

**ALINE BARBIERI BRUGNERA**



**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BRIQUETES COM RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE  
CARVÃO COM AGLUTINANTES**

**MESTRADO EM  
BIOENERGIA**

**GUARAPUAVA-PR**

**2016**

**ALINE BARBIERI BRUGNERA**

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BRIQUETES COM RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE  
CARVÃO COM AGLUTINANTES**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Prof(a). Dr(a). Gilmara de Oliveira Machado

GUARAPUAVA-PR

2016

**ALINE BARBIERI BRUGNERA**

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BRIQUETES COM RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE  
CARVÃO COM AGLUTINANTES**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Prof(a). Dr(a). Gilmara de Oliveira Machado - UNICENTRO

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues - UNICENTRO.

Prof. Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães – Embrapa Florestas.

GUARAPUAVA-PR

2016

*“As nuvens mudam sempre de posição, mas são sempre nuvens no céu. Assim devemos ser todo dia, mutantes, porém leais com o que pensamos e sonhamos; lembre-se, tudo se desmancha no ar, menos os pensamentos”. (Paulo Beleki).*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro plano a Deus por contribuir para superar as dificuldades impostas durante esse período de estudo.

Agradeço ao meu marido Dionízio por todo apoio, amor e paciência, Aos meus pais que mesmo distantes sempre estiveram muito presentes.

Á minha orientadora Gilmara O. Machado, um ícone em suas múltiplas atribuições e incansável no estímulo e apoio incondicional, por nunca ter desistido de me auxiliar nas piores adversidades.

Ao Prof. Dr. Everson P. Banczek pela Coorientação.

Ao pesquisador Washington Luiz Esteves Magalhães, pela acolhida num momento de extrema dificuldade, com confiança, amizade e discussões técnicas para conclusão deste trabalho.

Á EMBRAPA FLORESTAS, pelo suporte, para realizar os testes, as análises, realizar minha pesquisa. A equipe do laboratório da madeira, pelo apoio, amizade e por toda a ajuda.

Á Tyelidi pela ajuda, parceria, amizade, pelo seu tempo, pelas análises realizadas, muito obrigada de coração.

A Tainize e Bruno por me ajudarem com as análises para o trabalho, e também pela amizade e apoio.

Ao professor Paulo R P. Rodrigues, que sempre foi importante em minha vida acadêmica.

Aos meus amigos, por tanto carinho e dedicação. Em especial a minha amiga Débora Korzune.

Á Universidade Estadual do Centro-Oeste.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>IV</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>V</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>VIII</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
2.1. Objetivo geral:	3
2.2. Objetivos específicos:	3
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
3.1. Biomassa para a geração de energia	4
3.2. Carvão vegetal	5
3.3. Briquetagem	7
3.4. Qualidade dos briquetes	13
3.5. Aglutinantes	14
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>21</b>
4.1. Produção de finos de carvão	21
4.2. Aglutinantes	21
4.3. Produção dos briquetes	22
4.4. Caracterização dos briquetes	23
4.4.1. Análise imediata.....	23
4.4.2. Teste friabilidade.....	23
4.4.3. Poder calorífico superior (PCS) .....	24
4.4.4. Análise termogravimétrica .....	25
4.4.5. Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC) .....	25
4.4.6. Espectrometria de infravermelho (FTIV) .....	26
4.4.7. <i>Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)</i> 26	
4.4.8. Espectrometria de Massas (EM) .....	26
4.4.9. Análise Estatística.....	27

<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>28</b>
5.1.	Seleção dos briquetes de melhor qualidade	28
5.2.	Resultado do teste de friabilidade dos briquetes	29
5.3.	Resultados do teor de umidade e análise imediata dos briquetes	31
5.4.	Resultado da análise de DSC e TG glicerina bruta e amido de milho	35
5.5.	Análises por termogravimetria dos briquetes	38
5.6.	Resultado da análise de infra-vermelho (FTIV) para os briquetes.	41
5.7.	Resultado infravermelho para a glicerina bruta residual e para glicerina P.A	43
5.8.	Resultado da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	46
5.9.	Resultado da análise de espectrometria de massa (EM) para a glicerina bruta residual	50
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>52</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>53</b>
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>54</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição da área de plantios florestais com Pinus e Eucalyptus no Brasil (ABRAF, 2012). .....	6
Figura 2. Reação de transesterificação de gorduras animais e vegetais. (NAIK et al. 2010)...	16
Figura 3. Formulas químicas do glicerol: a-empírica, b-molecular, c- estrutural. ....	17
Figura 4. Homogeinização dos aglutinantes com os finos de carvão.....	22
Figura 5. Briquetadeira modelo LB – 32 da .....	23
Figura 6. Cilindro rotativo (FRANÇA, 2015). .....	24
Figura 7. Analisador de TGA SHIMADZU .....	25
Figura 8. Espectrômetro de massa, adaptação de Head Space 80 (PFEIFFER).....	27
Figura 9. Briquetes que apresentaram melhores propriedades mecânicas. ....	29
Figura 10. Briquetes recém-saídos da briquetadeira. ....	30
Figura 12. Análise por termogravimetria de uma amostra de glicerina residual da produção do Biodiesel. ....	36
Figura 11. Análise de TG e DTG para glicerol USP (99,9% puro), (MATURANA, 2011)...	36
Figura 13. DSC da mistura amido de milho e glicerina residual.....	37
Figura 14. Análise de TG e DTA para a mistura glicerina bruta e amido de milho.....	37
Figura 15. Análise termogravimétrica B15:15. ....	38
Figura 16. Análise termogravimétrica B30:10 glicerina bruta residual. ....	39
Figura 17. Análise termogravimétrica B30:10 com glicerina P.A. ....	40
Figura 18. Espectro no infravermelho do B15:15 realizado sob filme líquido em pastilha de KBr .....	41
Figura 19. Espectro no infravermelho B30:10 realizado sob filme líquido em pastilha de KBr. ....	41
Figura 20. Espectro no infravermelho B30:10 P.A realizado sob filme líquido em pastilha de KBr. ....	42
Figura 21. Espectro de absorção gerado no IR da glicerina P.A (MATTOS, 2014). ....	44
Figura 22. Espectro de absorção gerado no IR da glicerina bruta residual. ....	44
Figura 23. Micrografia obtidas por MEV de amostra do resíduo de carvão vegetal. Aumento 1500 vezes. ....	46
Figura 24. Espectros de EDS do resíduo de carvão vegetal. ....	47
Figura 25. Micrografias obtidas por MEV do B15:15. Aumento 1000 vezes. ....	48
Figura 26. Micrografias obtidas por MEV do B30:10. Aumento 1000 vezes. ....	48
Figura 27. Espectro de EDS do B15:15.....	49
Figura 28. Espectro de EDS do B30:10.....	49
Figura 29. O espectro de massa para a glicerina bruta residual. ....	50
Figura 30. Espectro de massa do glicerol (ALVARENGA, 2011). ....	51



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Vantagens e desvantagens do processo de compactação de resíduos de biomassa (BHATTACHARYA, 2004). .....	8
Tabela 2. Comparação do consumo de briquete e lenha. (DIAS, et al. 2012).....	9
Tabela 3. Preços médios de venda dos briquetes e péletes (com frete). (DIAS, et al. 2012)..	10
Tabela 4. Análise estratégica da oferta e demanda de briquetes e péletes no Brasil. (DIAS, 2012).....	10
Tabela 5. Principais propriedades físico-químicas do glicerol (BASTOS et al. 2003). .....	17
Tabela 6. Condições experimentais adotadas nos testes de combustão com óleo diesel e glicerina bruta, no forno, relacionando os testes D1-G1, teste D2-G2 e teste D3-G3 (MAZAK et al. 2015).....	19
Tabela 7. Quantidade de cada componente na formação dos briquetes. ....	28
Tabela 8. Resultado do teste de friabilidade dos briquetes.....	29
Tabela 9. Resultado de friabilidade dos briquetes. ....	30
Tabela 10. Valor médio do teor de umidade .....	31
Tabela 11. Valor médio da análise imediata e o poder calorífico dos briquetes e carvão.....	32
Tabela 12. Estatística e coeficientes para a equação de regressão do PCS. ....	33
Tabela 13. Resultado dos grupos funcionais presentes na glicerina bruta, B15:15 e B30:10 e glicerina P.A ( <sup>1</sup> Silverstein et al.2005.) .....	42
Tabela 14. Resultado dos grupos funcionais presentes na glicerina bruta residual e glicerina P.A ( <sup>1</sup> Silverstein et al.2005.) .....	45
Tabela 15. Composição elementar finos de carvão vegetal.....	47

## RESUMO

BRUGNERA, Aline Barbieri. **Estudo da produção de briquetes com resíduos da indústria de carvão com aglutinantes**, 2016. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava-PR. 2016.

O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar as propriedades energéticas de briquetes produzidos a partir de resíduos de finos de carvão vegetal e glicerina da produção do biodiesel, o pó de carvão foi aglutinado com amido de milho usando-se glicerina como plastificante. Na composição dos briquetes a mistura amido de milho e plastificante foi adicionada na proporção 20, 30, 35, 40 e 60 partes em peso para 100 partes de carvão vegetal. As misturas realizadas foram levadas para uma briquetadeira hidráulica de laboratório, onde foi aplicada uma pressão de  $105,5 \text{ kgf.cm}^{-2}$  e temperatura de  $115 \text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 15 minutos. Os briquetes produzidos que tiveram as melhores características de resistência mecânica e não se fragmentaram quando retirados da briquetadeira foram os B15:15 (15 g glicerina bruta, 15 g de amido) e o B30:10 (30 g glicerina bruta, 10 g de amido). No teste de friabilidade, os briquetes apresentaram um índice de quebra e abrasão semelhantes com boa resistência mecânica; propriedade essencial no processo de transporte e armazenamento. O teor de umidade do carvão vegetal de 8 % não sofreu aumento com a adição dos aglutinantes e os briquetes não necessitaram de secagem após produção. O poder calorífico superior (PCS) em função a análise imediata evidenciou uma associação positiva entre o poder calorífico e o teor de carbono fixo e negativa com o teor de cinzas. Devido ao baixo PCS do carvão vegetal utilizado, o PCS dos briquetes ficou em torno de  $20,93 \text{ MJ/kg}$ , a análise do teor de cinzas foi em torno de 19%. A estabilidade térmica dos briquetes, determinada por TGA e DSC, apresentou comportamentos semelhantes, com pequena diminuição comparada à estabilidade térmica de briquete produzido com glicerina pura. A análise de EDS para os finos de carvão mostrou que o material não contém metais pesados. Caracterizações por espectrometria de infravermelho e de massa também não evidenciaram a presença de compostos aromáticos tóxicos na glicerina residual. O presente trabalho apresentou ser possível produzir briquetes de carvão com amido e glicerina bruta, resíduos estes que podem ser usados como fonte de energia.

**Palavras-Chave:** Biomassa, Coproduto, Bioenergia.

## ABSTRACT

BRUGNERA, Aline Barbieri. **Estudo da produção de briquetes com resíduos da indústria de carvão com aglutinantes**, 2016. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava - PR. 2016

The main objective of this research was to evaluate the energetic properties of briquettes made from charcoal fines and waste glycerin from biodiesel production, coal dust was agglutinated with corn starch using glycerin as a plasticizer. In the briquettes composition, the mixture of corn starch and plasticizer was added in the proportion 20, 30, 35, 40 and 60 parts by weight to 100 parts of charcoal. The mixtures made were taken to a hydraulic briquetter laboratory, where a pressure of 105.5 kgf.cm<sup>-2</sup> and temperature of 115 ° C for 15 minutes was applied. The produced briquettes, that had the best mechanical resistance characteristics and is not fragmented when removed from the briquetter, were B15: 15 (15 g crude glycerin, 15 g starch) and B30: 10 (30 g crude glycerin, 10 g starch ). In the friability test, the briquettes showed a breaking rate along with good mechanical abrasion resistance; essential property in the transportation and storage process. The moisture content of 8% charcoal did not increase with the binders' adding and the briquettes did not require drying after production. The gross calorific value (PCS) due to the immediate analysis showed a positive association between the calorific value and the fixed and negative carbon in the ash content. Due to the low PCS charcoal used, the PCS of the briquettes was around 20.93 MJ / kg, the analysis of the ash content was around 19%. The thermal stability of the briquettes, as determined by TGA and DSC showed a similar behavior, with a slight decrease thermal stability compared to briquette produced with pure glycerin. EDS analysis for the coal fines showed that the material does not contain heavy metals. Characterization by infrared and mass spectrometry also showed no presence of toxic aromatic compounds in the residual glycerol. This study showed possible to produce coal briquettes crude glycerin and starch, these residues can be used as an energy source.

**Key Words: Biomass, coproduct, Bioenergy**

# 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos é crescente o interesse por fontes energéticas alternativas e sustentáveis e, dentro desse contexto, destaca-se a utilização de biomassa como alternativa ou em conjunto com os combustíveis fósseis (BERMANN, 2008).

O Brasil detém uma das matrizes energéticas mais limpas do mundo, e mesmo assim ocupa a 13ª posição no ranking dos emissores de CO<sub>2</sub> da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE). Com a Política Nacional sobre Mudança do Clima (PNMC), o país se comprometeu a reduzir os gases de efeito estufa (GEEs) aqui gerados em mais de 35% até 2020 (Brasil, 2013).

O carvão vegetal é uma fonte de energia renovável de expressiva importância em nosso país. Em média, cerca de um quarto da produção mundial de carvão vegetal advém do Brasil (PEREIRA, 2009). Em 2012, consumiu-se cerca de 33 milhões de metros cúbicos deste insumo, sendo que mais de dois terços desse volume foram destinados às indústrias de siderurgia e metalurgia, sobretudo no estado de Minas Gerais (Brasil, 2013).

Um problema associado à característica física do carvão vegetal é a sua friabilidade, sua capacidade de se fragmentar em pequenos pedaços de acordo com o manuseio. Conforme Quirino (1991), durante as fases de produção, transporte e manuseio o carvão gera em torno de 25% de finos, dificultando ou até mesmo inviabilizando sua utilização. Uma solução para este resíduo é a briquetagem. A briquetagem dos finos de carvão vegetal é uma forma de convertê-los num combustível de boa qualidade (Pereira et al. 2009). De acordo com Benício (2011), a briquetagem faz uso da compactação de biomassas para a produção de combustíveis sólidos com boas qualidades física, química e calorífica.

A utilização de briquetes possui as seguintes vantagens: são produzidos em tamanho padrão, espaço de armazenagem reduzido, produto higiênico sem os inconvenientes da lenha, produto 100% reciclado, haja vista que se trata de combustível renovável, que permite o aproveitamento do resíduo da geração de carvão e da fabricação de biodiesel.

Os briquetes podem ser utilizados em diversas empresas que possuam forno ou caldeira para a queima direta, como exemplo: padarias, pizzarias, frigoríficos, olarias e churrasarias.

Este trabalho propõe o estudo de briquetes gerados a partir da compactação residual de resíduos de fino de carvão vegetal, utilizando glicerina bruta, resíduo da produção de

biodiesel, como plastificante. O briquete produzido contribui para o menor dano ao meio ambiente e um aproveitamento integral dos resíduos do carvão e da glicerina bruta, sem pré-tratamento destes.

## **2. OBJETIVOS**

### **1. Objetivo geral:**

O objetivo principal desta pesquisa é a utilização dos resíduos de carvão vegetal via moldagem de briquetes usando como aglutinante amido de milho e glicerina bruta do processo de fabricação de biodiesel.

### **2. Objetivos específicos:**

- Encontrar a melhor proporção resíduo/aglutinante para formação do briquete
- Análise imediata dos briquetes
- Testar a friabilidade nos briquetes

### **3. REVISÃO DA LITERATURA**

#### **3.1. Biomassa para a geração de energia**

Nos dias atuais, a busca por novas alternativas para produção de energia, tem sido alvo de estudo e pesquisa da comunidade científica. O uso da biomassa é apontado como uma grande opção que pode contribuir para o desenvolvimento sustentável nas áreas ambiental, social e econômica e pode ser utilizada em conjunto com os combustíveis fósseis (BERMANN, 2008).

A biomassa é todo material orgânico, de origem não fóssil, que possua energia disponível para queima, isso inclui todos os tipos de vegetais, ou seja, toda matéria orgânica de origem vegetal que pode ser utilizada na geração de energia (OMACHI, I. H. et al.;2004).

O uso da biomassa para geração de energia é conhecido desde as primeiras civilizações, na produção de fogo, seu uso se tornou acentuado no século XVIII com a revolução industrial, onde novas tecnologias no transporte e na indústria alteraram profundamente os sistemas produtivos e a vida em sociedade.

O Brasil dispõe de uma matriz elétrica de origem predominantemente renovável, com destaque para a geração hidráulica que responde por 65,2% da oferta interna. As fontes renováveis representam 74,6% da oferta interna de eletricidade no Brasil, que é a resultante da soma dos montantes referentes à produção nacional mais as importações, que são essencialmente de origem renovável. (BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2015).

