República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(21) BR 102021003264-2 A2**

**(22) Data do Depósito:** 22/02/2021

**(43) Data da Publicação Nacional:** 30/08/2022

**(54) Título:** NOVO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BRIQUETES COM MAIOR DURABILIDADE UTILIZANDO FRAÇÕES DA CANA-DE-AÇÚCAR, E ADITIVOS; BRIQUETES E SEU USO

**(51) Int. Cl.:** C10L 5/44; C10L 5/14; C10L 5/36.

**(52) CPC:** C10L 5/44; C10L 5/143; C10L 5/361.

**(71) Depositante(es):** UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO.

**(72) Inventor(es):** MANUEL NDUMBO; ANDREA CRESSONI DE CONTI; MICHEL BRIENZO.

**(57) Resumo:** NOVO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BRIQUETES COM MAIOR DURABILIDADE UTILIZANDO FRAÇÕES DA CANA-DE-AÇÚCAR, E ADITIVOS; BRIQUETES E SEU USO. O presente pedido de patente de invenção refere-se a um novo processo de produção de briquetes com maior durabilidade, com adição de lignina e através do uso de resíduos da cana-de-açúcar, tais como: bagaço, colmo livre de epiderme e fração externa da cana-de-açúcar (contendo epiderme). O presente pedido de patente de invenção traz um novo processo sem uso de temperatura para obtenção dos briquetes, com uso da fração externa do bagaço da cana na composição, assim como reivindica o briquete e o seu uso. O invento avaliou os resíduos da cana-de-açúcar, como bagaço, colmo livre de epiderme e fração externa como matéria-prima para a produção de briquetes. Maiores temperaturas e maiores pressões de compactação permitiram a formação de um briquete com menor altura, menor diâmetro, menor volume, maior densidade energética e maior índice de contração volumétrica destacando os briquetes compactados com os resíduos de fração externa da cana-de- açúcar. A temperatura de aquecimento e a pressão de compactação influenciaram diretamente nas características estudadas dos briquetes de resíduos de cana-de-(...).

FIGURA 1A

FIGURA 1B

**NOVO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BRIQUETES COM MAIOR DURABILIDADE UTILIZANDO FRAÇÕES DA CANA-DE-AÇÚCAR, E ADITIVOS; BRIQUETES E SEU USO**

[001] O presente pedido de patente de invenção refere-se a um novo processo de produção de briquetes com maior durabilidade, com adição de lignina e através do uso de resíduos da cana-de-açúcar, tais como: bagaço, colmo livre de epiderme e fração externa da cana-de-açúcar (contendo epiderme). O presente pedido de patente de invenção traz um novo processo sem uso de temperatura para obtenção dos briquetes, com uso da fração externa do bagaço da cana na composição, assim como reivindica o briquete e o seu uso.

CAMPO DE APLICAÇÃO

[002] O presente pedido de patente de invenção demonstra a inovação no campo técnico relacionado a processos de queima de biomassa para gerar energia, substituição do carvão, substituição da lenha, com potencial uso de empresas termoelétricas.

ESTADO DA TÉCNICA

[003] A energia gerada a partir da biomassa é uma forma indireta da energia solar, assim como a energia hidráulica. No caso da biomassa, através da fotossíntese, a energia proveniente do sol é convertida em energia química, podendo ser transformada em energia elétrica. 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 (outorgada), representando 8,86% do total de potência prevista entre todas as fontes utilizadas na matriz nacional, que correspondem a 158.305.429 kW. Os resíduos florestais, sólidos urbanos e animais, bagaço de cana-de-açúcar contemplam os tipos de biomassa que constituem as 523 usinas em operação no país. A lenha tem sido uma potencial biomassa mais utilizada para fins energéticos, sobretudo em países subdesenvolvidos. O Brasil possui uma biomassa lignocelulósica de diversos resíduos como o bagaço da cana-de-açúcar, os de exploração florestal e outros agrícolas constituindo um enorme potencial na geração de energia.

[004] 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, o principal contribuinte energético brasileiro e posteriormente da biomassa com 8%. Outro ponto que diferencia o Brasil de muitos países é o fato de sua parcial autossuficiência, que atinge cerca de 90% de sua demanda, restringindo importações de carvão mineral, gás natural e uma parcela de energia elétrica produzida pelas usinas.

[005] Atualmente o Brasil possui cerca de 520 usinas, para a produção de açúcar, etanol e geração de energia reduzindo assim o consumo de combustíveis fósseis (ÚNICA 2019). Isto leva uma vantagem em comparação com o resto do mundo, que possui uma menor, percentagem, diminuída desta forma a dependência de fontes não renováveis além de contribuir positivamente com a diminuição da emissão de poluentes atmosféricos. O Brasil representa em sua grande maioria, uma produção de energia elétrica gerada a partir de fontes hídricas, e que se agregadas as outras fontes renováveis, soma um total de cerca de 80% de sua matriz elétrica, o que é excelente quando comparada com a média mundial que é de apenas 18%. 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 2030. As usinas sucroalcooleiras produziram 36.051GWh em 2019 somente com aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar (EPE, 2019). De acordo com dados fornecidos por ANEEl, (2020), o Estado de São Paulo Produziu com o bagaço de 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 bicombustível tem sido amplamente estudado, visando à transformação da sua forma primária em etanol de segunda geração.

