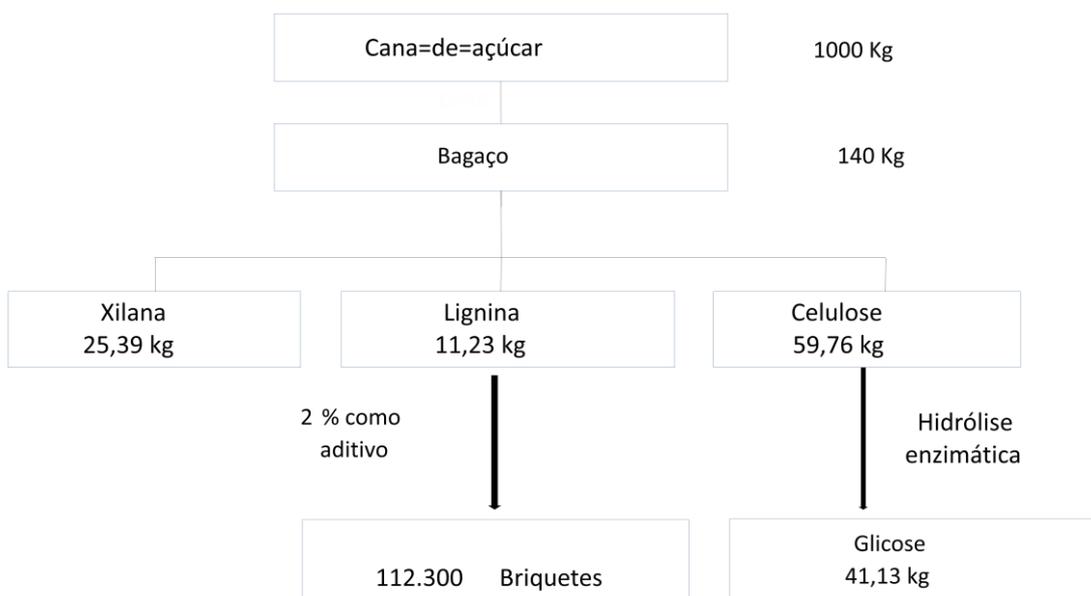
Os resíduos da cana-de-açúcar utilizados para a compactação dos briquetes apresentaram boa formação destes, principalmente os compactados com aquecimento no processo de briquetagem, excetuando os compactados com resíduos de bagaço, bagaço com adição de lignina sem aquecimento que apresentaram durabilidade relativamente baixa.

4.11 Balanços de massa

Dentre os materiais lignocelulósicos provenientes da cana-de-açúcar, verifica-se que o bagaço é um grande recurso natural que pode ser aproveitado pelo homem para o aproveitamento energético (ROCHA et al., 2017). O estudo realizado anteriormente por Brieno et al., (2014) mostrou que a epiderme é a fração predominante do bagaço da cana-de-açúcar com 65,13%, identificando-a como mais recalcitrante. O Entrenó e nó sem epiderme corresponderam a 19,09% e 15,53%, respectivamente, do colmo da cana-de-açúcar.

Se uma tonelada da cana-de-açúcar gera cerca de 140 kg de bagaço (base seca), então desta quantidade pode ser produzida cerca de 25,39 kg de hemicelulose, 11,23 kg de lignina e 58,76 kg de celulose segundo condições experimentais determinadas neste estudo (Figura 15). Tendo em conta o poder calorífico da lignina, esta pode ser um aditivo ao bagaço para a produção de briquetes e aumentar o seu valor energético. Em cada briquete pode ser adicionado cerca de 2% de lignina. Sendo assim, em essa quantidade de balanço de massa é possível produzir cerca de 112.300 briquetes em 11,23 kg de lignina e 41,13 kg de glicose pelo processo de hidrólise enzimática.