O Brasil detém uma das matrizes energéticas mais limpas do mundo, e mesmo assim ocupa a 13ª posição no ranking dos emissores de CO<sub>2</sub> da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE). Com a Política Nacional sobre Mudança do Clima (PNMC), o país se comprometeu a reduzir os gases de efeito estufa (GEEs) aqui gerados em mais de 35% até 2020 (Brasil, 2013).

As principais impurezas dos combustíveis são enxofre e cinzas. A combustão do enxofre, presente nos combustíveis fósseis em altas concentrações é baixa na biomassa, gera o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), que pode combinar-se com água formando ácido sulfúrico diluído ou na atmosfera se transformar em outro composto potencialmente perigoso. Por ter um baixo teor de enxofre, o uso da madeira e carvão vegetal para a produção de energia apresenta menores problemas de poluição, quando comparados aos combustíveis fósseis (CUNHA, et



al. 1989).

A emissão de CO<sub>2</sub> pela queima da biomassa, normalmente é compensada por um novo plantio de biomassa. Produz acentuado desenvolvimento do setor rural e por possuir um custo atrativo torna-se uma energia promissora em muitas regiões. A biomassa é uma das fontes para produção de energia com maior potencial de crescimento nos próximos anos. Tanto no mercado internacional quanto no interno, ela é considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e a consequente redução da dependência dos combustíveis fósseis. Dela é possível obter energia elétrica e biocombustíveis, como o biodiesel e o etanol, cujo consumo é crescente em substituição a derivados de petróleo como o óleo diesel e a gasolina. (ANEEL, 2012).

A energia proveniente do carvão vegetal e da lenha corresponde a 8,1% dos 39,4 da energia renovável da matriz energética brasileira (BALANÇO ENERGETICO NACIONAL, 2015).

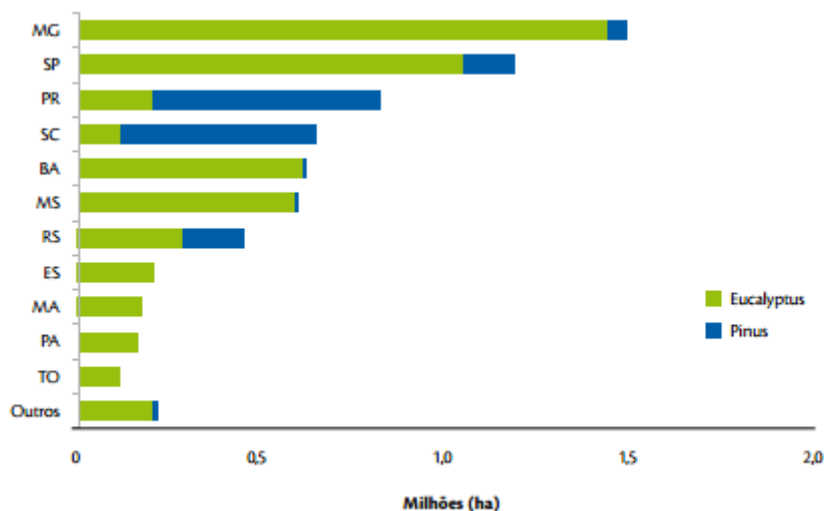
### **3.2. Carvão vegetal**

O carvão vegetal é obtido a partir da pirólise ou carbonização de madeira. O carvão possui uma estrutura porosa, devido ao fato que a água e os compostos voláteis contidos na madeira foram eliminados, deixando espaços vazios, isso explica a baixa densidade apresentada pelo carvão, em torno de 200 a 400 kg.m<sup>-3</sup>, dependendo do tempo de carbonização a que a madeira foi submetida. Em termos de rendimento, a carbonização vegetal bem conduzida pode gerar até 40 kg de carvão vegetal a partir de 100kg de madeira seca; ou seja, um rendimento de 40% (BENITES, 2010).

O Brasil é um dos maiores produtores e consumidores de carvão vegetal do mundo, respondendo por cerca de 30% da produção mundial. Cerca de 80% da produção no Brasil é centrada na siderurgia para a produção de ferro gusa, ferro ligas e aço. Além da siderurgia, o carvão possui inúmeras funcionalidades, como o uso doméstico, carvão metalúrgico, carvão para gasogênio, carvão ativo, carvão para a indústria química e carvão para a indústria de cimento, além da geração de energia elétrica em termelétricas (AMS, 2009).

No Brasil existem 6,51 milhões de hectares de área total plantada de eucaliptos e pinus, destes 23,6% estão localizadas em Minas Gerais. Este Estado é o maior produtor nacional de carvão vegetal do país (AMS, 2012). Cerca de 46,8% do carvão vegetal

consumido no Brasil é proveniente de florestas nativas e o restante provém de florestas plantadas (AMS, 2012). A Figura 1 mostra a distribuição de áreas de plantios florestais de Pinus e Eucalyptus no Brasil:



**Figura 1.** Distribuição da área de plantios florestais com Pinus e Eucalyptus no Brasil (ABRAF, 2012).

O carvão vegetal é produzido pela carbonização da madeira, que se caracteriza por ser um processo de decomposição térmica. A fabricação de carvão vegetal pode envolver processos industriais modernos; no entanto, no Brasil, na maioria dos casos ainda são utilizados métodos rudimentares com uso de fornos de alvenaria, conhecidos por “Rabo- quente”, “Superfície” e “Encosta”, cada qual tendo características específicas de produção (CENBIO, 2008). O desenvolvimento limpo é promovido pelo reflorestamento, por promover a fixação de carbono atmosférico na forma de florestas cultivadas, condição esta reconhecida por órgãos internacionais no repasse de recursos na forma de créditos de carbono (VITAO, et al. 2009). O processo de produção e uso do carvão vegetal fornece adicionalmente o alcatrão e o extrato pirolenhoso, que já são obtidos comercialmente por meio de lavadores de fumaça, tais componentes são industrializados para produção de diversos produtos para fins agrícolas, para a indústria química e alimentícia (BENITES, et al. 2010).

Um dos problemas associados ao carvão vegetal se deve a uma de suas propriedades físicas principal, a friabilidade, ou seja, sua capacidade de se fragmentar em pequenas partículas. Desta forma, o carvão vegetal, durante as fases de produção, transporte, manuseio, peneiramento nas indústrias siderúrgicas principalmente, gera em torno de 25% de finos

(QUIRINO, 1991), resíduos que muitas vezes são responsáveis por danos ambientais, quando descartados de forma irregular na natureza. Para a utilização em alto-fornos onde são desejáveis carvão com alta resistência e formato geométrico específico, esses finos são indesejáveis (FONTES et al. 1989).

A necessidade de recuperação desses finos de carvão fica clara, pois estes possuem grande potencial energético. De acordo com o Relatório do “Balanço Energético 2012” foram produzidas 7,933 milhões de toneladas de carvão vegetal, dos quais 86% foram destinados para as indústrias (MME, 2012). A tecnologia atual de produção, formada basicamente por fornos de alvenaria produziu 6,9 milhões de toneladas de carvão vegetal (CGEE, 2014), evidenciando assim o potencial de geração de finos de carvão no Brasil.

A briquetagem de finos de carvão vegetal surge como uma forma de agregar valor a esse resíduo, aumentando a densidade energética, gerando assim mais energia em um menor volume, facilitando o transporte e armazenamento desses materiais, com a vantagem de reduzir o impacto de exploração irracional das florestas.

### **3.3. Briquetagem**

O processo de produção de briquetes é chamado de briquetagem, consiste na densificação dos finos, com o uso de prensadas ou pressão, com ou sem aquecimento. As pequenas partículas são prensadas, geralmente com ligante adequado, para formar sólidos com formato definido e alta densidade, que possuem maior valor comercial (FAAIJ, et al. 2005).

A primeira patente relacionada à briquetagem foi concedida a Willian Easby, em 1848 (LYNC,2005). O processo desenvolvido por Easby possibilitava a formação de aglomerados sólidos de formas e tamanhos variados. Com isso, materiais de pequeno ou nenhum valor agregado podiam ser transformados em um produto de elevado valor. Os materiais agora poderiam ser utilizados como combustíveis para máquinas a vapor, em forjas, na culinária e em outras aplicações.

As primeiras iniciativas de utilização industrial do processo de briquetagem no Brasil ocorreu no início da década de na 60 na CSBM - Companhia Siderúrgica Belgo Mineira, na usina de João Monlevade, MG, com a instalação de um equipamento da empresa alemã Humboldt, para briquetagem de finos de carvão vegetal (PEREIRA, 2009).

A recente preocupação ambiental, resultando em leis cada vez mais rígidas, fez com

que a briquetagem ganhasse um novo impulso de aplicação na indústria. Hoje ela constitui-se numa excelente alternativa para a reutilização de rejeitos industriais (finos de carvão vegetal, turfa, plásticos, lixo biológico, limalhas metálicas e outros) seja como fonte de energia, ou seja, como matéria-prima, agregando valor a estes produtos, atendendo assim à crescente demanda por matérias primas e energias renováveis. As vantagens e desvantagens do processo de compactação de resíduos de biomassa podem ser observadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Vantagens e desvantagens do processo de compactação de resíduos de biomassa (BHATTACHARYA, 2004).

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumento do conteúdo calorífico do material por unidade de volume</li> <li>• Maior facilidade dos processos de transporte e estocagem</li> <li>• O combustível produz uma queima uniforme e de qualidade</li> <li>• O processo ajuda a resolver o problema da disponibilidade dos resíduos</li> <li>• Elimina a possibilidade da combustão espontânea na estocagem</li> <li>• Reduz a biodegradação dos resíduos</li> <li>• Devido à baixa umidade, atinge rapidamente temperaturas altas, produzindo menos fumaça, cinzas e fuligem, se comparado com a lenha</li> <li>• O material resultante da compactação atinge uma maior temperatura de chama e tem uma maior regularidade térmica mantendo o calor homogêneo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Algumas características indesejáveis na combustão observadas algumas vezes no caso de briquetes</li> <li>• Tendência destes em se desmancharem quando expostos à água ou submetidos à alta umidade.</li> </ul>

O preço do carvão vegetal é baixo, quando comparado a outras fontes energéticas,

podendo inviabilizar a comercialização de briquetes ou deixar margens de lucro muito estreitas. Alguns fatores devem ser considerados no estudo de viabilidade econômica de plantas de briquetagem e comercialização do produto. Aspectos como preço e características da matéria-prima são necessários para que haja uma análise do custo de transporte até o local onde o material será briquetado ou do briquete até o consumidor final. Além disso, é necessário que se busque meios que amortizem os valores, procurando baratear o produto. Os custos de produção deverão ser semelhantes aos preços dos combustíveis energéticos, embora maiores preços em alguns mercados, como o doméstico e o comercial, ainda são viáveis devido aos fatores compensatórios de seus produtos, como menor umidade, uniformidade geométrica e poder calorífico. A complexidade da planta de briquetagem influencia significativamente nos custos de investimento e deve ser avaliada em função dos volumes de produção previstos (BEZZON, 1994).

Nas capitais e grandes cidades, o briquete possui um papel relevante, competindo diretamente com a lenha e o carvão vegetal. Em especial, o segmento de panificação no Brasil é composto por mais de 63 mil panificadoras. Considerando-se que no Brasil, cada panificadora utilizasse em média 4 t/mês de briquetes, seriam necessários 252.000 t/mês de briquetes para abastecer esse setor (DIAS, et al. 2012). Na Tabela 2 é feita uma comparação do consumo de briquetes e de lenha no ano de 2012.

**Tabela 2.** Comparação do consumo de briquete e lenha. (DIAS, et al. 2012).

Utilização	Consumo mensal (t/mês) briquete	Consumo mensal (t/mês) lenha
Padarias com forminhos	1,5	3,08
Pizzarias fornos 6 pizzas	2	3,92
Lareiras médias	1	1,96
Caldeiras 2 t k/h	15	29,4
Caldeiras 4 t k/h	30	58,8
Fogões a lenha	1	1,9

Os preços médios de venda dos briquetes provenientes de serragem de madeira giram em torno de R\$ 250 a R\$ 350, com frete realizado até um raio de 50 km. Esse valor parece ser ligeiramente menor para os briquetes a partir de casca de arroz (R\$ 300) e, bem acima, para os

briquetes de finos de carvão. O preço médio de venda dos péletes também se situa acima daquele verificado para os briquetes de resíduos de madeira exposto na Tabela 3 (DIAS, et al. 2012).

**Tabela 3.** Preços médios de venda dos briquetes e péletes (com frete). (DIAS, et al. 2012).

Briquete feito de:	R\$ (t)
Serragem de madeira	250 – 350
Outros resíduos florestais	270 – 320
Casca de arroz	300
Finos de carvão (resíduo de carvoaria)	1.000 – 1.600
Pélete feito de	R\$ (t)
Serragem	430 – 450

A Tabela 4 expõe um conjunto de elementos estratégicos para a consolidação e crescimento do setor, detalhando os pontos fortes e fracos da oferta e as oportunidades e ameaças da demanda. Essa sistematização foi efetuada a partir da consulta a empresas produtoras de briquetes (principalmente) e péletes, da análise de tendências nacionais e internacionais e das informações obtidas pelo autor (GENTIL, 2008).

**Tabela 4.** Análise estratégica da oferta e demanda de briquetes e péletes no Brasil. (DIAS, 2012)

Pontos fracos	Equipamentos inadequados e desgastes das peças ao utilizar matérias-primas alternativas; Custos elevados de frete das matérias-primas e dos produtos; Consumo de energia é elevado na secagem; Estudos e estatísticas sobre o setor (produção, custos de produção, mercado atual e potencial) são insuficientes; Concorrência de derivados do petróleo, lenha e eletricidade; Vulnerabilidade de matéria prima a umidade; Canais de distribuição insuficientes elevam os custos; Faltas de recursos técnicos voltados para a capacitação no setor;
Pontos fortes	Elevado poder calorífico dos briquetes e péletes; Produtos são compactos e homogêneos; Facilidade de transporte, manuseio e estocagem; Ausência de descartes químicos ou físicos; Poucas emissões e odores na queima; Forte apelo ambiental ;
Ameaças	Ausência de especificações técnicas dos briquetes; Escassez de laboratórios para a realização de análises e ensaios ;

Oportunidades	<p>Sazonalidade da produção agrícola e de resíduos e possível escassez de matérias-primas;  Baixa escala de produção;  Ausência de incentivo do governo ao setor e taxas de juros elevadas;  Ausência de portarias e normas que regulamentem a produção e uso de briquetes e péletes;</p> <p>Estimulo ao aumento do uso de energias renováveis no Brasil e em outros países;  Implantação da política nacional de resíduos sólidos ( PNRS);  Diversidade de aplicação dos produtos (caldeiras, pizzarias, padarias, olarias, cerâmicas, indústrias, etc.);  Aumento da competitividade quando aumenta o preço da lenha ;  Possibilidade de introdução de produtos com novas composições;  Possibilidade de isenção ou redução de impostos e taxas;  Promoção de exportação para países europeus, norte-americanos e asiáticos;  Possibilidade de comercialização de energia elétrica trazidas pelas resoluções normativas nº482 e nº493 de 2012 publicadas pela Agência Nacional De Energia Elétrica (ANEEL).</p>
---------------	---

Quanto às condições de operações, as técnicas de compactação podem ser classificadas em duas categorias, as do Tipo A – compactação quente e com alta pressão e as do Tipo B – compactação fria e com baixa pressão. O segundo tipo de compactação fria com baixa pressão é o mais importante em relação à variedade de materiais que pode processar e as características dos produtos obtidos, tanto que se tornou o mais comum e o termo compactação usualmente se refere a esse tipo de técnica. A compactação em condições de elevada pressão permite a obtenção de um produto com maior densidade e maior durabilidade, principalmente em relação a manuseio e transporte (OLIVEIRA, 2013).

Em relação aos tipos de operação, os processos de compactação podem ser subdivididos em duas categorias: Tipo 1 – Compactação feita de uma só vez e Tipo 2 – Compactação contínua, (BHATTACHARYA, 2004).

Atualmente, devido as pressões ambientais pela otimização no uso de recursos naturais, busca-se desenvolver metodologias para a briquetagem de resíduos, sendo que todo resíduo de origem vegetal pode ser compactado, bastando atender às necessidades de granulometria e teor de umidade exigidos pelo processo. Esse processo possui a vantagem de transformar um resíduo de baixíssima densidade em briquetes de qualidade e de um maior valor econômico (OLIVEIRA, 2013).

Segundo Silva (2007), embora a compactação seja uma tecnologia bastante conhecida, não há um consenso a respeito do processo mecânico mais adequado para efetuar-se a

compactação da biomassa. Os equipamentos empregados podem ser classificados em quatro grupos: prensa peletizadora, prensa extrusora de pistão mecânico, prensa hidráulica e prensa extrusora de rosca sem fim.

Prensa peletizadora: é um equipamento que opera pelo processo extrusivo. É o princípio dos equipamentos de produção de ração animal, onde há necessidade de injeção de vapor para aquecer a corrigir a umidade (SILVA, 2007).

Prensa extrusora de pistão mecânico - tecnologia desenvolvida desde o princípio do século e bastante conhecida no mundo. Um pistão ligado excentricamente a um grande volante força o material a ser compactado por meio de um tronco de cone (SILVA, 2007).