[006] A produção e utilização de biomassa são responsável 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; Paula, 2011). A fim de minimizar impactos ambientas relacionado a grande geração e má destinação de resíduos sólidos urbanos e agroindustriais, deve ser levado em consideração a busca por novos meios de tratamento, disposição e o aproveitamento dos resíduos para agregar valor às cadeias produtivas.

[007] 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 ótima maneira de reduzir o uso de combustíveis fósseis e a emissão de gases de efeito estufa. Devido às suas vantagens climáticas e de solo, o Brasil tem um desenvolvimento superior em culturas agrícolas e florestais. Assim, os resíduos provenientes dessas atividades são produzidos em grande quantidade. Segundo o Sindicato 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).

[008] Briquetes e processos de obtenção de briquetes de cana-de-açúcar são amplamente conhecidos e divulgados na literatura. A fabricação de briquete com bagaço de cana-de-açúcar apresenta baixa resistência mecânica, evidenciada pelo teste de durabilidade/tamboreamento. Baixos valores de durabilidade indicam baixa resistência mecânica e assim prevendo quebra do briquete ao manuseio ou transporte.

[009] Os briquetes podem ser produzidos a partir de qualquer resíduo vegetal, como serragem e restos de serraria, palha e 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. Briquetes podem ser usados também em processos de gaseificação, gerando gás de síntese e produzindo energia elétrica ao passar por um motor mecânico.

[010] O documento AU2010254227B2, intitulado: “Pellets e briquetes de biomassa compactada”, se refere a certos grânulos, briquetes e outros produtos compactados sendo divulgados que contêm vários componentes e têm uma composição adaptada para atender a requisitos específicos para uma determinada aplicação. Frequentemente, pelo menos um dos componentes é um componente de biomassa. Os produtos de biomassa compactada podem ser usados em várias aplicações, incluindo geração de energia, cama para animais e absorvente de resíduos. Uma modalidade particular envolve o uso de corpo ou massa compactada como suplemento de combustível ou substituição de combustível para carvão ou outro(s) combustível(s) fóssil(s) em usinas de energia em co-combustão. Outras aplicações específicas incluem cama para vários animais, incluindo aves, cavalos e coelhos. Outra aplicação compreende absorventes peletizados, tais como areia para gatos, para a absorção de resíduos líquidos e/ou sólidos.

[011] O documento US8753410B2, intitulado: “Método para produzir briquetes de combustível a partir de carvão fino de alta umidade ou misturas de carvão fino de alta umidade e biomassa” refere-se a um aparelho e método são fornecidos para produzir briquetes de combustível de carvão fino de alta umidade. O aparelho inclui um peletizador de carvão fino, um secador de pellets e um formador de briquetes de combustível, todos fornecidos em linha para a produção eficiente de briquetes de combustível. O método compreende a formação de pellets a partir de finos de carvão, a secagem desses pellets até um teor de umidade desejado de cerca de 1 a cerca de 10% e a formação de briquetes de combustível a partir dos pellets secos.

[012] O documento US8846123B2, intitulado: “Processo de peletização de biomassa” refere-se a um processo que é fornecido usando resíduos agrícolas não alimentares ou de alimentação limitada e culturas energéticas para a produção de energia, como etanol ou geração de eletricidade. O material vegetal agrícola é colhido e enfardado. Os fardos são transportados para o local de processamento para armazenamento ou processamento imediato. As cordas do fardo são removidas, e em seguida os fardos são triturados. O material vegetal picado é então triturado em um tamanho pequeno. O material moído é então peletizado para produzir pellets densificadas do material vegetal

agrícola. Os pellets são resfriados e então armazenados ou transportados para um usuário final.

[013] O estudo “Fibra de bambu e casca de cana-de-açúcar como biocombustível de briquete” de Brunerová *et al*, 2018, trata da questão do bio-briquete combustível produzido a partir de resíduos agrícolas específicos, a saber, fibra de bambu (BF) e casca de cana-de-açúcar (SCS). Ambos os materiais são originários da província de Thừa Thiên Huế, no centro do Vietnã, e foram submetidos à análise de sua adequação para tal fim. Um processo de densificação usando uma prensa de briquetagem de alta pressão provou sua praticabilidade para a produção de combustível bio-briquete. A análise dos parâmetros de combustível exibiu um nível satisfatório de todos os indicadores de qualidade medidos: teor de cinzas Ac (BF -1,16%, SCS -8,62%) e valor calorífico líquido NCV (BF-16,92 MJ.kg $^{-1}$, SCS - 17,23 MJ · kg$^{-1}$). Da mesma forma, os indicadores de qualidade mecânica também se mostraram satisfatórios; A durabilidade mecânica DU das amostras de bio-briquete ocorreu em um nível alto (BF - 97,80%, SCS - 97,70%), assim como sua densidade aparente ρ (BF - 986,37 kg · m$^{-3}$, SCS - 1067,08 kg· m$^{-3}$). A avaliação geral de todos os resultados observados e dos fatores que influenciam o problema investigado provou que ambos os resíduos de biomassa, fibra de bambu e casca de cana-de-açúcar, representam matérias-primas adequadas para a produção de bio-briquete e as amostras de bio-briquete podem ser usadas como combustíveis de alta qualidade. O dito estudo também descreve a obtenção de briquetes com uso da casa do bagaço de cana.