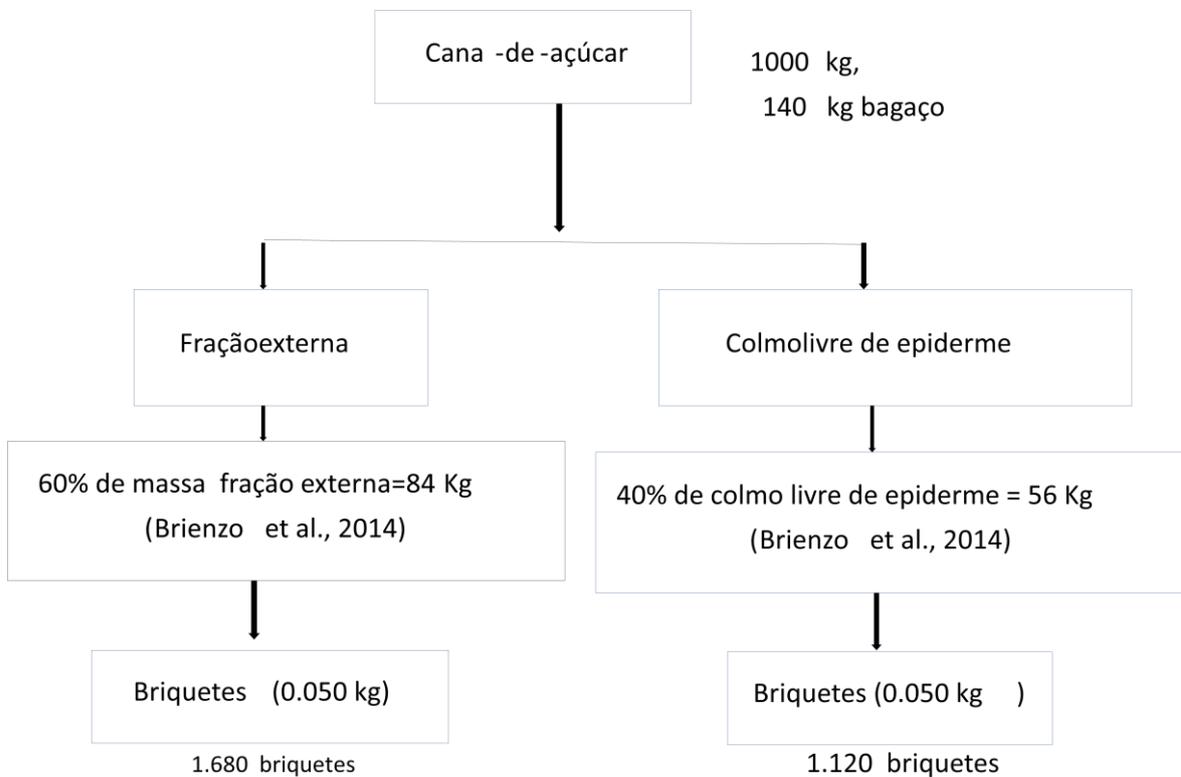
Figura 15: Balanço de massa para a produção de xilana, lignina, glicose e briquetes (lignina como aditivo)



Fonte: Autor

Uma tonelada da cana-de-açúcar, pelo processo da extração do caldo, para a produção de açúcar e etanol, cerca de 140 kg de bagaço (base seca) e sua separação em frações produz cerca de 60 % de massa da fração externa correspondendo desta forma a 84 kg (Figura 16). Já o colmo livre de epiderme por sua vez gera cerca de 40% de massa deste colmo correspondendo cerca de 56 kg deste material. Atendendo aos balanços de massas destes materiais é possível produzir cerca de 1680 briquetes com resíduos de fração externa e 1120 briquetes com resíduos do colmo livre de epiderme.

Figura 16: Balanço de massa para produção de briquetes utilizando frações de cana-de-açúcar



Fonte: Autor

5. CONCLUSÕES

A metodologia utilizada para a extração contribuiu no alcance dos rendimentos em hemicelulose e em lignina. O bagaço in natura e o resíduo rico em celulose do pré-tratamento alcalino, com peróxido de hidrogênio foram caracterizados quanto a sua composição química, observando uma tendência para o aumento nos valores de xilana e lignina em bagaço in natura e também uma tendência de diminuição do teor dos mesmos em bagaço pré-tratado.