Prensa hidráulica - equipamento que usa um pistão acionado hidraulicamente. O material a ser compactado é alimentado lateralmente por uma rosca sem fim. Uma peça frontal ao embolo abre e expulsa o briquete quando se atinge a pressão desejada. Não é um processo extrusivo e a pressão aplicada geralmente é menor que em outros métodos, produzindo briquetes de menor densidade. (SILVA, 2007).

Prensa extrusora de rosca sem fim: processo muito usado para resíduos, no exterior, no qual uma rosca sem fim produz briquetes com furo central em um processo contínuo. É importante comparar estes processos com relação à exigência de umidade do resíduo, em função do consumo de energia na secagem. As extrusoras de rosca e de pistão mecânico trabalham com material a 10-12% de umidade. As de pistão hidráulico aceitam material com 18-20% de conteúdo de umidade. As peletizadoras trabalham com resíduos com até 20% de conteúdo de umidade, usando pressões de 80 a 320 kg/cm<sup>2</sup>. De qualquer maneira, a umidade que permanece no briquete após a prensagem virá a reduzir seu poder calorífico (SANTOS, 2008).

No Brasil, não há normas específicas para análise de propriedades de biomassa compactada, embora a produção de briquetes e péletes existam há muitos anos. O que se observa é que estudiosos no assunto utilizam métodos de análise próprios ou adaptam normas ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), utilizadas para o carvão vegetal. O principal movimento para normatização de péletes e briquetes no Brasil é do Serviço Florestal Brasileiro (SFB/MMA) que propõe classes de qualidade para briquetes e péletes, baseadas no respectivo teor de cinzas, no tipo de utilização (industrial ou doméstica), na origem dos resíduos e no processo de fabricação (BRAGA, 2015).

O processo de fabricação destes briquetes divide-se em moagem, classificação do



carvão; mistura do aglutinante; prensagem; e secagem dos briquetes(BRAGA, 2015)..

### **3.4. Qualidade dos briquetes**

Para se obter um briquete de boa qualidade, a escolha do aglutinante e do resíduo utilizado é fundamental. O teor de umidade, cinzas, tamanho de partículas são fatores que comprometem a qualidade do briquete (COSTA, D.R. et al.2010).

O teor de cinza representa a fração inerte da amostra, a qual é incombustível (parte inorgânica, contendo geralmente cálcio, potássio, fósforo, entre outros). Quando este apresenta valores elevados, reduz-se o PCS, que possui relação direta com a composição química da matéria-prima queimada.

A granulometria dos resíduos também influencia na qualidade do briquete, ou seja, quanto menor a partícula melhor o processo de carbonização e maior a resistência mecânica. Melo (2000) avaliou a qualidade dos briquetes produzidos com cinco granulometrias de finos de carvão vegetal, quatro proporções de alcatrão de madeira anidro e três pressões de compactação e concluiu que os briquetes confeccionados com as menores partículas de carvão apresentaram os melhores resultados para composição química e características físicas e mecânicas. Observou também que a densidade aparente, a porosidade e a resistência mecânica dos briquetes foram influenciadas principalmente pela pressão de compactação, seguida da proporção de alcatrão.

Para uso siderúrgico, são necessárias as seguintes características: materiais voláteis abaixo de 15 %, carbono fixo acima de 73 %, teor de enxofre abaixo de 0,5 % e resistência mecânica à compressão à quente superior à 70 kg/cm<sup>2</sup> (QUIRINO, 2003).

Pereira (2008) analisando as características físicas e químicas de briquetes produzidos com finos de carvão vegetal e aglutinante de silicato de sódio constatou que os briquetes são uma fonte viável para geração de energia e aproveitamento de resíduos. Considerando o poder calorífico, Pereira (2008) concluiu que os briquetes têm boa aplicação como fonte energética em usos doméstico e comercial, tais como churrasqueiras, fornos de pizzarias e restaurantes, lareiras, caldeiras e outros. Os maiores valores médios de poder calorífico e teor de carbono fixo foram apresentados pelos briquetes produzidos com a fração de finos retida na peneira de 20 mesh e 15% de aglutinante de silicato de sódio.

Existe uma grande perspectiva, sob o ponto de vista energético, de substituir finos de

madeira, ou outras fontes térmicas por briquetes de finos de carvão vegetal, uma vez que é crescente a preocupação com a importância econômica e estratégica da agroenergia e dos biocombustíveis (LUCENA et al. 2008).

Dependendo do uso, os briquetes deverão possuir características desejáveis para atender o mercado consumidor, como, por exemplo, o siderúrgico, onde o briquete atua como termorreduzidor, necessitando assim possuir resistência térmica. Já para o uso doméstico, a baixa toxidez é a propriedade mais importante, seguida da resistência ao manuseio, facilidade de acendimento, facilidade de transporte e estocagem (QUIRINO, 2003).

### **3.5. Aglutinantes**

Para a produção dos briquetes de finos de carvão vegetal, normalmente são utilizados aglutinantes para propiciar e manter a agregação das partículas, pois o carvão vegetal não possui características intrínsecas de aglutinação, ou seja, o briquete não se forma após compactação, ou suas características físicas ficam comprometidas (QUIRINO, 2003). A escolha do aglutinante se baseia, geralmente, nos gastos e na qualidade desejada. Outro ponto importante a se considerar na escolha do aglutinante é a emissão de fumaça e o desprendimento de gases poluentes durante a sua queima, que limitarão ou não seu uso. Com isso, o estudo do melhor material ligante é de fundamental importância no processo de briquetagem. O aglutinante escolhido não deve prejudicar as características energéticas do carvão, diminuindo o rendimento calorífico, aumentando o teor de voláteis e cinzas, e seu gasto não poderá inviabilizar economicamente o briquete (FONTES et al. 1989).

Segundo Pietsch (1976), citado por Pereira (2009) os aglutinantes podem ser classificados em três tipos: matriz, filme e químico:

- Aglutinante tipo matriz - formam uma matriz contínua, envolvendo completamente as partículas. São exigidas quantidades razoáveis do aglutinante porque, geralmente, as substâncias são pouco resistentes e dependem de uma fase contínua em torno das partículas individuais. Ex: alcatrão vegetal e mineral, asfalto ou piche de petróleo.
- Aglutinante tipo filme – são usados geralmente como soluções ou dispersões, como o álcool, a acetona, o tetracloreto de carbono, entre outros, porém a água se destaca como o solvente mais comum. Quando úmidos, os briquetes apresentam baixa resistência, e quando secos observa-se alta resistência. No caso de materiais orgânicos ou produtos celulares, a água

estimula a adesão pelas forças de Van der Waals, devido ao aumento da área verdadeira de contato entre partículas. Ex: silicato de sódio, água, amido, melação, os lignosulfatos e outros.

- Aglutinantes químicos – são aqueles aglutinantes que dependem de reações químicas efetivas dos componentes do aglomerado entre si ou entre o aglomerante e o material que está sendo aglomerado. Os aglutinantes químicos podem ser do tipo matriz ou filme, dependendo, principalmente, da resistência e das características dos produtos das reações. Ex:  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{melaço}$ ;  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2$ ;  $\text{MgO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ ; silicato de sódio +  $\text{CO}_2$ ; e outros.

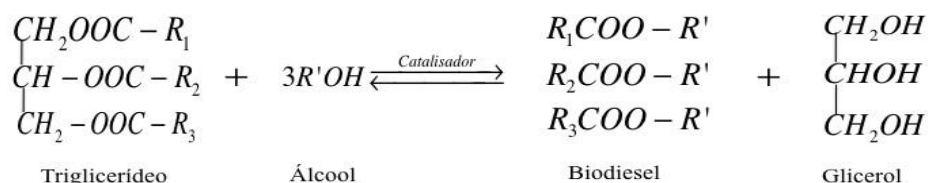
Pereira (2009) estudou os efeitos da granulometria e de aglutinantes nas propriedades de briquetes de fino carvão vegetal e constatou a viabilidade na utilização de aglutinantes como a Dextrina, amido pré-gelatinizado, farinha de babaçu e alcatrão vegetal. Por possuírem propriedades específicas, tanto na combustão como para aglutinação, cada aglutinante influencia diretamente no comportamento do briquete como combustível sólido.

A glicerina ou Glicerol ou propanotriol é um composto orgânico pertencente à função álcool. É líquido à temperatura ambiente, higroscópico, inodoro, viscoso e de sabor adocicado. Esta substância, a princípio pode ser usada como aglutinante juntamente com amido de milho nos briquetes de fino de carvão vegetal. É um aglutinante de fonte renovável, suas propriedades físico-químicas seu baixo custo faz com que seu uso seja considerado uma alternativa para a produção de briquetes (HENARD, 2007).

Segundo (HARTSHORNE, 1865) a glicerina foi descoberta por Scheele em 1779 no resíduo gerado na fabricação do gesso de chumbo, porém (HUNT, 1999) reporta que no ano 2800 AC, já era possível isolar glicerina através do aquecimento de gordura junto com cinzas para a produção de sabão. No início, o método de produção industrial mais usado para a glicerina bruta foi a saponificação dos óleos, gorduras ou sebos utilizando lixívias alcalinas, sendo obtido como coproduto na fabricação de sabão. No entanto, esse processo vem sendo pouco utilizado no âmbito industrial devido ao surgimento dos detergentes (ARRUDA, et al. 2006).

Outras vias para sua obtenção são a hidrogenação da sacarose na presença de um catalisador submetido à alta pressão e temperatura e a fermentativa a partir de fontes renováveis de energia utilizando-se diferentes bactérias, algas, protozoários, leveduras ou fungos (REHM, 1988). Neste caso, a matéria- prima e o micro-organismo empregado incidem sempre de forma importante na economia do processo (AGARWAL, 1990). Finalmente encontra-se a via de obtenção de glicerol como coproduto do processo de transesterificação de

gorduras animais e vegetais que dá origem ao biodiesel como mostrado na Figura 2 (NAIK et al. 2010).



**Figura 2.** Reação de transesterificação de gorduras animais e vegetais. (NAIK et al. 2010).

Certamente até o ano 1992, 29,5% da glicerina, era produzida pela indústria do sabão, 56% pela indústria de oleoquímicos, 9,8% pela via sintética e 4,6% como derivado do processo do biodiesel e foi só a partir do ano 2007 que aproximadamente 72% da produção mundial de glicerina bruta corresponde a indústria do biodiesel (HENARD, 2007).

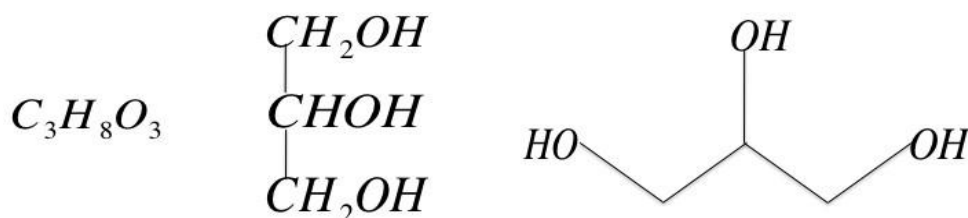
Segundo Maturana (2011), como mostrado na reação de transesterificação ocorre entre um óleo vegetal, como o óleo de palma ou uma gordura animal, como o sebo bovino e um álcool. O álcool mais usado é o metanol por ser de baixo custo e por apresentar uma reação mais simples. Entretanto, o etanol vem ganhando cada vez mais aplicação nesta indústria, proporcionalmente ao grau de desenvolvimento do processo.

Na sequência, os produtos são formados depois da reação entre o álcool e a gordura com a intervenção de um catalisador, tipicamente hidróxido de sódio, embora o hidróxido de potássio e outros compostos mais complexos também sejam usados de maneira menos frequente. O principal produto desta reação é uma mistura de três moléculas de éster (biodiesel) que sai numa proporção de 90% em massa e uma molécula de glicerina bruta que representa aproximadamente o 10% restante em massa na saída do processo. A glicerina, mais pesada que o biodiesel, deposita-se no fundo do reator levando junto resíduos do catalisador usado, álcool, água, sais e outras substâncias formando assim, a mistura conhecida como glicerina bruta ou crua (MATURANA, 2011).

A glicerina é conhecida por diferentes nomes, dependendo do estado de pureza ou refinamento em que ela se encontre. Desta forma, o termo glicerol aplica-se só à substância pura, mas o termo glicerina é usado para nomear as misturas contendo diferentes quantidades ou grau de pureza com relação ao glicerol. O nome químico oficial desta substância pura

segundo a nomenclatura da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) é 1,2,3-propanotriol.

O glicerol tem as fórmulas da Figura 3 e suas principais propriedades físico-químicas são listadas na Tabela5:



**Figura 3.** Formulas químicas do glicerol: a-empírica, b-molecular, c- estrutural.

**Tabela 5.** Principais propriedades físico-químicas do glicerol (BASTOS et al. 2003).

Propriedade	Unidade	Valor
Peso molecular	kg/kmol	92,09
Temperatura de fusão	°C	17,8
Temperatura de auto-ignição	°C	370
Temperatura de ebulição	°C	290
(101.3 kPa)		
Densidade (25°C)	g/cm <sup>3</sup>	1262
Temperatura de inflamação	°C	177
Viscosidade (20°C)	cP	939
Calor específico (26°C)	J/(mol.K)	218.9
Calor de dissolução	kJ/mol	5, 8
Calor de formação	kJ/mol	667,8
Condutividade térmica	W/(m.K)	0,28

Devido às suas propriedades, glicerina é comumente usada em alimentos como umectantes, estabilizante, antioxidante, emulsificante, cosméticos e indústrias farmacêuticas (McNeil et al . 2012) . Cerca de 100 kg de glicerina são produzidos por tonelada de biodiesel. No entanto, a capacidade de absorção das indústrias é limitada, conduzindo a procurar novas

formas de sua utilização ( McNeil et al . 2012). Desta forma, a possibilidade de utilizar a glicerina bruta como combustível para gerar energia mediante queima direta ou gaseificação, converte-se em uma opção real, que depende do desenvolvimento da tecnologia apropriada para ter sucesso.

Em relação à combustão da glicerina, observa-se que esta pode gerar acroleína quando é aquecida acima de 280°C, mas a situação pode ser agravada se não for possível uma boa atomização ou a combustão é incompleta (PATZER *et al.* 2007).

A acroleína, ou propenal na temperatura ambiente é um líquido inflamável entre incolor e amarelado, com um odor desagradável e asfíxiante. É extremamente irritante para as mucosas. Valores reportados para o grau de odor mínimo detectável pelos humanos incluem 0,21 ppm (0,5 mg/m<sup>3</sup>) (LEONARDOS, et al. 1969) e 0,16 ppm (0,4 mg/m<sup>3</sup>) (AMOOORE, et al. 1983).

Sua principal aplicação é como intermediária na síntese do ácido acrílico, que é usado para fabricar acrilatos, e da DL-metionina, um aminoácido essencial usado como suplemento alimentar animal. Seu uso direto mais importante é como biocida. (MATURANA, 2011).

Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA 03, de 28 de junho de 1990, define como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar:

- Impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;
- Inconveniente ao bem estar público;
- Danoso aos materiais, à fauna e à flora;

Prejudicial à segurança, ao uso e ao gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

A determinação da qualidade do ar está restrita a um grupo de poluentes, quer por sua maior frequência de ocorrência, quer pelos efeitos adversos que causam ao meio ambiente. São eles: dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), ozônio (O<sub>3</sub>) e óxidos de nitrogênio (NOX) (FEEMA, 2007). Uma das características dos combustíveis derivados da biomassa é o elevado teor de oxigênio que resulta em uma baixa produção de material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais (HCT) e na ausência de óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) (MATURANA, 2011).

A glicerina é um produto de base biológica, renovável e biodegradável. Seu processo

de produção está associado á indústria de refinação verde sendo de grande valor ambiental, além de favorecer a independência dos combustíveis fósseis (RAHMAT et al. 2010). Seu uso, incluso a queima como combustível, globalmente não eleva as emissões de poluentes na atmosfera. Por isso, o uso do glicerol como combustível em processos industriais tem várias vantagens, na cogeração principalmente (MATTOS, 2014).

De acordo com Bohon et al. (2011), dependendo da matéria prima e do processo específico, o glicerol, subproduto da transesterificação de triglicerídeos (gorduras, óleos, ou lipídios) em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos (FAME), podem conter significantes e variáveis quantidades de álcool em excesso, água, catalisador, e uma mistura de outros materiais orgânicos (sabão, gorduras e óleos não reagidos) coletivamente caracterizados como MONG. (MATTOS, 2014).

O poder calorífico superior da glicerina bruta (25,5 MJ / kg) foi inferior óleo diesel (45,19 MJ / kg), mas que era comparável à de outros combustíveis. O baixo teor de carbono e alto teor de oxigênio da glicerina bruta conduziram a um menor poder calorífico em comparação com o diesel de petróleo. Mas comparável ao etanol, que foi de cerca de 26 MJ / kg foi satisfatório(CRNKOVIC et al. 2013). Provando que este material pode ser usado em processos para a geração de energia.

Daniel Terruggi Mazak (2015) realizou ensaios de combustão com misturas de óleo diesel e glicerina. Os resultados mostrados na Tabela 6 representam valores médios após o sistema de combustão alcançar um estado constante:

**Tabela 6.** Condições experimentais adotadas nos testes de combustão com óleo diesel e glicerina bruta, no forno, relacionando os testes D1-G1, teste D2-G2 e teste D3-G3 (MAZAK et al. 2015).