[014] No entanto, os processos diferem do presente pedido de patente de invenção, e não descreve o processo sem uso de temperatura, o que se reflete nas características de durabilidade dos produtos.

## OBJETIVOS DA INVENÇÃO

[015] Assim, o objetivo do presente pedido de patente de invenção refere-se a um novo processo de produção de briquetes com maior durabilidade, com adição de lignina e através do uso de frações da cana-de-açúcar, tais como: bagaço, colmo livre de epiderme e fração externa da cana-de-açúcar. O presente pedido de patente de

invenção traz um novo processo sem uso de temperatura para obtenção dos briquetes, com uso da fração externa do bagaço da cana na composição.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO E DAS FIGURAS

[016] O presente pedido de patente de invenção tem como objetivo avaliar a produção de briquetes e açúcar fermentável utilizando resíduos (celulose e lignina) do processo de extração de xilana por peróxido de hidrogênio em meio alcalino. Foi avaliada também a fabricação de briquete, produzidos com os materiais: bagaço, fração externa e colmo livre de epiderme, além de bagaço com adição de lignina.

[017] Como etapas do processo, destacam-se:

a) Extrair xilana e lignina de bagaço de cana-de-açúcar em meio alcalino com peróxido de hidrogênio;

b) Avaliar o uso do material pré-tratado na produção de glicose via hidrólise enzimática;

c) Avaliar o uso do bagaço de cana em combinação com lignina residual na formação de briquete;

d) Avaliar as biomassas da cana-de-açúcar (bagaço, fração externa e colmo) na formação de briquete.

[018] O presente pedido de patente de invenção será melhor explicado pela apresentação da metodologia, tabelas e figuras.

[019] No que tange à metodologia utilizada, destacam-se as seguintes etapas:

- Extração da hemicelulose: A extração da hemicelulose/xilana foi realizada em triplicatas de 10 g (massa seca) do bagaço de cana-de-açúcar peneirado (20 mesh) proveniente de 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. 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 liquida. A fração liquida foi neutralizada com ácido clorídrico 5 mol/L, até pH entre 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 em cerca de 50 mL de volume, as amostras foram precipitadas com etanol 92,8 %, 3

volumes. 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 o 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 6. O material foi colocado na estufa a 60 °C para a secagem, foi pesado e armazenado em sacos plásticos.

- Caracterizações Químicas: O bagaço *in natura* e pré-tratado foram caracterizados quanto a sua composição química em celulose, xilana e lignina. Foram pesados em triplicata 1,  de bagaço de cana-de-açúcar in natura e colocados em envelopes de papel filtro. Os envelopes foram colados no extrator shoxlet 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 0,3 g da amostra (bagaço livre de extrativos ou pré-tratados) foram colocadas em frasco de vidro tipo *Scotch*, e adicionando 3 mL de $H_2SO_4$ 72% (m/m). A reação ocorreu a 45 ºC em banho-maria por 7 minutos, sendo interrompida com adição de 84 mL de água destilada. Essa mistura foi autoclavada a 121ºC por 30 minutos (GOUVEIA *et al.,* 2009). O conteúdo foi filtrado em filtro de placa porosa nº 4, previamente tarado. O resíduo sólido foi lavado com água destilada, seco em estufa a 105 ºC 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 205 nm. Para o cálculo da concentração de lignina solúvel foi utilizada uma absortividade de 105 L/g.cm nesse comprimento de onda (GOUVEIA *et al.,* 2009).

- 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). Seguidamente em cada amostra foi adicionada 5 mL desta solução, as mesmas foram ainda colocadas no aparelho Sherker, sob agitação e em temperatura de 50 °C e 150 rpm. 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. As concentrações de glicose, xilose, arabinose e ácido acético foram determinados por HPLC, utilizando uma coluna Bio-Rad Aminex HPX-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.

- Preparo do material para a produção de Briquetes: As frações do colmo foram separadas em externa (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 e selecionadas em peneira de 20 mesh.

- Produção de briquetes: 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 temperatura (120 °C) e 6 briquete sem aplicação de temperatura, totalizando 48 briquetes. Para a produção de briquetes com aglutinante (lignina), foram adicionados 2 % de lignina, ou seja, em 49 g de bagaço foi adicionado 1 g de lignina. A compactação do material foi realizado na briquetadeira laboratorial, marca Lippel e modelo Lb-32, sem temperatura ou com temperatura de 120°C, pressão de 100 bar, tempo de compactação de 5 minutos, resfriamento de 12 minutos.