A hidrólise enzimática do material pré-tratado em meio alcalino resultou em maior rendimento em glicose para a fração estudada, pois esta se manteve aparentemente estável após este período atingindo 71,10%. Desta forma um aproveitamento em conjunto da hemicelulose e celulose pode ocorrer com pré-tratamento alcalino da extração de xilana.

Os resíduos de bagaço de cana-de-açúcar, fração externa, colmo livre de epiderme e bagaço com adição de lignina, podem ser utilizados como potencial de matéria prima para produção de briquetes por apresentarem o baixo teor de cinzas, altos teores de voláteis e carbono fixo, além de bom poder calorífico. Entre esses resíduos pode-se identificar que a fração externa se apresenta como um dos melhores resíduos para a confecção de briquetes, pois apresenta o mais baixo teor de cinzas e uma alta durabilidade, além de apresentar valores bons para teor de voláteis e carbono fixo. Outro aspecto importante do resíduo de fração externa é que sua durabilidade é excelente para os briquetes feitos sem aquecimento, dessa forma infere-se que entre todos os resíduos apresentados, o melhor resíduo para a fabricação de briquetes é a fração externa, pois consegue formar briquetes sem uso de aquecimento e produz um combustível sólido com característica muito satisfatória para a queima e densidade energética.

REFERÊNCIAS

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas-ABR-8740/11.

AL ARNI, S. Extraction and isolation methods for lignin separation from sugarcane bagasse: a review. **Industrial Crops and Products**, v. 115, p. 330-339, 2018.

ALÓ, L. L., KONISHI, P. A., BELINI, G. B., DA SILVA, J. P., MARTINS, M. P., NAKASHIMA, G. T., ... & YAMAJI, F. M.. Briquetes de bagaço de cana-de-açúcar e pó de lixa: caracterização e equilíbrio higroscópico. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 2, 2017.

ALVES, R. C., MELATI, R. B., CASAGRANDE, G. M., CONTIERO, J., PAGNOCCA, F. C., & BRIENZO, M. Sieving process selects sugarcane bagasse with lower recalcitrance to xylan solubilization. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 96, n. 2, p. 327-334, 2020.

ANDRADE, L. F. F.; BIGATON, R. P. Briquetagem de bagaço de cana-de-açúcar. Monografia (Graduação em Engenharia Agrícola). Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados - MS, 2016.

ANEEL- Agência Nacional de Energia elétrica. Big - banco de informações de geração: capacidade de geração do brasil. 2016. Disponível em:http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/livro_atlas.pdf Acesso em 20.7.2020.

ANEEL-Agência Nacional de energia elétrica,2020) disponível em :
<https://repositorio.enap.gov.br/handle/1/5624>

AREIAS, A. A.; JÚNIOR, J.C. C.; YAMAJI, F. M. Estudo de mercado sobre o uso de biomassa para queima no Estado de São Paulo, Brasil. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 11, p. e1429119566-e1429119566, 2020.

ASGHER, M., AHMAD, Z.; IQBAL, H. M. N.; Alkali and enzymatic delignification of sugarcane bagasse to expose cellulose polymers for saccharification and bio-ethanol production. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 488-495, 2013

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6922- Bagaço da cana-de-açúcar. Ensaios físicos Determinação da massa Especificae densidade a granel.

ASTDM- 3174. Standard Test Method for the Sieve Analysis-Determinação do teor de cinzas

ASTDM- 3175. Standard Test Method for the Sieve Analysis-Determinação do teor de voláteis

ASTDM-3173. Standard Test Method for the Sieve Analysis-Determinação do teor da umidade.

BAJWA, D. S., PETERSON, T., SHARMA, N., SHOJAEIARANI, J., & BAJWA, S. G. “A review of densified solid biomass for energy production,” **Renew. Sustain. Energy Rev.**, vol. 96, no. June, pp. 296–305, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.07.040.

BALAT, M.; BALAT, H.; ÖZ, C. Progress in bioethanol processing. **Progress in energy and combustion science**, v. 34, n. 5, p. 551-573, 2008.

BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: **A review. Energy Conversion and Management**, n.52, p. 858-875, 2011.

BARROS, J. L. Caracterização de Blendas e Briquetes de Carvões Vegetal e Mineral. Dissertação Apresentada para Obtenção do Título de Mestre, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2014.