<b>Dados experimentais</b>	<b>D1</b>	<b>D2</b>	<b>D3</b>	<b>G1</b>	<b>G2</b>	<b>G3</b>
Temperatura Média (°C)	763.4	1100.3	966.3	736.7	961.6	863.5
Relação de equivalência ( $\lambda$ )	1.61	1.15	1.23	1.92	1.14	1.23
Concentração de O <sub>2</sub> (%)	7.54	2.50	3.96	9.47	2.10	3.98
Concentração de CO <sub>2</sub> (%)	8.90	11.82	10.98	7.71	13.07	11.33
Concentração de CO (ppm)	76.00	410.00	163.00	39.00	344.00	109.00

Concentração de THC (ppm)	23.00	96.00	71.00	17.00	104.00	28.00
Concentração de NO <sub>x</sub> (ppm)	81.00	92.00	102.00	8.00	47.00	31.00
Concentração de SO <sub>2</sub> (ppm)	58.00	93.00	77.00	16.00	20.00	32.00
Acroleína (ppb-v/v)	-	-	0.00	-	-	214.0

Os testes apresentados na Tabela 6 foram realizados pela avaliação dos parâmetros das emissões de gases como uma função de parâmetros experimentais, tais como a temperatura e excesso de ar. Nos 3 testes foram usados 100% de óleo diesel e 100% de glicerina bruta, onde D1, D2 e D3 são 100% de óleo diesel, e G1, G2 e G3 equivalem a 100% de glicerina bruta. Portanto, os três pares de testes foram conduzidas de modo a que a influência destes parâmetros sobre a eficiência de combustão, que estava relacionada com CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> e emissões, poderia ser entendido. A temperatura média quando o óleo diesel foi queimado foi maior devido a seu maior poder calorífico superior (Tabela 6). (DANIEL et al. 2015)

É interessante notar que fumaça de lareiras a lenha contém acroleína no extremo nível maior que os motores a diesel ou a gasolina: até 60 ppm (137 mg/m<sup>3</sup>) (Einhorn, 1975).



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Produção de finos de carvão

O carvão vegetal residual de madeira de *Pinus elliottii* foram fornecidos pela Brascarbo Agroindustrial LTDA. O carvão foi triturado em um moinho de bolas durante 20 minutos para reduzir o tamanho das partículas. A classificação das partículas de fino de carvão vegetal foi feita por meio de peneiras com malhas de aberturas diferentes acopladas a um dispositivo vibratório. Os finos foram classificados por uma sequência de quatro peneiras, a fim de obter as frações desejadas. Foram recolhidas as frações de finos retidas nas peneiras de 20, 30, 50 e passantes na peneira 60 mesh. O tempo de ensaio foi de 10 minutos e foi utilizado 1 kg de material. As peneiras foram acopladas a um agitador modelo MA 750, com sistema de agitação mecânica orbital de 250 RPM. O ensaio foi feito baseando-se na metodologia prescrita na norma NBR 7217. A porcentagem de resíduo retido nas peneiras foi expressa por:

$$\%M = Mr / (Mt) \times 100$$

Sendo:  $\%M$  é a porcentagem de resíduo retido em cada peneira;  $Mr$  a massa retida em cada peneira e  $Mt$  a massa total da amostra.

### 4.2. Aglutinantes

A glicerina bruta utilizada como aglutinante foi obtida a partir do processo de produção de biodiesel, feito por alunos da Universidade Estadual do Centro-Oeste. Originalmente em estado líquido, cor marrom escura, odor forte de consistência viscosa, a glicerina bruta. Inicialmente foram feitos testes de produção de briquetes apenas com glicerina bruta residual, não ocorrendo a formação de um briquete com boa resistência mecânica. Por este motivo foi adicionado amido de milho a glicerina, para que se conseguisse um aglutinante que proporcionasse ao briquete uma boa resistência mecânica. O amido de milho utilizado foi o da marca Fleischman.

### 4.3. Produção dos briquetes

Para a preparação dos briquetes foram utilizados finos de carvão vegetal retidos nas peneiras de 20, 30, 50 e passante na peneira 60 Mesh, como aglutinante glicerina bruta e amido de milho. Foram feitos alguns testes de quantidade.

Briquetes foram preparados usando como aglutinante glicerina P.A e amido de milho, pelo mesmo processo que os briquetes produzidos com glicerina bruta residual afim de comparação.

Foram pesados 100g de carvão para cada amostra. O amido de milho foi misturado com a glicerina bruta e aquecido a 110 °C em banho maria por 5 minutos. Em seguida acrescido finos de carvão a mistura. A homogeneização foi feita com auxílio de um mixer, por 5 minutos conforme a Figura 4.



**Figura 4.** Homogeneização dos aglutinantes com os finos de carvão

Após este processo, a mistura foi levada para a briquetadeira modelo LB – 32 da marca LIPPEL (Figura 5). O material para a formação dos briquetes foi colocado em um molde cilíndrico de porcelana e aço inoxidável, com diâmetro interno de 32 mm. A pressão de compactação utilizada nos finos foi de 1500 PSI, e temperatura de 120 °C. O tempo de aplicação da pressão e temperatura máxima foi de 10 minutos. Em seguida, esperou-se a briquetadeira resfriar até 80°, e retirou-se o briquete.



(a)



(b)

**Figura 5.** Briquetadeira modelo LB – 32 da marca LIPPEL, utilizada para produção dos briquetes.

#### 4.4. Caracterização dos briquetes

Os briquetes foram confeccionados e caracterizados a fim de se avaliar suas propriedades físico-químicas, essenciais para seu desempenho no transporte, armazenamento e utilização como combustível.

##### 4.4.1. Análise imediata

O ensaio de análise imediata foi realizado seguindo as orientações prescritas na norma NBR 8112 (1986): para a análise de cinza a norma preconiza que a amostra deve ser mantida em forno mufla até que o carvão queime completamente, o tempo para tal foi de 6 horas. O teor de carbono fixo foi calculado por:

$$\text{Teor de carbono fixo (\%)} = (100 - (\text{cinzas (\%)} + \text{voláteis (\%)}))$$

##### 4.4.2. Teste friabilidade

Para determinação do índice de quebra e abrasão ou friabilidade do carvão vegetal, os testes foram baseados na norma NBR 8740 (1985) com adaptações. O aparelho utilizado para o teste de tamboramento em laboratório foi o modelo MA791 – Marconi (Figura 6). A velocidade de rotação foi a recomendada pela norma ( $25 \pm 1$ ) rpm, o tempo de ensaio foi de

6 minutos. A principal mudança foi com relação a granulometria dos resíduos do carvão vegetal, onde foram considerados finos os fragmentos que atravessaram a peneira de 4,74mm (Padrão ISO), equivalente a 4 Mesh na série Tyler ( FRANÇA, 2015). A norma estabelece valores altos de amostras para realização do ensaio em laboratório, igualmente como as próprias medidas estabelecidas para o cilindro de rotação, assim sendo necessárias as modificações.

$$\text{Índice de quebra e abrasão (\%)} = \left(1 - \frac{f (g)}{F (g)}\right)$$

Onde:

f = fragmento médio após ensaio

F = fragmento médio antes do ensaio



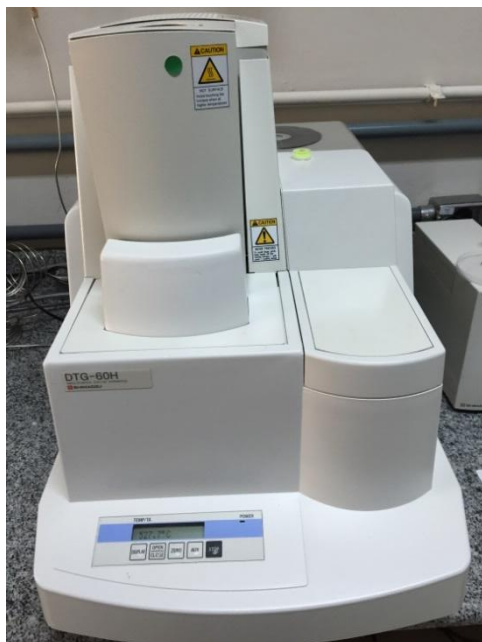
**Figura 6.** Cilindro rotativo (FRANÇA, 2015).

#### 4.4.3. Poder calorífico superior (PCS)

A análise de poder calorífico superior dos materiais foi realizada obedecendo à norma NBR 8633 e realizada na EMBRAPA FLORESTAS em bomba calorimétrica adiabática de modelo C2000, marca IKA.

#### 4.4.4. Análise termogravimétrica

A análise seguiu as recomendações contidas na ASTM D-7582, o nitrogênio foi o gás utilizado no ensaio, a temperatura inicial foi de 25°C e a temperatura final foi de 600°C a uma taxa de aquecimento de 10°C.min.<sup>-1</sup>. Foi realizada em um analisador Shimadzu modelo DTG-60H (Figura 7) na EMBRAPA FLORESTAS localizada na cidade de Colombo – PR.



**Figura 7.** Analisador de TGA SHIMADZU

#### 4.4.5. Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC)

A análise foi realizada para obtenção do ponto de gelatinização do amido de milho com glicerina bruta, em atmosfera de gás nitrogênio com temperatura inicial de 25°C e final de 160°C, taxa de aquecimento de 10°Cmin<sup>-1</sup>. A determinação foi realizada em um equipamento DSC-60<sup>a</sup> da marca Shimadzu, na EMBRAPA FLORESTAS, localizada na cidade de Colombo – PR.

#### 4.4.6. *Espectrometria de infravermelho (FTIV)*

Para análise de componente presente na glicerina bruta e nos briquetes utilizou-se o equipamento BRUKER – TENSOR 37 (Bruker Optics, Ettlingen, Germany), as amostras foram feitas na forma de filme líquido em pastilhas de KBr. A análise foi realizada na Universidade Federal do Paraná, em Curitiba – PR.

#### 4.4.7. *Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)*

Foi realizada análise de MEV e EDS para os finos de carvão. A caracterização morfológica foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um microscópio modelo 2011 Tescan, República Checa, Vega 3. A imagem do carvão vegetal foi representada com ampliação de 1500X;

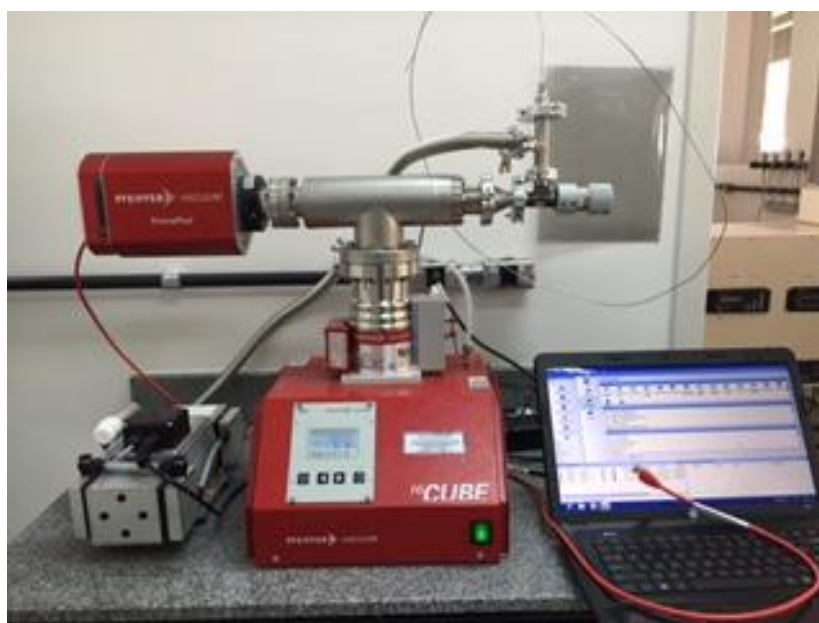
Análise por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) é uma ferramenta associada ao MEV para a caracterização de materiais metálicos e materiais semicondutores permitindo identificar a composição elementar das amostras em pontos específicos de uma imagem (Cruz et al. 2006). Em matérias-primas orgânicas, EDS pode identificar a presença de metais pesados, o que contribui para a avaliação da toxicidade e do possível impacto ambiental da utilização da combustão do carvão vegetal. As amostras foram fixadas por meio de fita condutora de dupla face no mostrador Quórum Q150R do aparelho. Depois que esta fita foi fixada no aparelho, as amostras foram espalhadas na forma de pó sobre a fita condutora, em seguida foi removido o excesso e repetido este processo duas vezes. As amostras foram metalizadas com ouro e analisadas por um revestidor de pulverização catódica de quorum Technologies Ltd., (modelo Q150 R, Ashford, Kent, Inglaterra).

#### 4.4.8. *Espectrometria de Massas (EM)*

A espectrometria de massas baseia-se na ionização de compostos, em que os íons são fragmentados em uma razão massa/carga ( $m/z$ ) e o número de íons que corresponde a cada razão  $m/z$ , que são registrados na forma de espectro (PAVIA, 2010). A análise dos espectros de massas permite a determinação de estrutura de compostos orgânicos. Para compostos

conhecidos se faz uma busca computadorizada, comparando os espectros gerados com a biblioteca de espectros de massas. Os espectros são normalmente registrados como um gráfico de abundância dos íons versus a razão massa/carga. O pico do íon positivo permanece intacto durante um tempo até alcançar o detector onde é registrado um pico correspondente ao íon molecular, o que nos dá diretamente o peso molecular do composto (SILVERSTEIN et. al., 2006).

Foi realizada a análise em uma amostra de glicerina bruta, a corrida iniciou-se em 0°C, a temperatura aumentou de 0 para 100 °C a uma velocidade de 10 °C por minuto, durante 10 minutos. O equipamento utilizado foi uma adaptação de Head Space 80 da marca PFEIFFER conforme a Figura 8 abaixo:



**Figura 8.** Espectrômetro de massa, adaptação de Head Space 80 (PFEIFFER).

#### 4.4.9. *Análise Estatística*

A análise estatística dos dados baseou-se no delineamento experimental inteiramente casualizado. Os resultados foram interpretados estatisticamente por meio de análise de variância, sendo que a comparação entre os tratamentos foi analisada por meio do teste F, a 5% de significância. Nas propriedades em que a hipótese nula foi rejeitada, as médias foram comparadas também a 5% de significância pelo teste de Tukey. Para as análises, foram utilizados os softwares ASSISTAT versão 7.6 beta de 2011.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Seleção dos briquetes de melhor qualidade

Foram feitos testes com quantidades variadas dos aglutinantes glicerina e amido (Tabela 7). Os briquetes foram avaliados por meio da resistência mecânica que apresentaram ao serem retirados da briquetadeira e manipulados, bem como estabilidade dimensional, sem ocorrência de fragmentação. Os briquetes de melhor qualidade foram selecionados, sendo compostos por 30 g de glicerina e 10 g de amido (B30:10) e 15 g de glicerina e 15 g de amido (B15:15), ambos com 100g de carvão vegetal. Para estes dois briquetes foram feitas as análises apresentadas a seguir.

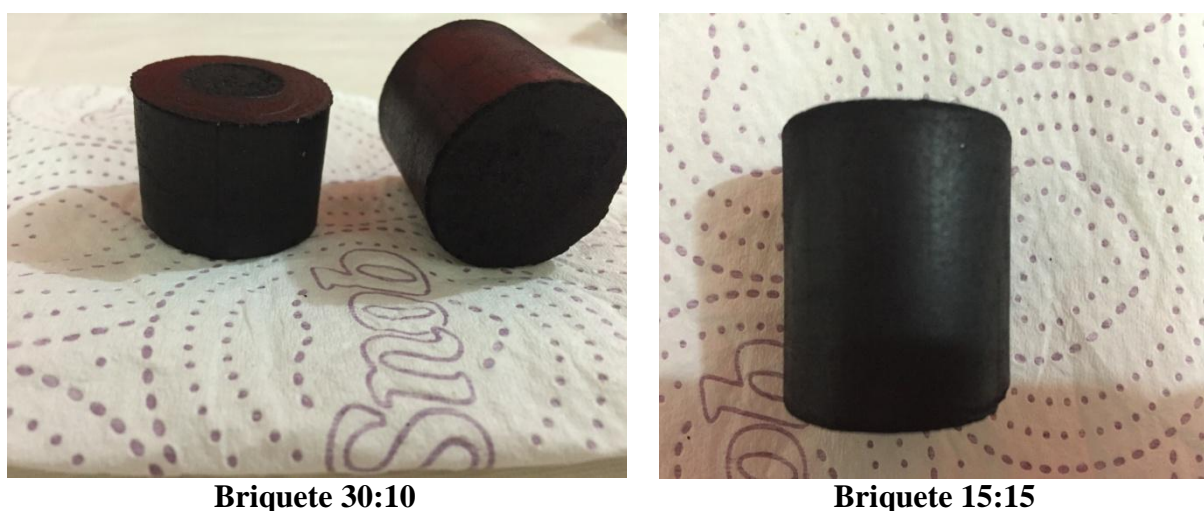
**Tabela 7.** Quantidade de cada componente na formação dos briquetes.