[020] As Figuras1A e 1B apresentam os briquetes produzidos. Em 1A, os briquetes elaborados com resíduos de fração externa do bagaço da cana-de-açúcar. Em 1B, os

briquetes elaborados com resíduos de bagaço de cana-de-açúcar e lignina. Os briquetes foram embalados em sacos plásticos e posteriormente foram avaliados.

[021] A Figura 2 apresenta o balanço de massa para a produção de xilana, lignina, glicose e briquetes (lignina como aditivo). 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 14). 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 unidades de briquetes em 11,23 Kg de lignina e 41,13 Kg de glicose pelo processo de hidrolise enzimática.

[022] Uma tonelada da cana-de-açúcar gera pelo processo da extração do caldo, para a produção de açúcar e etanol, cerca de 140 quilos 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 15). 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 1.680 unidades de briquetes com resíduos de fração externa e 1.120 unidades de briquetes com resíduos do colmo livre de epiderme.

[023] A Figura 3 mostra o balanço de massa para produção de briquetes utilizando frações de cana-de-açúcar.

[024] Ensaio de Durabilidade: O ensaio de durabilidade foi realizado através de uma adaptação da norma CEN/TS15210-02h20min, o equipamento utilizado foi o tamboreador rola-rola KT3010, 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, sendo que a cada 1 minuto foi trocada a direção de rotação para evitar que os briquetes ficassem presos na lateral por causa da força centrífuga. A norma foi alterada com aumento no tempo de tamboreamento, demonstrando resistência mecânica muito superior ao esperado. Após o ensaio foi

realizado peneiragem dos briquetes em peneira 6 mesh, e o que ficou retido foi pesado em balança analítica, sendo calculado a durabilidade através da equação 1:

$$DU = \frac{m_f}{m_i}\ 100 \qquad (1)$$

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).

[025] Com relação aos resultados das análises do teor de Umidade, 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 bicombustíveis (OLIVEIRA et.al.,2013). O teor de umidade dos materiais analisados situou-se numa média de 7.24% e estão de acordo com o ROCHA, (2014) que encontrou 7 a 12% dos materiais no estudo.

[026] 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 substancias que são desprendidas 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). 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.

[027] A análise química imediata (Tabela 1) determinou os teores percentuais de cinzas, materiais voláteis e carbono fixo (MACHADO *et al*., 2016). Os resultados obtidos do teor de voláteis foram: (82,13%) bagaço com adição de lignina, (85,50%) fração externa, (85,99%) de bagaço e (89,73%) de colmo livre de epiderme. Para carbono fixo obteve-se os resultados: (11,48%) bagaço, (8,87%) de colmo livre de epiderme, (14,55%) bagaço com lignina e (13,81%) fração externa. Em relação ao teor

de cinzas foram obtidos os valores a seguir: (0,68%) fração externa, (2,54%) bagaço, (1,4%) colmo livre de epiderme e (3,31%) bagaço com lignina.

Tabela 1: Valor do Teor de Matérias voláteis (TV)

| Material | Teor de cinzas (%) | Teor de voláteis (%) | Teor do carbono fixo (%) |
|---|---|---|---|
| Bagaço | 2,54±0,12 b | 85,99±0,59 ab | 11,48±,0,5 a |
| Colmo livre de epiderme | 1,40±0,05 c | 89,73±1,27 a | 8,87±1,22 a |
| Fração externa | 0,68±0,06 d | 85,50±0,22 ab | 13,81±0,25 a |
| Bagaço com lignina | 3,31±0,22 a | 82,13±2,24 b | 14,55±2,03 a |

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

[028] PADILLA et.al.(2016) encontraram 74,01% e 77,50% de teores de voláteis, 3,71% e 5,68% de cinzas; 16,81% e 22,28 de carbono fixo e 17,49%, e 18,24% de poder calorífico superior. A fração externa é o material que desponta na análise imediata, 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 terá uma ignição rápida, seu teor de carbono fixo indica que gerará um bom tempo de residência na queima e produzirá poucas cinzas. O teor de cinzas encontrados em fração externa (0,6%), e dos voláteis obtidos neste material analisado está em acordo aos encontrados por SILVA (2007) e GANINI (2013) que encontraram valores em torno de 81%; de materiais voláteis 1,2% de cinzas e 18,8% de carbono fixo.

[029] Os maiores teores de carbonos fixos encontrados, foram para o bagaço com adição de lignina de cana-de-açúcar, fração externa e bagaço que apresentaram os valores de 14,55%, 13,81% e 11,48% respetivamente, o menor valor foi de colmo livre de epiderme com 8,87%. Comparando com os outros resíduos, isto pode estar relacionado com maior teor de lignina insolúvel encontrado para este material. O menor teor de carbono fixo encontrado no colmo da cana-de-açúcar (8,87%) 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.