BRAND, M. A. **Energia de biomassa florestal**. Editora Interciência, 2010.

BRIENZO, M., FERREIRA, S., VICENTIM, M. P., DE SOUZA, W., & SANT'ANNA, C. Comparison Study on the Biomass Recalcitrance of Different Tissue Fractions of Sugarcane Culm. **Bioenergy Research**, v. 7, n. 4, p. 1454-1465, 2014.

BRIENZO, M.; SIQUEIRA, A. F.; MILAGRES, ADRIANE M. F.. Search for optimum conditions of sugarcane bagasse hemicelluloses extraction. **Biochemical Engineering Journal**, v. 46, n. 2, p. 199-204, 2009.

BRITO, J. O. ; BARRICHELLO, L. E. G. Aspectos técnicos da utilização da madeira e carvão vegetal como combustível. In: SEMINÁRIO DE ABASTECIMENTO ENERGÉTICO INDUSTRIAL COM RECURSOS FLORESTAIS, 2., São Paulo, 1982 Palestras apresentadas. São Paulo, Secretaria da Indústria, Comércio e Tecnologia, 1982. p. 101-137.

BRIZZI, P. S. Extração da lignina do bagaço de cana-de-açúcar e seu emprego na melhoria da resistência a compressão do cimento odontológico. Trabalho de Conclusão de Curso 2 do Curso de Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Londrina, para obtenção do título de Licenciada em Química, 2017.

BRUM, S.S. Caracterização e modificação química de resíduos do beneficiamento do café para a produção de novos materiais, 2007 138 p. Dissertação de Mestrado em Agroquímica – Universidade federal de Lavras, 2007.

CASTRO, V.G, SILVA, T. M.M, MAGALHÃES, A. S. Produção e caracterização de briquetes a partir de resíduos sólidos e prensagem semi-manual, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, R. Francisco Mota, v.6, n.3, p.705-710, 2019

CLARKE, S., & PRETO, F. “Biomass Densification for Energy Production,” Factsheet, no. 11, pp. 1–8, 2011.

COLLINS, T.; GERDAY, C.; FELLER, G. Xylanases, xylanases families and extremophilic xylanases. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 29, p. 3-23. 2005.

COSAN S. A. “Bagaço e palha da cana podem ganhar o mundo e abrir novo mercado para as usinas,” vol. 10, pp. 1–9, 2016.

COSTA, A. C. L. A., JUNIOR, H. D. J. E., SPADIM, E. R., DA SILVA, J. M. S., & GUERRA, S. P. S. Caracterização física, química e mecânica de pellets de bagaço de cana-de-açúcar. **ENERGIA NA AGRICULTURA**, v. 35, n. 1, p. 38-45, 2020.

COSTA, G. P., MORAES, J., T.A. Fabricação de Briquetes como Alternativa para Destinação Adequada dos Resíduos de Madeira na Indústria Moveleira no ES. 5 p. Vitória, 2011.

COSTA, S. C., Avaliação da utilização de resíduo agrícola e glicerol como bicombustível sólido para geração de energia. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade do Sul de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do título de Engenheira Ambiental e Sanitarista, 2015.

DIAS, J. D. S., DOS SANTOS, D. T., BRAGA, M., ONOYAMA, M. M., MIRANDA, C. H., BARBOSA, P. F., & ROCHA, J. D. “Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais,” agroindustriais e florestais, **Embrapa Agroenergia- Documentos (INFOTECA-E). 2012.**

DIAS, J. M. C.; DE SOUSA, D. T.; BRAGA, M.; ONOYAMA, M. M.; MIRANDA, C. H. B.; BARBOSA, P. F. D.; ROCHA, J. D. Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas agroindustriais e florestais. EMBRAPA – AGORENERGIA. Brasília, DF: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2012.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE) / Ministério das Minas e Energia (MME), Energia Termelétrica: Gás Natural, Biomassa, Carvão, Nuclear. 2016.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE), 2019 disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/36208/948169/Resenha+Energ%C3%A9tica+Brasil+ra+-+edi%C3%A7%C3%A3o+2019+v3.pdf/92ed2633-e412-d064-6ae1-eefac950168b> Acesso em 20.7.2020.