<b>Briquete</b>	<b>Fino Carvão (%)</b>	<b>Glicerina bruta (%)</b>	<b>Amido (%)</b>	<b>Formação briquete</b>
B10:10	100	10,00	10,00	Não
B12,5:12,5	100	12,5	12,5	Não
<b>B15:15</b>	<b>100</b>	<b>15,00</b>	<b>15,00</b>	<b>Sim</b>
B17,5:17,5	100	17,5	17,5	Não
B20:20	100	20,00	20,00	Não
B30:30	100	30,00	30,00	Não
<b>B30:10</b>	<b>100</b>	<b>30,00</b>	<b>10,00</b>	<b>Sim</b>
B15:10	100	15	10	Não

O B10:10 e o B12,5:12,5 craquelaram assim que tirados da briquetadeira. O B:17,5:17,5 quando retirado da briquetadeira saiu com formato definido, assim que esfriou craquelou. Os B20:20 e B30:30 quando tirados da briquetadeira estavam firmes, assim que esfriaram, craquelaram. O B30:10 e o B15:15 saíram da briquetadeira com formato definido e com uma maior rigidez que os outros, mantiveram forma após resfriados.



O B30:10 e o B15:15 podem ser verificados na Figura 9 abaixo:



**Figura 9.** Briquetes que apresentaram melhores propriedades mecânicas.

## 5.2. Resultado do teste de friabilidade dos briquetes

A friabilidade de um material é a propriedade que ele possui de ser transformado em partículas mais finas ou pó quando manipulado. No caso do carvão vegetal, entende-se como friabilidade a propriedade que este possui de gerar finos, quando sujeito à abrasão e à queda. Conforme OLIVEIRA (1982), há geração de finos ao longo do processo de fabricação do carvão, carregamento, transporte, armazenagem e peneiramento pode chegar à 25%.

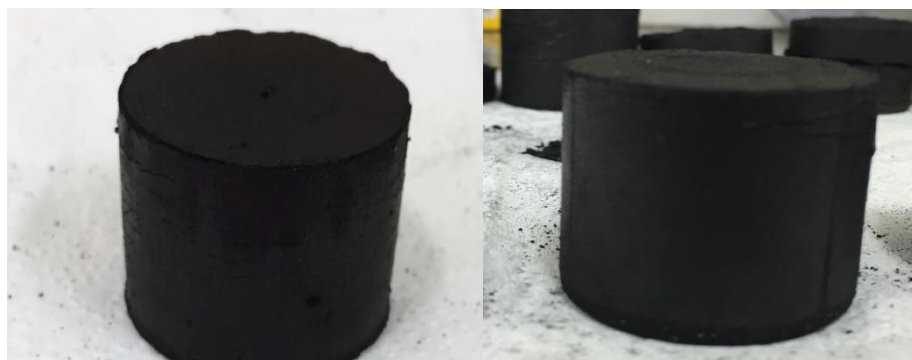
Para avaliar a qualidade da glicerina residual, preparou-se briquetes do tipo B30:10 utilizando-se glicerina residual e glicerina PA. Por meio do resultado do índice de quebra e abrasão dos briquetes, Tabela 8, verificou-se que não há diferença significativa na friabilidade do briquete produzido utilizando glicerina residual:

**Tabela 8.** Resultado do teste de friabilidade dos briquetes.

Índice de quebra e abrasão (%)	
B 30:10 (glicerina PA)	B 30:10 (glicerina residual)
13,16±0,45 a (3,39%)	15,41±0,98 a (6,34%)

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. As médias são seguidas por seu respectivo desvio padrão. O coeficiente de variação está entre parênteses. Segundo a metodologia sugerida pelo Centro Tecnológico de Minas Gerais (Cetec), para carvão vegetal, citado por Oliveira et al. (1982), são classificados como pouco friáveis briquetes com perdas de 10 a 15% de massa.

Para obter briquetes de alta qualidade, foi necessário deixar a temperatura da briquetadeira baixar de 110 para 80°C, antes da retirada do briquete, permitindo a condensação de vapores pois caso contrário, a pressão do vapor pode provocar fissuras superficiais que fragilizam os briquetes. Os briquetes produzidos estão apresentados na Figura 10.



B15:15

B30:10

**Figura 10.** Briquetes recém-saídos da briquetadeira.

A Tabela 9 apresenta os resultados do teste de friabilidade para os briquetes de composição B15:15 e B30:10, ambos produzidos com glicerina residual. .

**Tabela 9.** Resultado de friabilidade dos briquetes.

<b>Índice de quebra e abrasão (%)</b>	
<b>B 15:15</b> <b>(glicerina residual)</b>	<b>B 30:10</b> <b>(glicerina residual)</b>
13,86 ± 1,94 a (5,79%)	15,41 ± 0,98 a (6,34%)

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. As médias são seguidas por seu respectivo desvio padrão. O coeficiente de variação está entre parênteses.

Segundo a análise estatística, o B15:15 apresentou índice de quebra e abrasão igual ao B30:10. Para Benício (2011), é possível a diminuição da friabilidade de briquetes aumentando-se a umidade ou a pressão de compactação, uma vez que estes fatores exercem reais interferências nas interações moleculares observadas na estrutura dos mesmos. Ambos os briquetes não apresentam diferença significativa no teor de umidade (Tabela 10) e foram compactados nas mesmas condições de pressão, o que justifica a homogeneidade das características apresentadas. Os briquetes apresentaram uma porcentagem de finos satisfatória quando comparados com o trabalho de Pereira (2009), onde o mesmo produziu briquetes com finos de carvão aglutinados com amido de milho na proporção de 15% de aglutinante, e os briquetes geraram 25% de finos.

### 5.3. Resultados do teor de umidade e análise imediata dos briquetes

A Tabela 10 apresenta os resultados do teor de umidade dos finos de carvão vegetal e dos briquetes B15:15 e B30:10 produzidos com glicerina bruta residual e do B30:10\* produzido com glicerina P.A,

**Tabela 10.** Valor médio do teor de umidade

	<i>Fino carvão</i>	<i>B15:15</i>	<i>B30:10</i>	<i>B30:10*</i>
<i>Teor de umidade</i>	8,55±0,02 a	7,46±0,046 a	8,23±0,09 a	7,22±0,02 a
(%)	(0,24%)	(0,62%)	(1,28%)	(0,18%)

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. As médias são seguidas por seu respectivo desvio padrão. O coeficiente de variação está entre parênteses.

Não há diferença significativa no teor de umidade dos briquetes comparados com o teor de umidade do carvão vegetal. Isso é um fator positivo, visto que a adição de aglutinantes para compactação geralmente aumenta o teor de umidade dos briquetes, necessitando de secagem após sua produção. O resultado do teor de umidade para o fino de carvão vegetal

apresentou valor semelhante aquele encontrado por Pereira (2009) em seu estudo do efeito das propriedades de briquetes de fino de carvão vegetal, onde obteve 7 % de umidade em base seca.

Com a utilização do amido e da glicerina bruta residual como aglutinante, a umidade dos briquetes apresentou um valor 35% menor que Martins (2016) em seu estudo da produção e avaliação de briquetes de finos de carvão vegetal compactados com resíduo celulósico proveniente da indústria de papel e celulose, onde este obteve 10,87% de umidade na base seca, havendo assim a necessidade de secagem de seus briquetes após compactação.

Na Tabela 11 são apresentados os valores médios da análise imediata e o poder calorífico dos briquetes. O amido de milho tem  $14,24\% \pm 0,02$  de teor de umidade possuindo baixo teor de cinzas de  $0,052\% \pm 0,05$  e poder calorífico de  $3895,45 \text{ kcal/kg} \pm 66,75$ . A glicerina residual apresenta um poder calorífico de  $5471,9 \text{ kcal/kg} \pm 91,00$  sendo 40% maior que o do amido de milho. Os coeficientes de variação das médias estão todos abaixo de 10%, o que evidencia uma excelente precisão experimental e homogeneidade dos dados.

**Tabela 11.** Valor médio da análise imediata e o poder calorífico dos briquetes e carvão.

	<b>Teor de voláteis</b> (%)	<b>Carbono fixo</b> (%)	<b>Teor de Cinzas</b> (%)	<b>P.C.S</b> (MJ/kg)
<i>Fino carvão</i>	$17,40 \pm 0,131$ (0,74%)	$62,92 \pm 0,060$ (0,90%)	$19,69 \pm 0,33$ (1,65%)	$20,31 \pm 66,37$ (1,36%)
<i>Briquete 15:15</i>	$33,40 \pm 0,39$ (1,18%)	$49,65 \pm 0,23$ (0,36%)	$16,95 \pm 0,49$ (2,87%)	$20,07 \pm 43,91$ (0,92%)
<i>Glic. residual</i>				
<i>Briquete 30:10</i>	$41,51 \pm 0,41$ (1,64%)	$49,97 \pm 1,75$ (3,52%)	$19,65 \pm 0,91$ (4,61%)	$19,46 \pm 71,3$ (1,53%)
<i>Glic. residual</i>				
<i>Briquete 30:10</i>	$41,50 \pm 0,88$ (2,12%)	$44,84 \pm 1,45$ (3,12%)	$13,66 \pm 0,41$ (3,09%)	$21,08 \pm 34,4$ (0,68%)
<i>Glic.P.A</i>				

A análise imediata consiste na determinação do teor de voláteis, carbono fixo e cinzas de um combustível sólido. Decorrente da composição química da fração volátil (maior

contribuição dos polissacarídeos que apresentam menor conteúdo energético) e fixa (maior contribuição da lignina, molécula altamente energética), quanto maior o teor de carbono fixo e, por conseguinte, menor o teor de voláteis, maior será o conteúdo energético do combustível. O teor de inorgânicos, quantificados como cinzas, representa a fração incombustível e sua presença deve ser pequena e pouco significativa, pois contribui para a diminuição do teor calórico do briquete.

Foi ajustada uma equação de regressão linear para o poder calorífico (Equação abaixo) em função do teor de carbono fixo, voláteis e cinzas do carvão vegetal e briquetes. Os resíduos apresentam distribuição normal, confirmada pelo teste de Kolmogorov-Smirnov (p-valor = 0,92); e, homocedasticidade (teste de Breusch Pagan, p-valor = 0,58). Na tabela 12 encontram-se os valores estatísticos e coeficientes para a equação de regressão do PCS:

$$PCS \left( \frac{kcal}{kg} \right) = 52,9904 \text{ Volateis } (\%) + 67,6433 \text{ Carbono Fixo} (\%) - 16,8777 \text{ cinzas} (\%)$$

**Tabela 12.** Estatística e coeficientes para a equação de regressão do PCS.

<i>Estatística de regressão</i>	
R-Quadrado	0,9998
R-quadrado ajustado	0,9997
Erro padrão da estimativa	77,42
Syx (%)	1,60
<b>Coeficientes e significância dos fatores</b>	
b <sub>0</sub>	52,9904 (P-valor fator voláteis = 1,22 10 <sup>-10</sup> )
b <sub>1</sub>	67,6433 (P-valor fator carbono fixo = 5,20 10 <sup>-8</sup> )
b <sub>2</sub>	- 16,8777 (P-valor fator cinzas = 5,51 10 <sup>-18</sup> )

R-quadrado é o coeficiente de determinação, R-quadrado ajustado é o coeficiente de determinação ajustado, Syx (%) é o erro padrão da estimativa em porcentagem, calculado pela razão entre o erro padrão da estimativa pelo valor médio do poder calorífico (4839,5 kcal/kg). Os coeficientes da equação são b<sub>0</sub> (coeficiente da variável teor de voláteis), b<sub>1</sub> (coeficiente da variável teor de carbono fixo) e b<sub>2</sub> (coeficiente da variável teor de cinzas). Os fatores são significativos para p-valor menor que 5%. Índícios de ajuste adequado ocorre para o coeficiente de determinação próximo ao valor um e Syx de até 10%.

Pelos coeficientes da equação de regressão, observa-se que há uma associação positiva entre o teor de voláteis e carbono fixo, com uma contribuição 14 pontos percentuais maior do teor de carbono fixo no conteúdo energético do briquete e carvão vegetal. O termo cinzas se associa negativamente, contribuindo para a diminuição do poder calorífico em aproximadamente 16% por unidade de variação, mantendo-se o teor de voláteis e carbono fixo constantes. Desta forma, o teor de carbono fixo é o que mais contribui para o conteúdo energético do briquete, por possuir um alto teor de carbono e um baixo teor de oxigênio na sua composição. Quanto maior o teor de carbono fixo maior o Poder Calorífico.

A vantagem do uso da glicerina bruta residual como aglutinante, é que não há necessidade de secagem dos briquetes. Após produzido, o briquete sai com umidade próxima de 8% da briquetadeira. Esperava-se um aumento no teor de umidade dos briquetes com o uso de glicerina e amido porque ambos são componentes de alta hidrofiliabilidade. Porém, provavelmente a glicerina residual apresenta-se contaminada com biodiesel que por ser relativamente hidrofóbico, aumentando a hidrofobicidade da glicerina. A presença de biodiesel residual contribui para a homogeneidade e estabilização do teor de umidade no nível do teor de umidade do carvão vegetal, o qual também possui caráter hidrofóbico.

Segundo Juvillar (1980), o carvão vegetal apresenta composição imediata média de 25% de teor de material volátil, 5% de teor de cinzas e 70% de teor de carbono fixo, com poder calorífico em torno de 7000 kcal/kg. Observa-se que o carvão vegetal residual utilizado na confecção dos briquetes apresenta maior teor de voláteis, menor teor de carbono fixo, alto teor de cinzas e baixo poder calorífico, tendo assim comportamento de material torrado e não carbonizado. A torrefação, que consiste em uma pirólise branda, produz um combustível sólido de qualidade energética intermediária entre a lenha (poder calorífico de 4500 kcal/kg) e o carvão vegetal (7000 kcal/kg). Essas características do carvão residual decorrem de sua origem, sendo coletado junto ao piso dos fornos da Indústria de carvão ativado, sendo provável que tenha ocorrido contaminação com materiais inorgânicos. Adicionalmente, a indústria trabalha com carvão proveniente de fornecedores locais, sem inspeção da qualidade do produto fornecido.

Os teores de carbono fixo observados, embora estejam abaixo da média considerada ideal para fins siderúrgicos (74,0%), conforme descrito por Brito (2002) e Rosa et al. (2012), permitem a atribuição de diversos usos para os briquetes, tais como: queima direta em fogões,

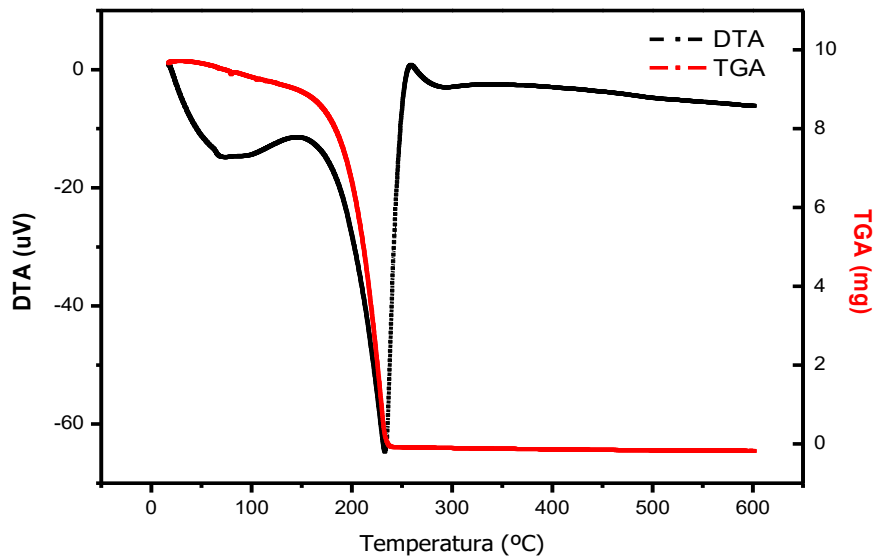
fornalhas de caldeiras, caieiras de olarias, fornos de cerâmicas e de cal, pizzarias, padarias, churrasqueiras, fornalhas de alambiques, secadores de grãos, churrasqueiras e lareiras blindadas, forjas, dentre outras aplicações. A partir da análise de Poder Calorífico Superior foi possível verificar que os combustíveis sólidos analisados apresentaram resultados satisfatórios superiores a média geral de combustíveis sólidos de origem vegetal que segundo Cortez et al (2008) é de 3749,88 kcal/kg.

O teor de cinza dos briquetes foi em média de 19%, valor alto considerando os padrões de uso industrial abaixo de 2% (SILVEIRA, 2008). Porém, Brito (1991) analisou algumas marcas de briquetes de uso doméstico vendidos a varejo em supermercados e encontrou que o teor de cinzas médio é de 21,28%.