[030] O poder calorífico (PCS) é definido como a quantidade de calor liberado na combustão completa do combustível. Os valores do poder calorífico superior (Tabela 2)

e dos materiais voláteis dos resíduos estudados estão de acordo com YAMAJI *et.al*., (2015) que encontraram 17.325 MJ/Kg para o bagaço de cana-de-açúcar e 18.573 MJ/kg para a serragem de eucalipto e com (PADILLA *et.al*., 2016) que encontraram 18,24 e 17,49 para palha de cana de açúcar e fibra de coco.

[031] Ao comparar o poder calorífico das biomassas analisadas (Tabela 2), observou-se que a amostra que apresentou menor poder calorífico (porém alto entre materiais lignocelulósicos) foi a fração externa com 17,328 MJ/kg. A amostra de bagaço com adição de lignina apresentou maior poder calorífico com 18,251 MJ/Kg em relação aos demais resíduos estudados e pode ser viável para produção de briquetes, bagaço e colmo com 17,943 MJ/Kg e 17,379 MJ/Kg, respectivamente. Os valores do poder calorífico mostram que os materiais estudados podem proporcionar um bom combustível. Vale ressaltar que os resultados de PCS, encontrados pela correlação dos resíduos estudados corroboram com os valores encontrados nos trabalhos experimentais de Rodrigues (2018) e Gadelha (2019) que reportaram valores entre 15,25 MJ/Kg a 19,01 MJ/Kg e 18,12 MJ/Kg e 14,52 MJ/Kg a 18,12 MJ/Kg, respectivamente. Na observação dos resultados das análises destes resíduos nota-se o acordo deles em relação aos resultados da literatura, como anteriormente citado.

Tabela 2: Poder Calorífico Superior (PCS)

| Material | Média (MJ/Kg) |
|---|---|
| Colmo | 17,379 |
| Bagaço+lignina | 18,251 |
| Bagaço | 17, 943 |
| Fração externa | 17,328 |

[032] No que tange 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 temperatura/aquecimento de 120°C, como na compactação sem temperatura. A Tabela 3 mostra as médias das variações dimensionais dos briquetes produzidos com temperatura/aquecimento e sem temperatura. 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.

[033] Os briquetes produzidos com os resíduos de bagaço e bagaço com adição de lignina apresentaram uma baixa expansão volumétrica, e 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 aos encontrados por (YAMAJI et al., 2013: OLIVEIRA et al., 2017) que encontraram valores de 2,63 % e 2,16 %, respectivamente, para expansão volumétrica, 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 100ºC) 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

Tabela 3: Expansão volumétrica dos briquetes produzidos com aquecimento e sem aquecimento

| Material | $\overline{\Delta V}$(%) Com aquecimento | $\overline{\Delta V}$(%) 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 |

[034] Os resultados relativos aos briquetes produzidos de bagaço com adição de lignina e bagaço sem temperatura 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.

[035] Percebe-se que ao analisar a expansão volumétrica do Colmo livre de epiderme sem temperatura para sua variação quando confeccionado com temperatura 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 temperatura e com temperatura 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%, respectivamente. Assim, podemos inferir que ao se confeccionar briquetes com os resíduos de Colmo livre de epiderme e Fração externa, ambos apresentam pouco variação na expansão volumétrica em relação ao uso de temperatura, o que mostra que para esses resíduos a temperatura não apresenta uma influência significativa na expansão volumétrica.

[036] 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 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 índice de durabilidade é usado principalmente para estudar a resistência do briquete no transporte do briquete em veículos, onde podem ocorrer vibrações.

[037] Todos os briquetes produzidos com aquecimento apresentaram uma durabilidade acima da média tal como se observa na tabela 4. 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

desprendeu 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.

Tabela 4: Durabilidade dos briquetes produzidos com aquecimento

| Material | Durabilidade (%) |
|---|---|
| Bagaço | 97,740,18 a |
| Bagaço com adição de lignina | 98,02±0,32 a |
| Colmo livre de epiderme | 98,23±0,21 a |
| Fração externa | 98,54±0,07 a |

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

[038] Para os briquetes compactados sem temperatura (Tabela 5), o fenômeno foi diferente exceto para a fração externa e colmo livre de epiderme com 98,46% e 88,54% de durabilidade respectivamente, sendo que a fração externa está em acordo com BAJWA et al. (2018).

[039] Todavia os resultados obtidos para os briquetes produzidos de bagaço, bagaço com adição de lignina produzida sem temperatura apresentaram menor percentagem de durabilidade.

[040] No que tange à briquetagem, a compactação de todos os resíduos com temperatura (Tabela 4) e também a fração externa (Tabela 5) compactada sem temperatura resultaram um produto (briquete) diretamente competitivo com lenha e carvão vegetal, podendo, em alguns casos, ser um ótimo substituto da lenha e do carvão vegetal.