EPE, Energia Renovável - Hidráulica, Biomassa, Eólica, Solar, Oceânica, vol. 53, no. 9. 2013.

ERNESTO, V. A. R. T. Caracterização Térmica do Bagaço da cana-de-açúcar Visando Aproveitamento Energético, 2009, 115 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual Paulista – UNESP – Araraquara, São Paulo, 2009.

FENGEL, D., WEGENER, G. Wood chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: Walter de Gruyter, 613p., 1989.

FENGEL, D.; WEGENER G. Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, Berlin, p. 132–181, 1984.

FERNANDEZ, B.O., GONÇALVES, B.F., PEREIRA, A.C.C., HANSTED, A.L.S., PÁDUA A.F., DA RÓZ A.L., YAMAJI, F.M. Características Mecânicas e Energéticas de Briquetes Produzidos a partir de Diferentes Tipos de Biomassa Rev. Virtual Quim. Vol. 9 No. 1 29-38, 2016.

FIGUEIREDO, F. C., CARVALHO, A. F. A., BRIENZO, M., CAMPIONI, T. S., & DE OLIVA-NETO, P. Chemical input reduction in the arabinoxylan and lignocellulose alkaline extraction and xylooligosaccharides production. **Bioresourcetechnology**, v. 228, p. 164-170, 2017.

GINÂNI, T. P. Estudo Preliminar da Produção de Briquetes Compostos a Partir de Resíduos Vegetais. 37p. Monografia - Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, Angicos, RN, 2013.

GONÇALVES, B. C. M., SILVA, M. B., & DA SILVA, S. S. Increased acetic acid removal from sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolysate by the yeast *Issatchenkia occidentalis* Y1'a in absence of glucose. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 4, p. 18621-18636, 2020.

GOUVÊA, A. D. F. G., CARVALHO, A. M. M. L., SILVA, C. M., CARNEIRO, A. D. C. O., TRUGILHO, P. F., FREITAS, F. P. D., ... & COSTA, E. B. Estudo da adição da lignina Kraft nas Propriedades mecânicas dos Briquetes de resíduos da indústria moveleira. **Ciência Florestal**, v. 27, n. 3, p. 1029-1036, 2017.

GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. D.; SOUTO-MAIOR, A. M.; ROCHA, G. D. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1500-1503, 2009

HERNÁNDEZ, J. A. Lignina Organosolv de *Eucalyptus dunnii*, Alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira. Tese do Doutorado em Engenharia Florestal. Universidade Federal do. Curitiba, Paraná, 2007.

KPALO, S. Y., ZAINUDDIN, M. F., HALIM, H. A., AHMAD, A. F., & ABBAS, Z. Physical characterization of briquettes produced from paper pulp and Mesuaferrea mixtures. **Biofuels**, p. 1-8, 2019.

KPALO, S. Y., ZAINUDDIN, M. F., MANAF, L. A., & ROSLAN, A. M. Production and Characterization of Hybrid Briquettes from Corncobs and Oil Palm Trunk Bark under a Low Pressure Densification Technique. **Sustainability**, v. 12, n. 6, p. 2468, 2020.

KUMAR, DEEPAK; MURTHY, GANTI S. Enzymatic hydrolysis of cellulose for ethanol production: fundamentals, optimal enzyme ratio, and hydrolysis modeling. In: **New and future developments in microbial biotechnology and bioengineering**. Elsevier, 2016. p. 65-78.

MONDAL, S. Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials. **Carbohydrate polymers**, v. 163, p. 301-316, 2017.

MONTE, J. R., BRIENZO, M., & MILAGRES, A. M. F. Utilization of pineapple stem juice to enhance enzyme-hydrolytic efficiency for sugarcane bagasse after an optimized pre-treatment with alkaline peroxide. **Applied Energy**, 88(1), 403–408. 2011.

MOORE, P.H.; BOTHA, F.C. Sugarcane: Physiology and function Biology. **OxfordWileyBlackwell: 2014. 716 p.**

MORAES, S. L., MASSOLA, C. P., SACCOCCIO, E. M., DA SILVA, D. P., & GUIMARÃES, Y. B. “Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada,” Rev. [IPT] Tecnol. e Inovação, vol. 1, no. 4, pp. 58–73, 2017.