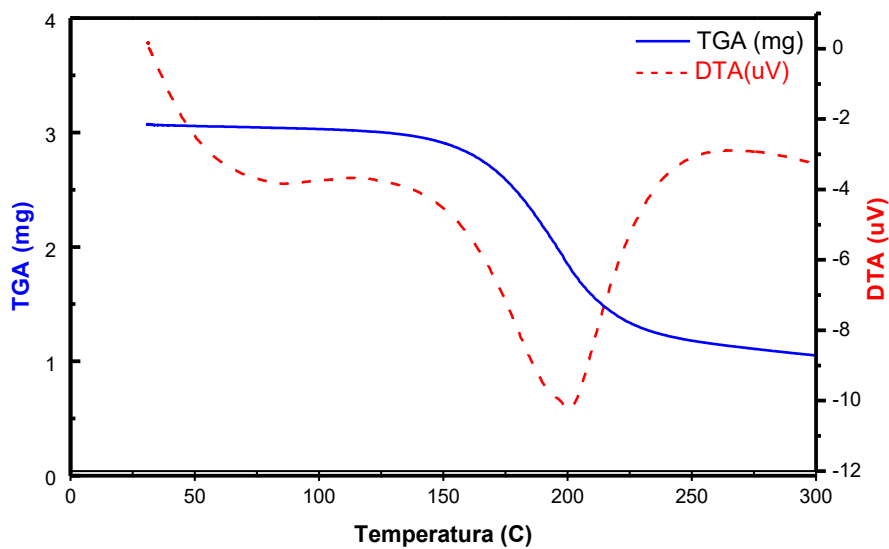
#### **6.4. Resultado da análise de DSC e TG glicerina bruta e amido de milho**

Conforme já reportado, a análise por termogravimetria consiste em verificar a perda de massa em relação à variação da temperatura. Castelló (2009) em seu estudo da glicerina por análise térmica constatou que a Glicerina P.A começa degradar-se a uma temperatura de 120°C e termina em 249°C, ocorrendo degradação completa sem aparecimento de cinzas; resultado que se encontra dentro do esperado, uma vez que não há presença de substâncias inorgânicas na composição da glicerina. A Figura 11 apresenta a curva de perda de massa e sua derivada para a glicerina P.A.

A análise de TG da glicerina bruta residual mostra que sua degradação ocorre em uma faixa de temperatura maior que a da glicerina PA e com formação de resíduo. Inicia-se na faixa de 30 e termina em 300 °C, ocorrendo uma perda de 66,0% de massa da amostra. A primeira perda foi consequência da remoção do conteúdo de água e de voláteis. A perda de massa mais importante ocorreu no segundo evento do processo de decomposição da glicerina, temperatura na faixa de 170 a 220°C, correspondendo aproximadamente 45 % de perda de massa, onde ocorre a decomposição térmica do glicerol e de Mong, como mostra a Figura abaixo. As análises de Tg evidenciaram que a glicerina bruta residual tem uma estabilidade térmica menor que glicerina P.A, conforme Figura 12:



**Figura 11.** Análise de TG e DTG para glicerol USP (99,9% puro), (MATURANA, 2011).

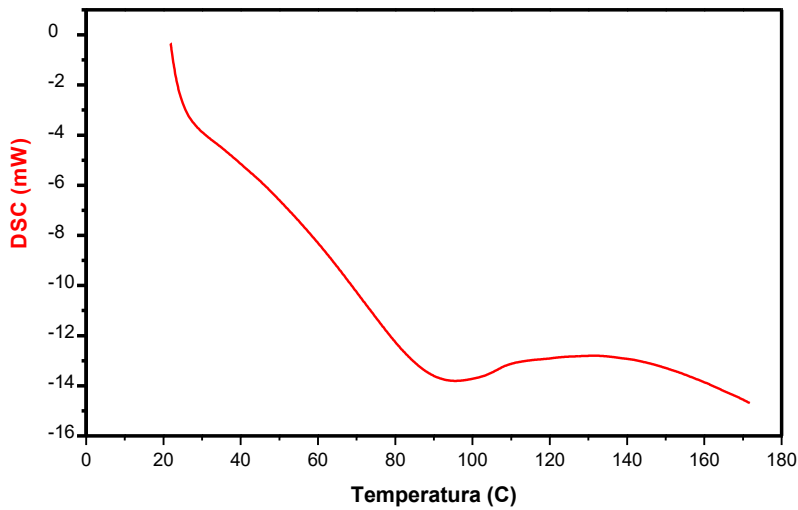


**Figura 12.** Análise por termogravimetria de uma amostra de glicerina residual da produção do Biodiesel.

Analisando as curvas DSC pode-se observar o processo de gelatinização do amido. A gelatinização é um fenômeno endotérmico. O ponto de gelatinização do amido se refere ao ponto em que o amido perde a organização de sua estrutura, devido ao desaparecimento dos

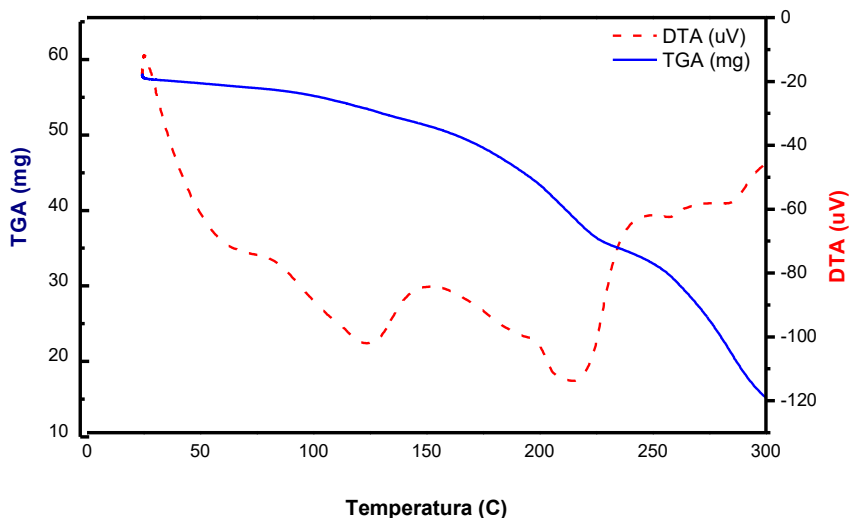


cristais, onde o grão incha, a viscosidade aumenta e forma um líquido viscoso. A gelatinização atinge um ponto máximo até a degradação da estrutura cristalina do amido. O ponto de gelatinização da mistura amido de milho e água ocorre na faixa de temperatura de 62 a 72°C. Na mistura do amido glicerina residual, esse ponto de gelatinização ocorreu na faixa de 80 até 105°C, conforme a Figura 13 abaixo:



**Figura 13.** DSC da mistura amido de milho e glicerina residual.

Quanto à análise de TG da mistura glicerina bruta e amido de milho, Figura 14:

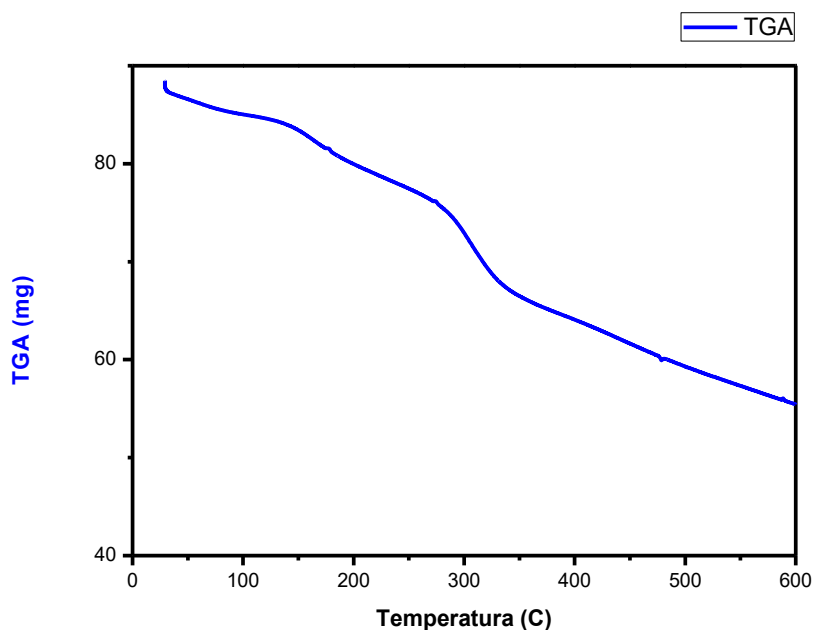


**Figura 14.** Análise de TG e DTA para a mistura glicerina bruta e amido de milho

A primeira perda de massa ocorre na faixa de 20 a 100°C e corresponde à perda de água por evaporação de componentes de baixo peso molecular. Outra perda ocorre na faixa de temperatura entre 100 e 150°C, na qual se dá a degradação térmica do amido que decorre do processo de pirólise do amido com geração de voláteis, com absorção de energia, como expresso na análise de DTA por meio de um pico largo endotérmico. Na sequência, observa-se perda de estabilidade térmica na faixa de 220,58 à 293,4°C, quando começa a degradação do glicerol, com absorção de energia como mostra o segundo pico da análise de DTA. A perda de massa da amostra foi de 74,04% até a temperatura de 300°C.

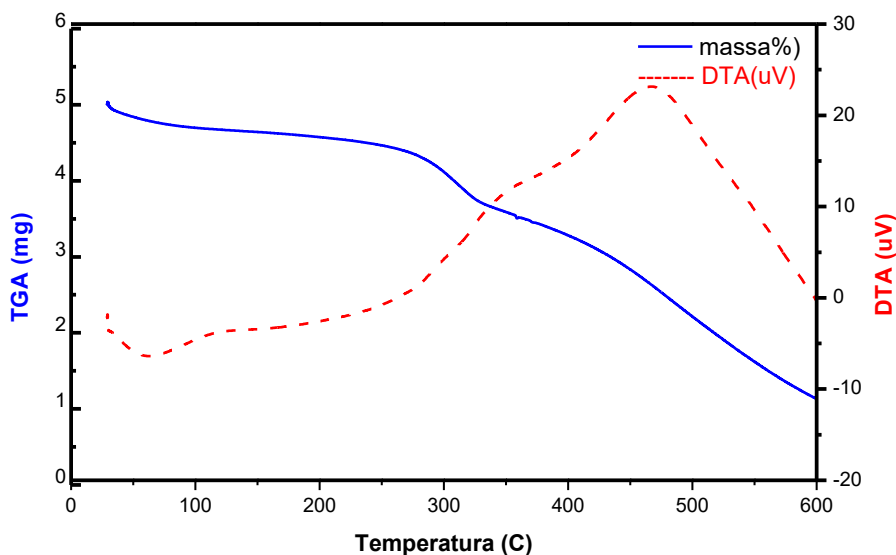
### 5.5. Análises por termogravimetria dos briquetes

A curva de análise termogravimétrica do B15:15 apresenta perda de massa inicial na faixa de 30 a 100 °C decorrente da perda de umidade e voláteis. Na faixa de temperatura de 150 a 270°C ocorre uma segunda perda de massa devido à decomposição térmica do amido com liberação de voláteis e também da evaporação do glicerol. De 270°C à 350°C ocorreu a terceira e última perda de massa devido à oxidação do glicerol. A Perda de massa global do briquete foi de 36%, como mostra a Figura15.



**Figura 15.** Análise termogravimétrica B15:15.

A análise termogravimétrica do B30:10 apresenta comportamento semelhante ao do briquete B15:15, porém produz menos resíduo na temperatura de 600°C, o que indica uma maior perda de massa dos seus componentes constitutivos. Iniciou sua degradação na faixa de 30 a 120°C, essa perda de massa foi consequência da evaporação principalmente do conteúdo de água e voláteis. A perda mais expressiva de massa ocorre entre 260°C e 320°C. Esta perda de massa mais acentuada pode ser explicada pela decomposição do glicerol, de parte da uma mistura de outros materiais orgânicos (sabão, gorduras e óleos não reagidos) e pela degradação do amido. A perda total de massa da amostra foi de 77.69%. A análise de DTA mostra um pico endotérmico referente à perda de água e de voláteis e um pico exotérmico devido à oxidação do glicerol e da mistura de outros materiais orgânicos (sabão, gorduras e óleos não reagidos), conforme Figura 16 abaixo:

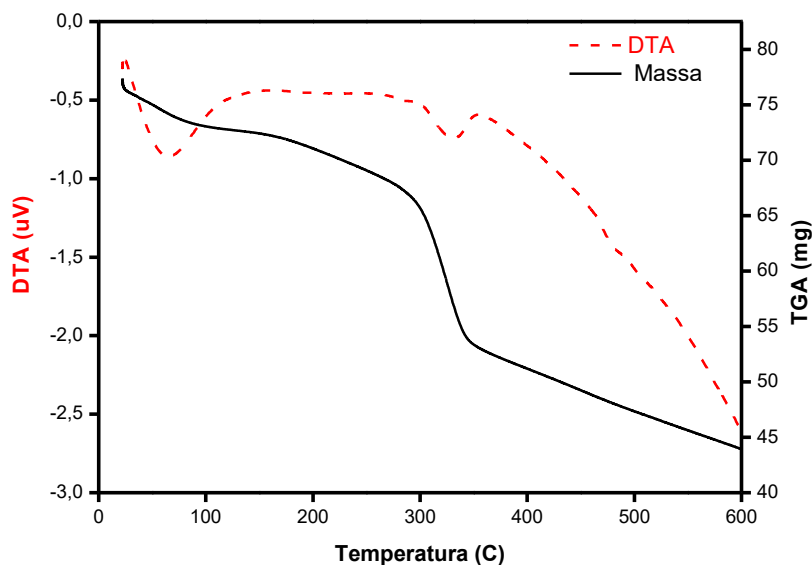


**Figura 16.** Análise termogravimétrica B30:10 glicerina bruta residual.

Com as análises de TG dos briquetes foi possível concluir que o B15:15 tem uma maior estabilidade térmica que o B30:10. Isso pode ser explicado pelo fato do B15:15 possuir 10% a mais finos de carvão em sua composição. O carvão possui uma estabilidade térmica maior que a glicerina bruta e o amido.

A análise termogravimétrica do B30:10 com glicerina P.A (Figura 17) mostra que a perda de massa mais expressiva ocorre entre a faixa de 250°C e termina em 357°C, ocorrendo

a decomposição de glicerol. A perda de massa da amostra foi de 44%. A curva da perda de massa desse material mostra que o processo foi desenvolvido grande parte em uma etapa. A análise de DTA mostra dois picos endotérmicos, o primeiro referente à perda de materiais de baixo peso molecular e o segundo onde ocorre a oxidação do glicerol.



**Figura 17.** Análise termogravimétrica B30:10 com glicerina P.A.

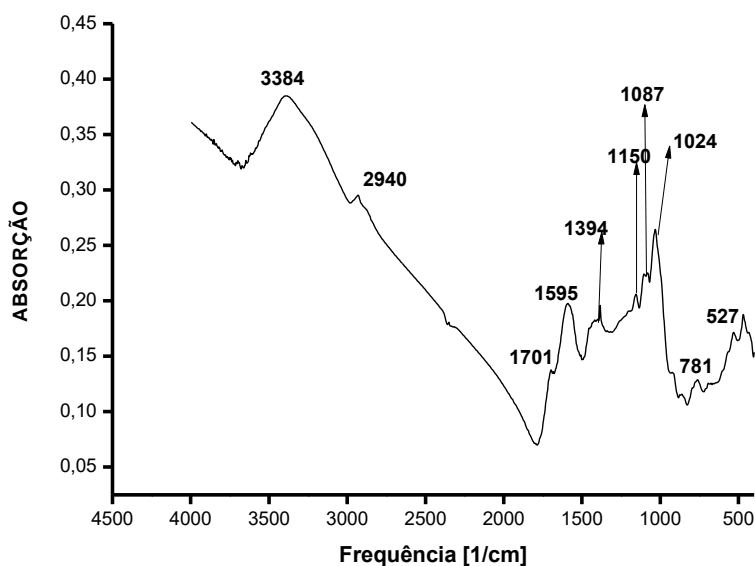
Através da análise termogravimétrica podemos perceber que o briquete produzido com glicerina P.A apresentou uma perda de massa menor que o briquete produzido com glicerina residual, evidenciando assim uma maior estabilidade térmica do primeiro e uma provável contaminação com biodiesel no segundo, o qual contribuiria para aumentar o teor de componentes voláteis provenientes de sua decomposição térmica e aumento da perda de massa.

Segundo Quirino, et al (1991), para cozimento e aquecimento é interessante a manutenção de uma determinada temperatura média com queima do combustível gradual e constante, não sendo oportuno picos de temperatura elevada que ocorrem com combustão rápida, tornando necessárias realimentações frequentes de combustível, para manutenção dessa temperatura. Em seu estudo sobre características e índice de combustão de briquetes de carvão vegetal, o briquete intitulado EUA1 apresentou 37% cinzas. Esse alto teor de cinzas não prejudicou a combustão. Desta forma, não havendo outro fator que justifique seu bom

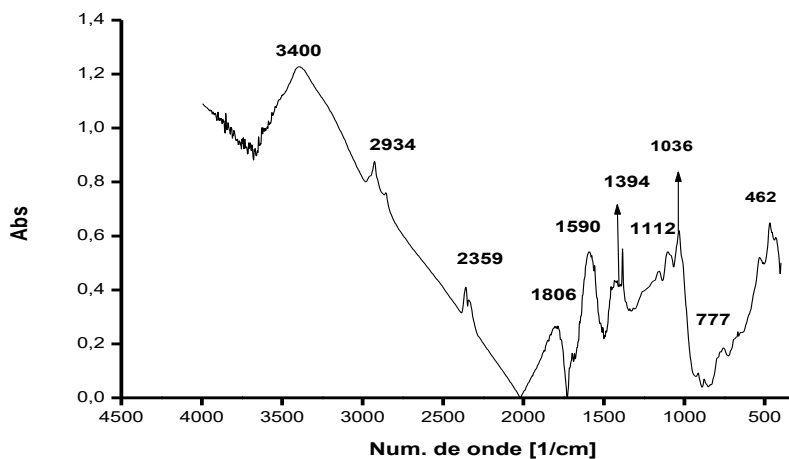
desempenho (como poder calorífico e teor de carbono fixo elevado), o teor de cinzas deve colaborar favoravelmente na conservação do calor.