Tabela 5: Durabilidade dos briquetes produzidos sem aquecimento

| Material | Durabilidade (%) |
|---|---|
| Bagaço | 61,18±1,64 d |
| Bagaço com adição de lignina | 68,14±0,18 c |
| Colmo livre de epiderme | 88,54±0,18 b |
| Fração externa | 98,46±0,06 a |

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

[041] A compactação é uma alternativa, não somente para aproveitar resíduos, como para facilitar o transporte destes para aplicações em lugares distantes da fonte. A umidade dificulta a queima do combustível e reduz o poder calorífico, pois o teor de umidade de um material a ser compactado afeta diretamente na transferência de calor interno durante o processo. Esta é uma variável fundamental na qualidade, para que não haja fraturas nos briquetes. É indispensável que a faixa de umidade da matéria prima utilizada esteja na faixa de 8 a 15% (PAULA, 2006). O material utilizado para a compactação apresentou uma umidade dentro da faixa estudada por PAULA (2006). Os resíduos da cana-de-açúcar utilizados para a compactação apresentaram boa formação de briquetes, principalmente os compactados com temperatura de 120°C no processo de briquetagem excetuando os compactados com resíduos de bagaço, bagaço com adição de lignina sem temperatura que apresentaram durabilidade relativamente baixa.

[042] 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 muito boa para os briquetes feitos sem temperatura, 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 boa para a queima e boa densidade energética.

[043] A partir dos resultados obtidos no presente pedido de patente de invenção, pode-se concluir que as frações da cana-de-açúcar, como bagaço, bagaço com adição de lignina, colmo livre de epiderme e fração externa podem ser utilizados como matéria-prima de grande potencial para a produção de briquetes. Maiores temperaturas permitem a formação de um briquete com menor altura, menor diâmetro, menor volume, maior densidade energética e menor índice de contração volumétrica destacando os briquetes compactados com os resíduos de Bagaço da cana-de-açúcar e da fração externa. A temperatura de aquecimento influenciou diretamente nas características estudadas dos briquetes de resíduos de cana-de-açúcar.

REIVINDICAÇÕES

1. “**NOVO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BRIQUETES COM MAIOR DURABILIDADE ATRAVÉS DE RESÍDUOS DA CANA-DE-AÇÚCAR**”, o dito novo processo **caracterizado por** compreender as seguintes etapas:

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

- Caracterizações Químicas: em que o bagaço *in natura* e pré-tratado são caracterizados quanto a sua composição química em celulose, xilana e lignina; em que são pesados em triplicata 1,5g de bagaço de cana-de-açúcar in natura e colocados em

envelopes de papel filtro; em que os envelopes são colados no extrator shoxlet 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; em que cerca de 0,3 g da amostra (bagaço livre de extrativos ou pré-tratados) são colocadas em frasco de vidro tipo *Scotch*, e adicionando 3mL de $H_2SO_4$ 72% (m/m); em que a reação ocorre a 45ºC em banho-maria por 7 minutos, sendo interrompida com adição de 84mL de água destilada; em que essa mistura é autoclavada a 121ºC por 30 minutos e o conteúdo é filtrado em filtro de placa porosa nº4, previamente tarado; em que o resíduo sólido é lavado com água destilada, seco em estufa a 105ºC até massa constante para a determinação da lignina insolúvel; em que a fração solúvel foi usada para determinar os teores de açúcares por cromatografia líquida; em que o teor de lignina solúvel em ácido foi determinado por medida de absorbância em 205nm; em que, para o cálculo da concentração de lignina solúvel é utilizada uma absortividade de 105L/g.cm nesse comprimento de onda;

- Hidrólise Enzimática: em que são pesadas 0,1g de amostras de material pré-tratado e colocadas em tubos de ensaio; em que é preparada uma solução tampão com a enzima CellicCTec-2 (Novozymes); em que, em cada amostra é adicionada 5 mL desta solução e colocadas no aparelho Sherker (SL-222), sob agitação e em temperatura de 50°C e 150 rpm; em que as amostras são retiradas em intervalos de tempo diferentes de 2, 4, 6, 8,18 e 24 horas; em que, depois do período de reação as amostras são colocadas em banho fervendo por 5 min, centrifugada a 10.000 rpm e a fração sobrenadante utilizada para quantificação da glicose; em que as concentrações de glicose, xilose, arabinose e ácido acético são 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; em que as amostras são previamente filtradas em filtro de seringa 0,22 µm;

- Preparo do material para a produção de Briquetes: em que as frações do colmo foram separadas em externa (2 mm da extremidade contendo a epiderme), e colmo livre de epiderme como reportado na literatura (BRIENZO et al., 2014; SIQUEIRA et al., 2011);

em que as frações foram prensadas para remoção da sacarose, lavadas com água destilada e seca em estufa a 50°C; em que as amostras (Fração externa, colmo e bagaço) são moídas e selecionadas em peneira de 20 mesh.

2. "**BRIQUETES**", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** serem preparados 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); em que para cada resíduo, são produzidos 6 briquetes com temperatura (120 °C) e 6 briquete sem aplicação de temperatura totalizando 48 briquetes; em que para a produção de briquetes com aglutinante (lignina), foram adicionados 2% de lignina, ou seja, em 49 g de bagaço foi adicionado 1 g de lignina; em que a compactação do material é realizada em uma briquetadeira, com temperatura de 120°C, pressão de 100 bar, tempo de compactação de 5 minutos, resfriamento de 12 minutos.