MORO, J. P. Briquetagem de finos de carvão vegetal. In: Anais da 2ª jornada de engenharia dos países de língua Portuguesa. Rio de Janeiro. 1987. V.1. p. 1-14.

NAIDU, D. S., HLANGOTHI, S. P., & JOHN, M. J. Bio-based products from xylan: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 179, p. 28-41, 2018.

NAKASHIMA, G. T., MARTINS, M. P., HANSTED, A. L. S., YAMAMOTO, H., & YAMAJI, F. M. Sugarcane trash for energy purposes: Storage time and particle size can improve the quality of biomass for fuel?. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 641-648, 2017.

OLIVEIRA, J. B., GOMES, P. A., ALMEIDA, M. D. Estudos Preliminares de normalização de testes de Controle de qualidade de Carvão vegetal. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1982.

OLIVEIRA, L.H.; BARBOSA, P.V.G.; LIMA, P.A.F., YAMAJI, F.M., SETTE JÚNIOR, C. R. Aproveitamento de resíduos madeireiros de Pinus sp. com diferentes granulometrias para a produção de briquetes. **Revista de Ciências Agrárias**, v.40, p.683-691, 2017.

OLIVEIRA, R. P.; SANTOS, B. V.; COSTA, L., HENRIQUE, M. A.; PASQUINI, D.; BAFFI, M. A. Xylanase and β -glucosidase production by *Aspergillus fumigatus* using commercial and lignocellulosic substrates submitted to chemical pre-treatments. **Industrial Crops and Products**, (), S0926669016307403 doi:10.1016/j.indcrop.2016.10.055

OLIVEIRA, R.R.L. Moldagem de briquetes com finos de carvão vegetal aglutinados com parafina. Dissertação. Universidade Federal de São Carlos. Programa de Pós-Graduação em ciências dos materiais, 2013.

OSHIRO T. L. Produção e Caracterização de Briquetes Produzidos com resíduos lignocelulósicos. Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina, 2016.

PADILLA, E. R. D., PIRES, I. C. S., YAMAJI, F. M., & FANDIÑO, M. M. Production and physical-mechanical characterization of briquettes from coconut fiber and sugarcane straw. **Rev. Virtual Química**, vol. 8, no. 5, pp. 1334–1346, 2016, doi: 10.21577/1984-6835.20160095.

PADILLA, E. R. D.; NAKASHIMA, G.T.; HANSTED, A.L. S, SANTOS, L.R. O., BARROS, J. L., DE CONTI, A.C. AND YAMAJI F.M. Thermogravimetric and FTIR analyzes of corn cob pyrolysis. **Química Nova**, v. 42, n. 5, p. 566-569, 2019.

PATURAU, J. M. By Products of the cane sugar industry: naindroduction to their industrial utilization. 3ed. **Amsterdam. Elsevier**, 1989. 435p.

PAULA, J. C. M. Aproveitamento de Resíduos de Madeira para Confecção de Briquetes. 2006. 48 f. Monografia (Especialização) Curso de Engenharia Florestal, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.

PAULA, L. E. R.; TRUGILHO, P. F.; DE ASSIS, C. O.; BALIZA, A. E. R. Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 66, p. 103-112, 2011.

PAULA, L. E. R. Características químicas de resíduos de resíduos lignocelulósicos visando à produção de energia. Anais. Encontro brasileiro em madeiras e em estruturas de madeira. 2010.

PEREIRA, N. L. Determinação da relação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes orgânicos com a deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em química, 2012.

PONTE, M. R., GADELHA, A. M. T., MACHADO, Y. D. L., LOPES, A. A. S., MALVEIRA, J. Q., MAZZETTO, S. E., ... & RIOS, M. A. D. Blendas de bagaço de cana-de-açúcar, podas de mangueira e cajueiro: caracterização das propriedades e investigação de seus potenciais energéticos. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 2, 2019.

QUINELATO, C. Métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar da região noroeste do Estado de São Paulo. 2016. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto, 2016.