### 5.6. Resultado da análise de infra-vermelho (FTIV) para os briquetes.

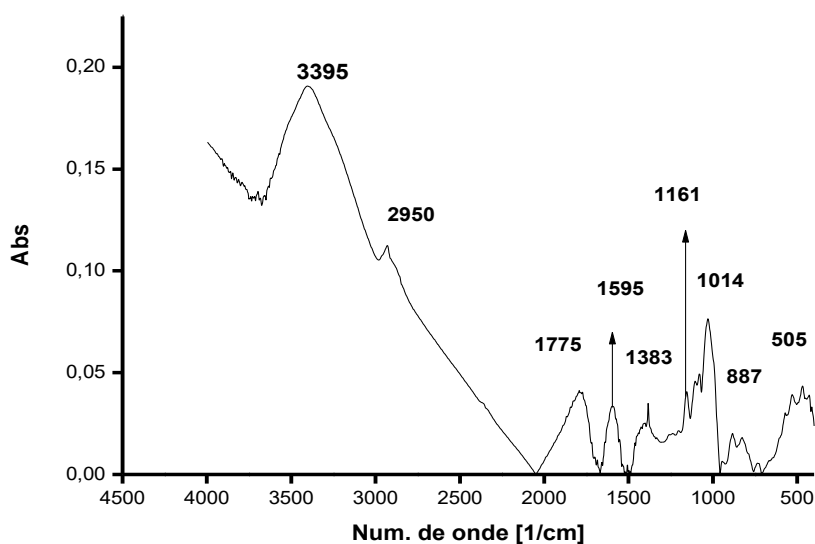
Nas Figuras 18, 19 e 20 observa-se o espectro de infravermelho do B15:15, do B30:10 e B30:10P.A, respectivamente.



**Figura 18.** Espectro no infravermelho do B15:15 realizado sob filme líquido em pastilha de KBr.



**Figura 19.** Espectro no infravermelho B30:10 realizado sob filme líquido em pastilha de KBr.



**Figura 20.** Espectro no infravermelho B30:10 P.A realizado sob filme líquido em pastilha de KBr.

A análise das bandas do espectro de infravermelho bem como suas respectivas frequências possibilitam a identificação de alguns grupos funcionais dos compostos constituintes do briquete (Tabela13).

**Tabela 13.** Resultado dos grupos funcionais presentes na glicerina bruta, B15:15 e B30:10 e glicerina P.A (<sup>1</sup>Silverstein et al.2005.)

Ligação	Função	Frequência coletada B:1515 (cm <sup>-1</sup> )	Frequência coletada B30:10 (cm <sup>-1</sup> )	Frequência coletada B30:10P.A (cm <sup>-1</sup> )	Frequência Literatura <sup>1</sup> (cm <sup>-1</sup> )	B15:15	B30:10	B30:10 P.A <sup>1</sup>
OH	Hidroxila	3384	3400	3395-2950	3500-3000	P	P	P
	Etílicos							
O=C-O	de ácidos graxos	2934	2934	-	2900-2700	p	P	A
	Etílicos							
O=C-O	de ácidos graxos		-		2900-2700	A	A	A
CH-O	Álcool	1701	2359		2600-1900	P	P	A

	Etflicos							
C=O	de ácidos graxos		1806-	1775	1800-1600	A	P	P
H <sub>2</sub> O	Água	1595	1590	1595	1500-1700	P	p	P
C-H	Glicerol	1394	1394	1383	1260-1500	P	P	P
C-O	Álcool, fenol	1150	1112	1161	1260-1000	P	P	P
C-O	Álcool, ésteres	1087-1024	1038	1014	1200-1000	P	P	P
C-O	Glicerol				995	A	A	A
OH	Glicerol				921	A	A	A

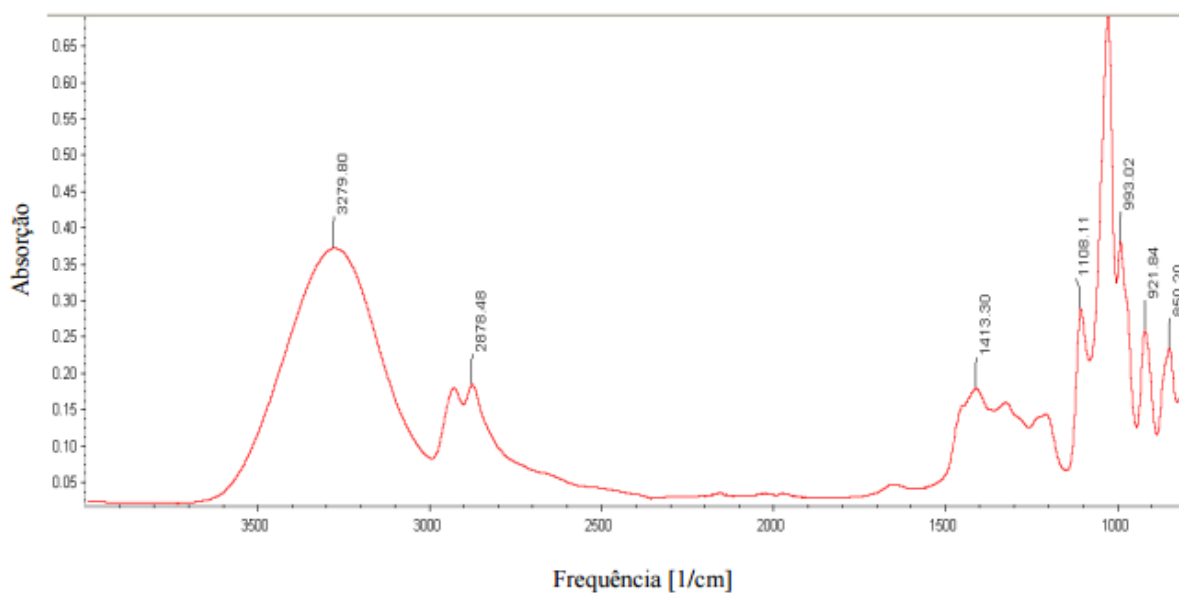
P = Presente A=ausente

Os espectros de absorção na região do IV foram similares para os briquetes produzidos. O B15:15 apresentou menos bandas na faixa de frequência de ácidos graxos, devido conter menos glicerina do que o briquete B30:10. Adicionalmente não se verifica a ocorrência de compostos aromáticos, os quais poderiam trazer toxicidade ao uso do briquete em sistemas de combustão para cocção de alimentos. Contudo, verificou-se através das análises termogravimétricas que os briquetes apresentaram comportamentos térmicos diferentes.

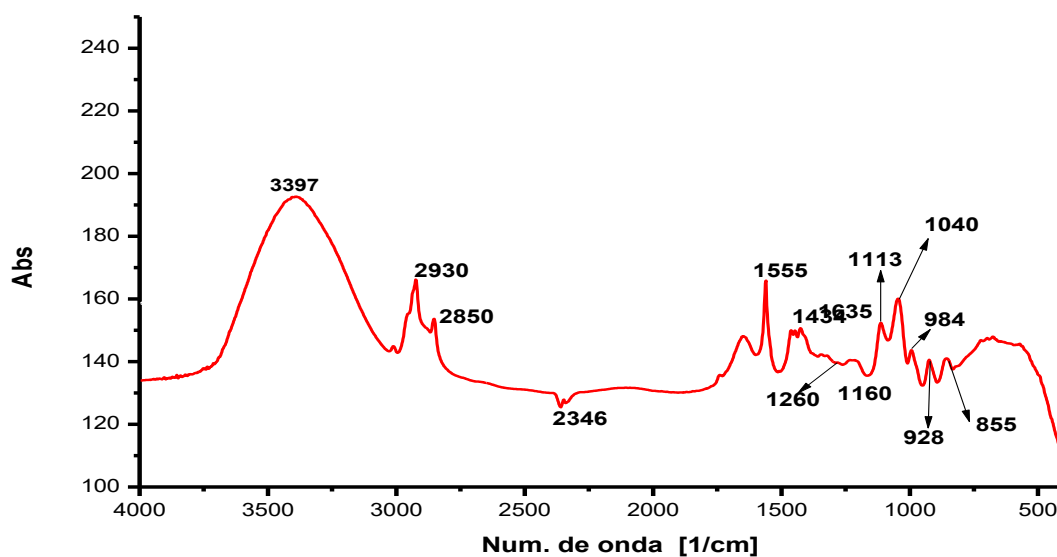
A presença de grupos funcionais de ésteres e de ácidos graxos na glicerina bruta residual esta relacionada com a presença de biodiesel na mesma. O aquecimento do biodiesel forma acido carboxílico devido a sua oxidação. O aquecimento na briquetadeira para obtenção dos briquetes, pode ter promovido a formação de acido carboxílico.

### 6.7. Resultado infravermelho para a glicerina bruta residual e para glicerina P.A

Os espectros de absorção da glicerina P.A e da glicerina bruta residual estão apresentados nas Figuras 21 e 22 respectivamente:



**Figura 21.** Espectro de absorção gerado no IR da glicerina P.A (MATTOS, 2014).



**Figura 22.** Espectro de absorção gerado no IR da glicerina bruta residual.

Com estes espectros, analisando a forma da banda e as frequências, possibilitaram a identificação do grupo funcional que cada amostra contém (Tabela14). A importância de se identificar as funções nas substâncias é a identificação das propriedades físico-químicas bem como potencial toxicidade.



**Tabela 14.** Resultado dos grupos funcionais presentes na glicerina bruta residual e glicerina P.A (<sup>1</sup>Silverstein et al.2005.)

Ligação	Função	Frequência		Glicerina Bruta residual	Glicerina P.A <sup>1</sup>
		coletada Glicerina bruta (cm <sup>-1</sup> )	Frequência Literatura <sup>1</sup> (cm <sup>-1</sup> )		
OH	Hidroxila	3387	3500-3000	P	P
O=C-O	Étílicos de ácidos graxos	2930	2900-2700	P	A
O=C-O	Étílicos de ácidos graxos	2850	2900-2700	P	A
CH-O	Álcool	2346	2600-1900	P	P
C=O	Étílicos de ácidos graxos	1635	1800-1600	P	A
H <sub>2</sub> O	Água	1555	1500-1700	P	A
C-H	Glicerol	1434	1260-1500	P	P
C-O	Álcool, fenol	1260	1260-1000	P	A
C-O	Álcool, ésteres	1160-1113-1040	1200-1000	P	P
C-O	Glicerol		995	A	P
OH	Glicerol	984-928	921	P	P

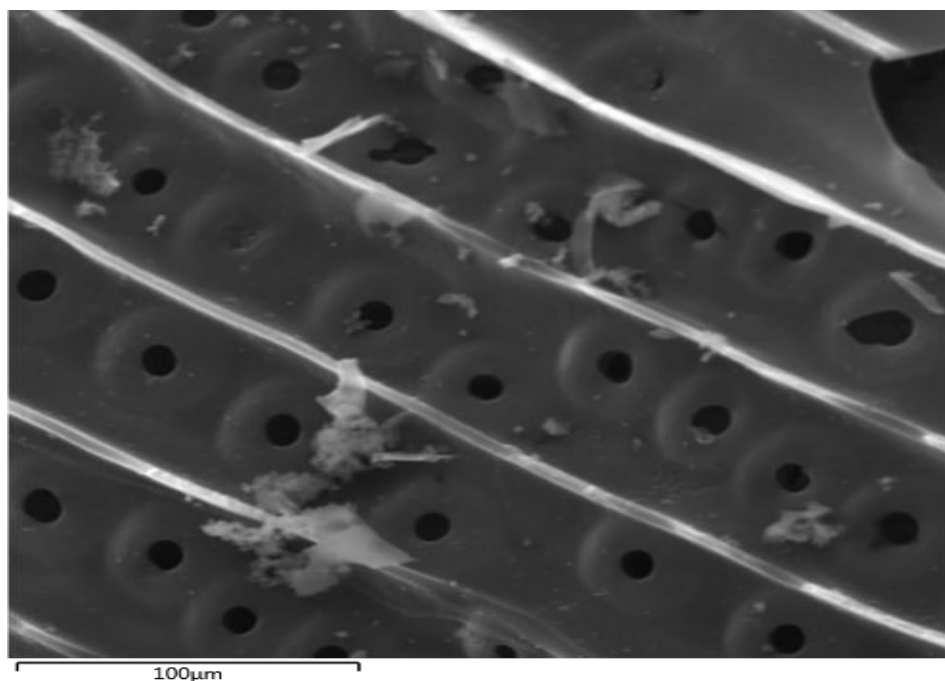
P – Presente A – Ausente

Em 1016 cm<sup>-1</sup> (ligação C-O entre 970-1250cm<sup>-1</sup>) ocorre a banda indicadora de alcoóis, é um indicador da presença de metanol residual do processo de obtenção do biodiesel, presente no espectro da glicerina bruta residual. Em 1708 cm<sup>-1</sup> ocorre a banda da Carbonila – banda indicadora de ácidos graxos e ésteres, relacionada com a presença de biodiesel residual na glicerina bruta. A banda larga, apesar de distorcida, acima de 3000 cm<sup>-1</sup> pode indicar a presença de alcoóis. As duas bandas 1117 e 1204 cm<sup>-1</sup>; podem indicar uma ligação do tipo O-

C presente nos dois espectros. Os espectro na região do Infravermelho da amostra de glicerina bruta residual, mostra um perfil muito semelhante ao espectro do glicerina P.A.

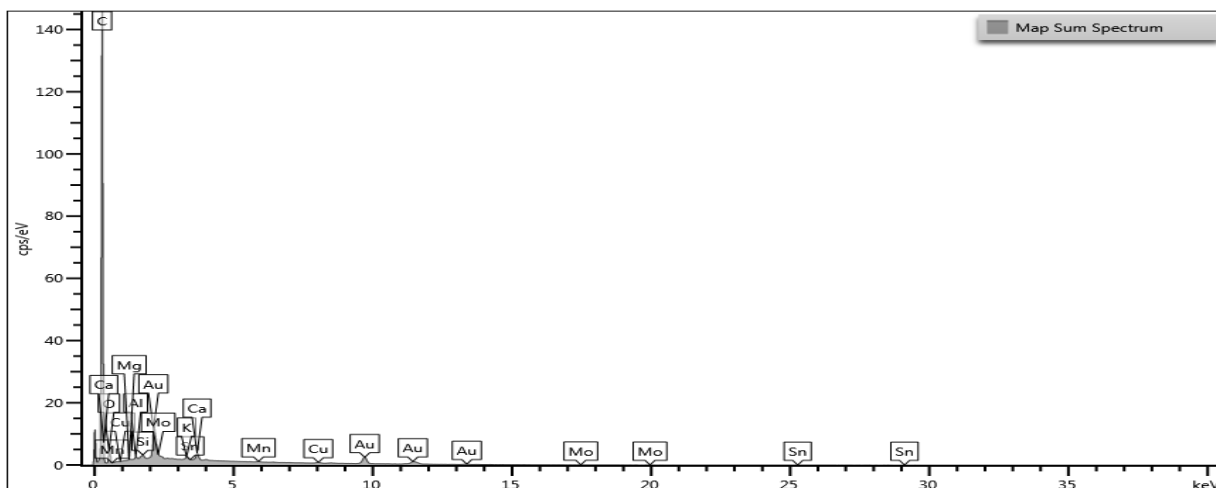
#### **6.8. Resultado da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)**

A micrografia da amostra de resíduo de carvão vegetal é apresentada na Figura 23. Pela micrografia verifica-se que o carvão vegetal é um material poroso. O tamanho e a forma dos poros podem influenciar a seletividade de adsorção do aglutinante pelo efeito de peneira molecular.



**Figura 23.** Micrografia obtidas por MEV de amostra do resíduo de carvão vegetal. Aumento 1500 vezes.

A amostra foi avaliada também quanto à composição química elementar e o espectro de EDS é apresentado na Figura 24.