3. "**BRIQUETES**", de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado por** serem caracterizados pelo ensaio de durabilidade, em que no tamboreador são colocados 2 briquetes totalizando a massa de 100 g, em uma velocidade de 120 rpm durante 30 minutos; em que, a cada 1 minuto é mudado o sentido de rotação do tambor para evitar que o briquete fique preso nas laterais por força centrífuga, em que, após o ensaio foi realizado peneiragem dos briquetes em peneira 6 mesh, e o que ficou retido foi pesado em balança analítica, sendo calculado a durabilidade através da equação 1:

$$DU = \frac{m_f}{m_i}\ 100 \qquad (1)$$

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).

4. "**USO DOS BRIQUETES**", de acordo com quaisquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado por** serem utilizados na queima de biomassa para gerar energia, na substituição do carvão, na substituição da lenha, e empresas termoelétricas.

FIGURA 1A

FIGURA 1B

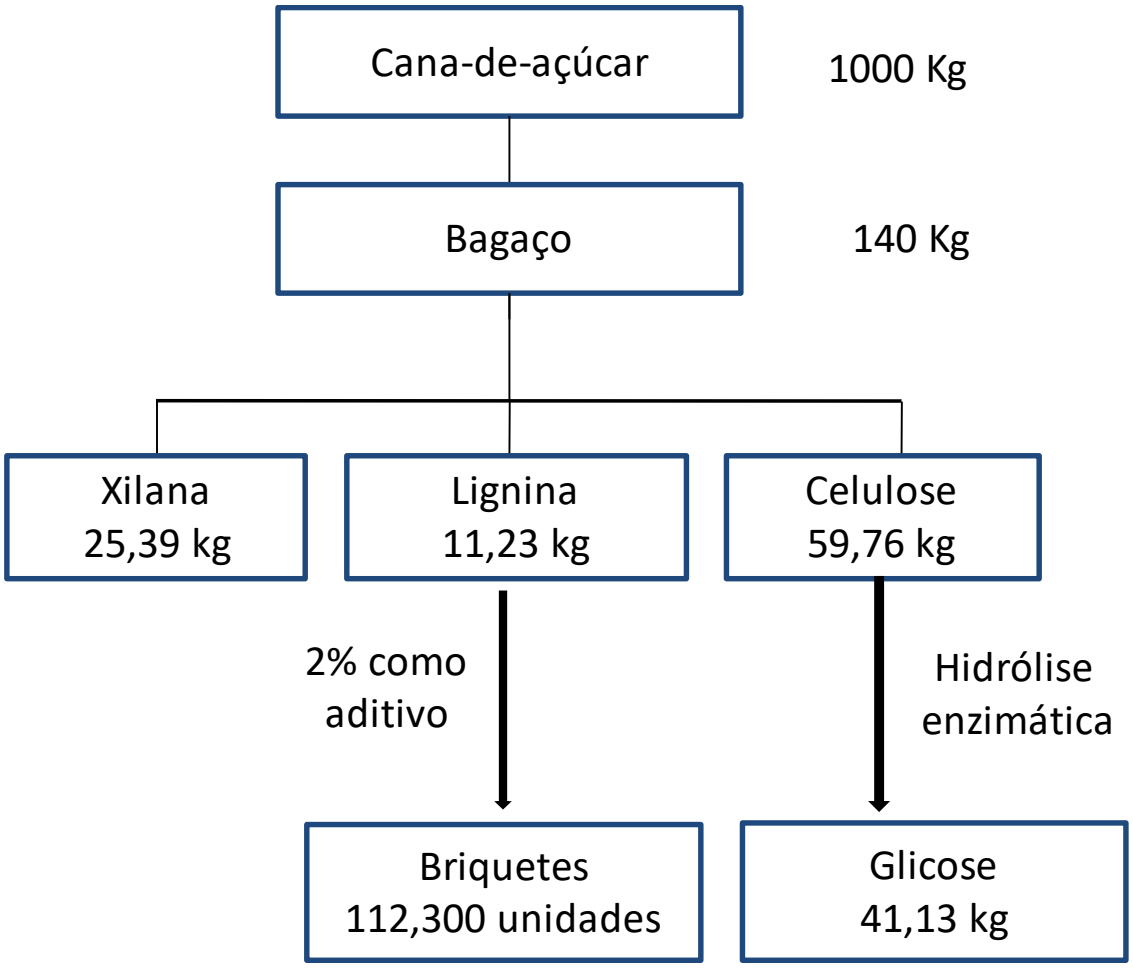
Cana-de-açúcar
1000 Kg
Bagaço
140 Kg
Xilana
25,39 kg
Lignina
11,23 kg
Celulose
59,76 kg
2% como aditivo
Hidrólise enzimática
Briquetes
112,300 unidades
Glicose
41,13 kg