QUIRINO, W. F., BRITO, J. O. Características e índice de combustão de briquetes de carvão vegetal, Brasília: Instituto Brasileiro do meio Ambiente /Laboratório de produtos florestais 1991 Série Técnica n.13.

QUIRINO, W. F.; PINHA, I. V. O.; MOREIRA, A. C. O.; DE SOUZA, F.; FILHO, M. T. Densimetria de raios x na análise da qualidade de briquetes de resíduos de madeira. *ScientiaForestalis*, v. 40, n. 96, p. 525-536, 2012.

QUIRINO, W. F.; VALE A. T.; ANDRADE, A. P. A.; ABREU, V. L. S.; AZEVEDO, A. C. S. Poder calorífico da madeira e de materiais lignocelulósicos. **Revista da Madeira**, Curitiba, n. 89, p. 100-106, 2005.

QUIRINO, W. F. Utilização energética de resíduos vegetais. Brasília: IBAMA, LPF. 2002, 31p.

RAJASEENIVASAN, T., SRINIVASAN, V., QADIR, G. S. M., & SRITHAR, K. An investigation on the performance of sawdust briquette blending with neem powder. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, n. 3, p. 2833-2838, 2016.

ROCHA, G. J. M., ANDRADE, L. P., MARTÍN, C., ARAUJO, G. T., MOUCHREK FILHO, V. E., & CURVELO, A. A. S. Simultaneous obtaining of oxidized lignin and cellulosic pulp from steam-exploded sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, 147, 112227. doi:10.1016/j.indcrop.2020.112227.

ROCHA, G. J., BALKZÓ, N. K., MULINARI, D. R. Obtenção e Caracterização da Celulose do Bagaço de Cana-de-Açúcar Pré-Tratado em Meio Ácido. **Cadernos UniFOA**, v. 7, n. 2 (Esp.), p. 59-65, 2017.

- ROCHA, J. D. Briquetes e pellets de resíduos: tecnologia e potencial 9º Congresso Internacional de Bioenergia. Embrapa, São Paulo: 2014.
- RODRIGUES, C. P.; CAMARGO, J. A. Bagaço de cana-de-açúcar como potencial para cogeração de energia elétrica e etanol celulósico. São Joaquim da Barra: Iara Coimbra. 25 p. 2008.
- SANDHU, H. S., SINGH, M. P., GILBERT, R. A., ODERO, D. C. Sugarcane Botany: a brief review. Florida : University of Florida , Agronomy Department , IFAS extension. ss-AGR-234, 2016.
- SANT, ANNA, C., COSTA, L. T. ABUD, Y.; BIANCATTO, L.; MIGGUENS, F. C.; DE SOUZA, W. Sugarcane cell wall structure and lignin distribution investigated by confocal and electron microscopy. *Microscopy Research and Technique* V. 76 P. 829-834, 2013.
- SANTANA, E. R. Caracterização e briquetagem de resíduos florestais. 2019. 42p. Monografia (Graduação em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados – MS.
- SANTOS, B. V. Caracterização, pré-tratamentos, hidrólises enzimáticas e fermentação alcoólica de sorgo biomassa. Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Biorrecursos da Universidade Federal de Uberlândia / Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri, para obtenção do Título de Doutor em Ciências e Tecnologia de Biorrecursos, 2019.
- SANTOS, D. R. DE S., SETTE JUNIOR, C. R.; SILVA, M. F. DA; YAMAJI, F. M.; ALMEIDA, R. DE A. Potencial de espécies de Bambu como fonte energética. *Scientia Forestalis*, v.44, p.751-758, 2016.
- SANTOS, F. A., QUEIRÓZ, J. H. D., COLODETTE, J. L., FERNANDES, S. A., GUIMARÃES, V. M., & REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova*, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.
- SANTUCCI, B. S.; MAZIERO, P. RABELO, S. C.; CURVELO, A. A. S.; PIMENTA, M. T. B. Autohydrolysis of hemicelluloses from sugarcane bagasse during hydrothermal pretreatment: a kinetic assessment. *BioEnergy Research*, v. 8, n. 4, p. 1778-1787, 2015.
- SETTE JR, C. R., HANSTED, A. L. S., NOVAES, E., LIMA, P. A. F., RODRIGUES, A. C., DE SOUZA SANTOS, D. R., & YAMAJI, F. M. Energy enhancement of the eucalyptus bark by briquette production. *Industrial Crops and Products*, v. 122, p. 209-213, 2018.
- SETTE JR., C. R.; HANSTED, A. L. S.; NOVAES, E.; LIMA, P. A. F. e; RODRIGUES, A. C.; SANTOS, D. R. de S. YAMAJI, F. M. Energy enhancement of the eucalyptus bark by briquette production. *Industrial Crops & Products*, v.122, p.209-213, 2018.
- SHIMIZU, F. L., DE AZEVEDO, G. O., COELHO, L. F., PAGNOCCA, F. C., & BRIENZO, M. Minimum Lignin and Xylan Removal to Improve Cellulose Accessibility. *Bioenergy Research*. doi:10.1007/s12155-020-10120-z, 2020.