**FIGURA 2**

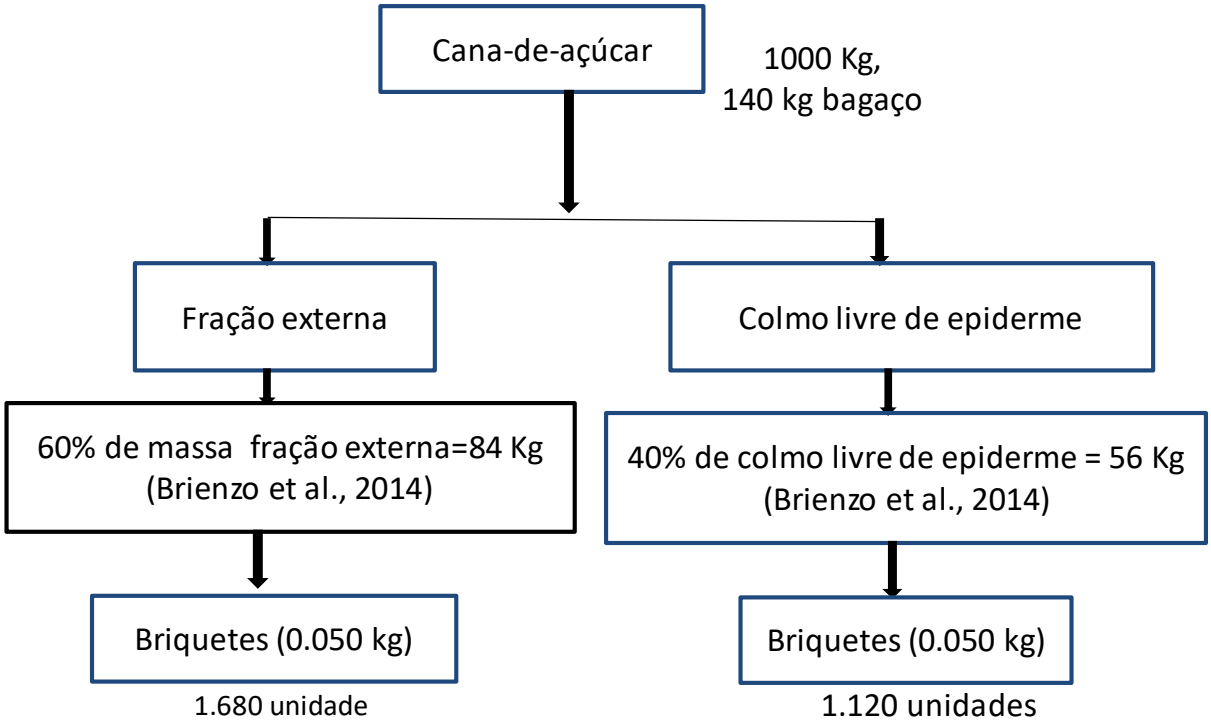
Cana-de-açúcar
1000 Kg,
140 kg bagaço
Fração externa
Colmo livre de epiderme
60% de massa fração externa=84 Kg
(Brienzo et al., 2014)
40% de colmo livre de epiderme = 56 Kg
(Brienzo et al., 2014)
Briquetes (0.050 kg)
1.680 unidade
Briquetes (0.050 kg)
1.120 unidades

**FIGURA 3**

RESUMO

**NOVO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BRIQUETES COM MAIOR DURABILIDADE UTILIZANDO FRAÇÕES DA CANA-DE-AÇÚCAR, E ADITIVOS; BRIQUETES E SEU USO.**

O presente pedido de patente de invenção refere-se a um novo processo de produção de briquetes com maior durabilidade, com adição de lignina e através do uso de resíduos da cana-de-açúcar, tais como: bagaço, colmo livre de epiderme e fração externa da cana-de-açúcar (contendo epiderme). O presente pedido de patente de invenção traz um novo processo sem uso de temperatura para obtenção dos briquetes, com uso da fração externa do bagaço da cana na composição, assim como reivindica o briquete e o seu uso. O invento avaliou os resíduos da cana-de-açúcar, como bagaço, colmo livre de epiderme e fração externa como matéria-prima para a produção de briquetes. Maiores temperaturas e maiores pressões de compactação permitiram a formação de um briquete com menor altura, menor diâmetro, menor volume, maior densidade energética e maior índice de contração volumétrica destacando os briquetes compactados com os resíduos de fração externa da cana-de- açúcar. A temperatura de aquecimento e a pressão de compactação influenciaram diretamente nas características estudadas dos briquetes de resíduos de cana-de-açúcar produzidos com temperatura. Destaca-se o efeito positivo da adição de lignina no bagaço de cana-de-açúcar na durabilidade dos briquetes, mesmo sem emprego de temperatura na confecção do briquete e principalmente a produção de briquetes com o resíduo de Fração externa sem temperatura que mostrou uma ótima durabilidade e bons parâmetros para o uso como combustível sólido.