SILVA, C. A. Estudo técnico-econômico da compactação de resíduos. 68f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e Planejamento Energético) - UNICAMP, Campinas, 2007.

SILVA, D. A. DA; YAMAJI, F.M.; BARROS, J.L. de; RÓZ, A.L. da; NAKASHIMA, G.T. Caracterização de biomassas para a briquetagem. v.45, p.713-722, 2015. DOI: <https://doi.org/10.5380/rf.v45i4.39700>.

SILVA, D. S. G. Isolamento de xilana do bagaço de cana-de-açúcar integrado á hidóliseenzimática dacellulose residual. Dissertação apresentada a escola de Engenharia de Lorena, Universidade de SP para obtenção do titulo de Mestre, 2016.

SIQUEIRA, G. MILAGRES, A. M.; CARVALHO, W.; KOCH, G.; FERRAZ, A. Topochemical distribution of lignin and hydroxycinnamic acids in sugar-cane cell walls and its correlation with the enzymatic hydrolysis of polysaccharides. **Biotechnology for biofuels**, v. 4, n. 1, p. 1-9, 2011.

SJÖSTRÖM, E. Wood chemistry: fundamentals and application. London: Academic Press, 293 p., 1993.

SLUITER, J. B., CHUM, H., GOMES, A. C., TAVARES, R. P., AZEVEDO, V., PIMENTA, M. T.,... & MORI, M. N. Evaluation of Brazilian sugarcane bagasse characterization: an interlaboratory comparison study. **Journal of AOAC International**, v. 99, n. 3, p. 579-585, 2016.

SMITH, A. K. D. G., ALESI, L. S., VARANDA, L. D., SILVA, D. A. D., SANTOS, L. R., & YAMAJI, F. M. Production and evaluation of briquettes from urban pruning residue and sugarcane bagasse. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 23, n. 2, p. 138-143, 2019.

SOUZA, F.; VALE A, T. Densidade energética de briquetes de biomassa lignocelulósica e sua relação com os parâmetros de briquetagem. **Pesquisaflorestalbrasileira**, v. 36, n. 88, p. 405-413, 2016.

SUN, J. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, 84(2), 331–339. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.02.008

UNICA – União da Indústria da Cana-de-Açúcar. Cartilha Bioeletricidade 2017.

UNICA – União da Indústria da Cana-de-Açúcar. CartilhaBioeletricidade 2019.

WEIL, J., WESTGATE, P., KOHLMANN, K. AND LADISCH, M. R. Cellulose pretreatments of lignocellulosic substrates. **Enzyme Microb Technol.**, 16, 1002-1004.1994.

YAMAJI, F. M.; VENDRASCO, L.; CHRISOSTOMO, W.; FLORES, W. P. Análise do comportamento higroscópico de briquetes. **Energia na agricultura**. V.28, n.1, p. 11-15, 2013

YAMAJI, F. M. ; BARROS, J. L. de ; RÓZ, A. L. da ; NAKASHIMA, G. T. “Caracterização de biomassas para a briquetagem,” Floresta, vol. 45, no. 4, pp. 713–722, 2015, doi: 10.5380/rf.v45i4.39700.