**Figura 24.** Espectros de EDS do resíduo de carvão vegetal.

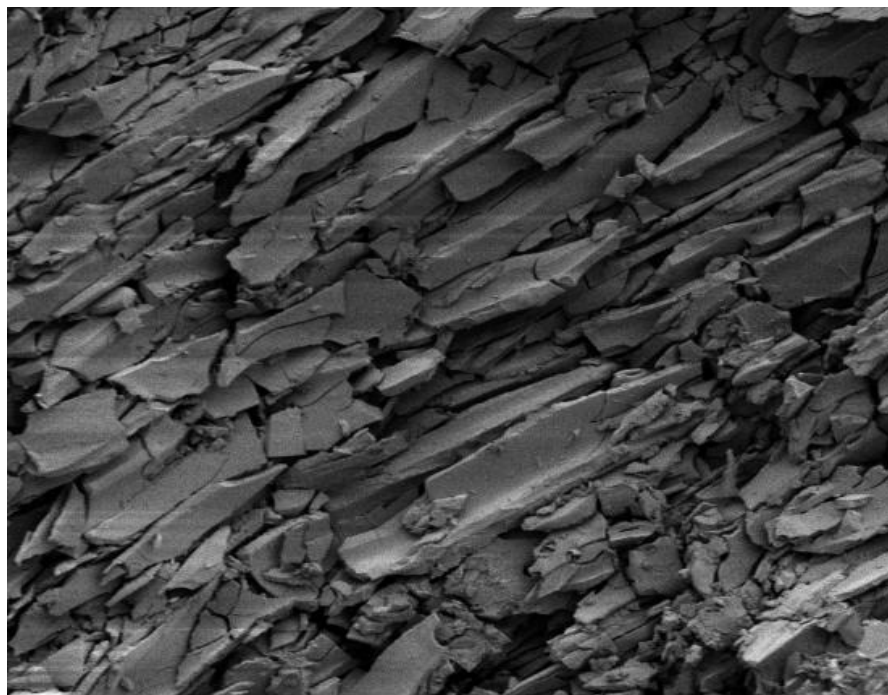
Os espectros de EDS apresentam a composição elementar dos materiais e pode ser observado que diversos elementos estão presentes, os quais foram quantificados e os resultados estão apresentados na Tabela 15:

**Tabela 15.** Composição elementar finos de carvão vegetal.

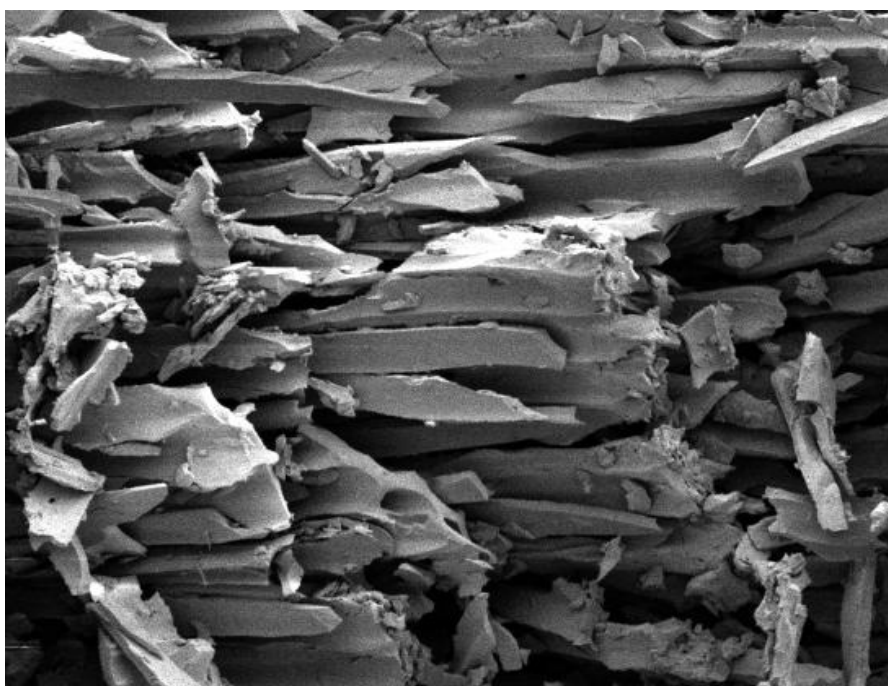
Amostra	O%	Mg%	Al%	Si%	K%	Ca%	Mn%	Cu%	Mo%
<b>Resíduo carvão</b>	39.05	0.59	1.23	1.46	2.11	4.86	0.71	1.25	7.38

De acordo com os dados obtidos por EDS, verificou-se a presença de oxigénio (O) , magnésio ( Mg ) , estanho ( Sn ) , potássio ( K ) , manganês ( Mn ) , cálcio ( Ca ) , alumínio ( Al ) , silício ( Si ) , cobre (Cu) , e molibdénio ( Mo ). Contudo, como detectadas na composição elementar de fino carvão vegetal, observou-se a não ocorrência de metais pesados tóxicos. A presença de elementos tóxicos poderia tornar a utilização de carvão vegetal inviável, pois os metais tóxicos promovem poluição ambiental e podem acumular-se, o que é muito perigoso para os seres vivos.

As micrografias das amostras de B15:15 e B30:10 estão apresentadas a seguir nas Figuras 25 e 26:

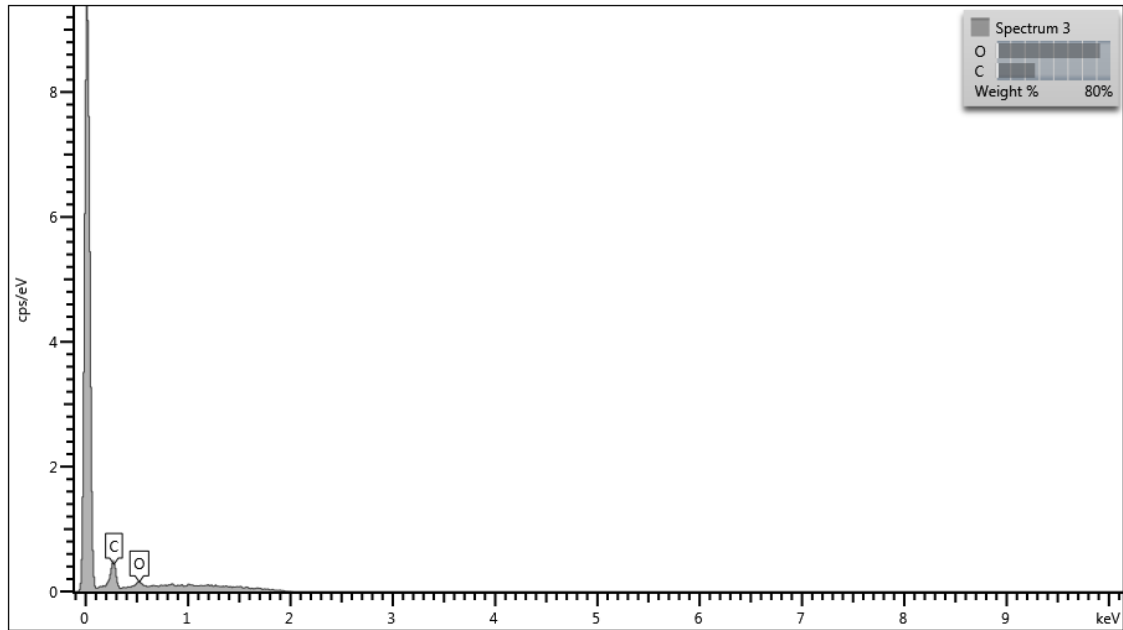


**Figura 25.** Micrografias obtidas por MEV do B15:15. Aumento 1000 vezes.

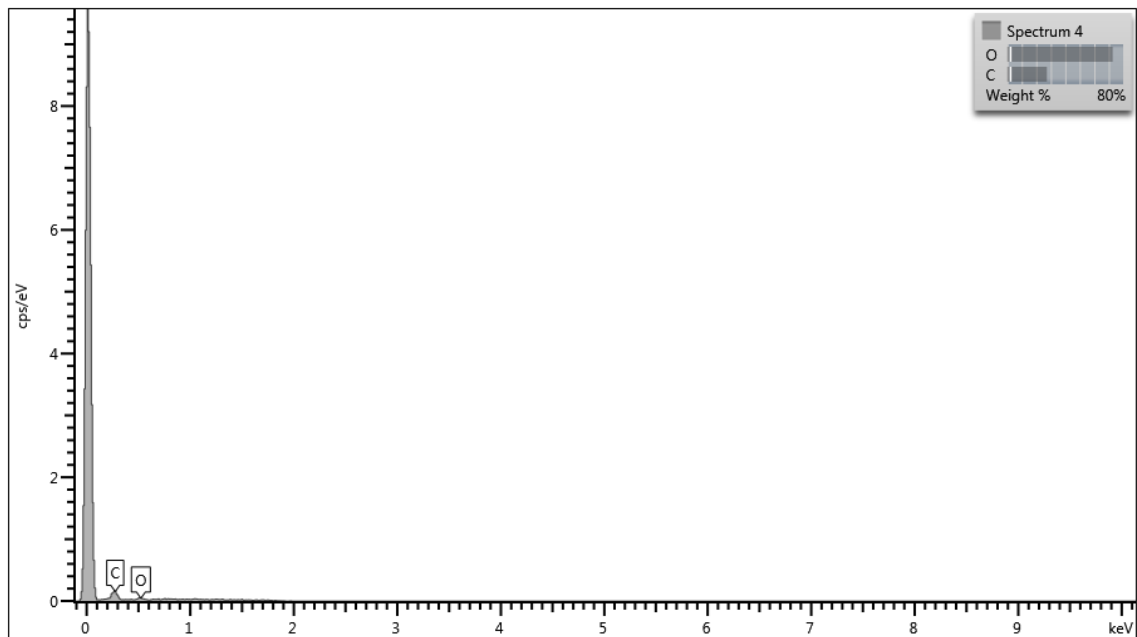


**Figura 26.** Micrografias obtidas por MEV do B30:10. Aumento 1000 vezes.

Pela micrografia das amostras percebe-se um rupturas na estrutura, possivelmente provocadas pelos volateis presentes na amostra. Os briquetes foram avaliados também quanto à composição química elementar e os espectros de EDS são apresentados na Figura 27 e 28 :



**Figura 27.** Espectro de EDS do B15:15.

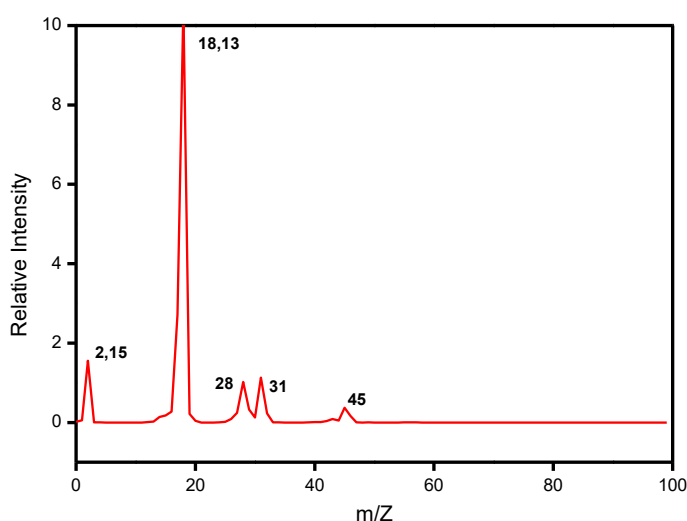


**Figura 28.** Espectro de EDS do B30:10.

De acordo com os dados obtidos por EDS, verificou-se a presença de oxigênio e carbono nos dois briquetes. No briquete 15:15 o percentual de carbono foi de 72,71% e o de oxigênio foi de 27,29%. No briquete 30:10 o percentual de carbono foi de 70,71% e o de oxigênio foi 30,29%. Comparado o percentual de oxigênio dos briquetes com o percentual dos finos de carvão que foi de 39,05%, verificou-se que houve um decréscimo em torno de 23% nos briquetes. Não foram detectadas na composição elementar dos briquetes ocorrência de metais pesados.

### 6.9. Resultado da análise de espectrometria de massa (EM) para a glicerina bruta residual

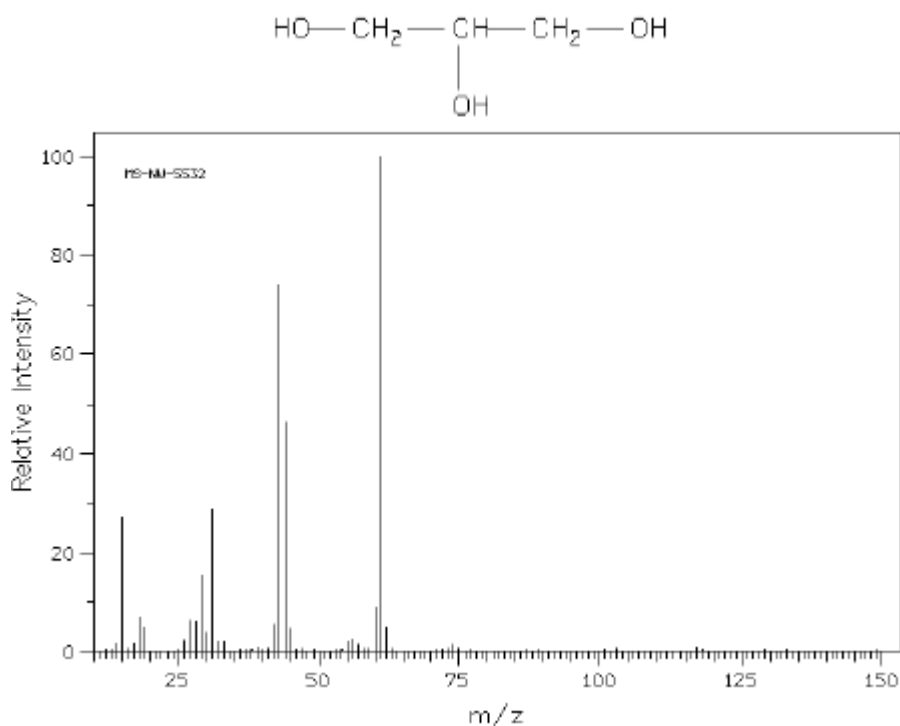
O espectro de massa para a glicerina bruta residual está na Figura 29. Observa-se no espectro picos em  $m/z$  2,15 de hidrogênio metílico. O pico em  $m/z$  18,13 de água. Os picos aumentam conforme o comprimento da cadeia do álcool aumenta. Primeiramente, ocorre a fragmentação do  $O^+$ , em seguida a molécula perde um  $CH_2$  e por fim perde-se o oxigênio da função álcool, dando lugar a um radical metila (MATURANA, 2011). A análise de espectrometria de massa, assim como a de infravermelho, não evidenciou a presença de compostos aromáticos tóxicos na glicerina residual.



**Figura 29.** O espectro de massa para a glicerina bruta residual.

O pico de  $m/z$  31 pode estar relacionado ao pico do íon molecular do metanol residual por meio da seguinte reação:  $\text{CH}_3\text{OH}^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}^+$  ( $m/z$  31). Este pico também aparece em álcoois primários por meio de fragmentação. Desta forma, como o glicerol é um álcool que contém hidroxila ligada a carbono primário este pico pode indicar a presença de glicerina. O pico  $m/z$  31 é indicativo de álcool primário quando é mais intenso que o pico  $m/z$  45. Álcoois secundários e terciários fragmentam-se para dar um pico de  $m/z$  45 devido a formação de  $\text{R}-\text{CH}=\text{OH}$ . Como o glicerol é um álcool que possui hidroxila ligada a carbono secundário o pico observado em  $m/z$  45 pode ser um indicativo da glicerina (SILVERSTEIN, et al. 2007).

NA figura 30 pode ser observado o espectro de massa do glicerol. Comparando com o espectro da glicerina bruta residual, apresentam picos semelhantes:



**Figura 30.** Espectro de massa do glicerol (ALVARENGA, 2011).

## 6. CONCLUSÕES

Como fonte de energia, os resultados deste trabalho evidenciaram a viabilidade da moldagem e da utilização de briquetes produzidos com carvão residual de Indústria de carvão ativado e aglutinados com glicerina bruta, subproduto da produção de biodiesel, e amido de milho.

A produção de briquete utilizando fino de carvão vegetal com a adição de glicerina residual tende a ser uma das alternativas de consumo deste excedente, que é um dos objetos desta pesquisa. Briquetes intitulados 30:10 e 15:15 de glicerina bruta e amido respectivamente, mostraram que o composto formado gerou resultados favoráveis em relação aos aspectos: poder calorífico, boa resistência física; baixa umidade, facilidade de armazenamento e transporte.

Os briquetes apresentaram elevado teor de cinzas, devido ao fino de carvão ter muitas impurezas. Não houve diferença significativa no teor de umidade e friabilidade dos briquetes.

Após teste de friabilidade os briquetes apresentaram baixo percentual de finos, o que é um ponto positivo visto do ponto de manuseio e transporte.

Os briquetes não necessitam de secagem após produção, o que é um ponto positivo do ponto de vista a economia de sua aplicação.

A glicerina bruta se mostrou um bom aglutinante, visto que não aumentou o teor de umidade do briquete, e apresentou um elevado poder calorífico. Os briquetes produzidos com glicerina bruta residual apresentaram características semelhantes aos briquetes produzidos com glicerina P.A

Os finos de carvão e o glicerol bruto residual não apresentaram ocorrência de metais e compostos aromáticos tóxicos em sua composição.



## **7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

Produção de briquetes aglutinados com glicerina e amido de milho em outros tipos de briquetadeira.

Produção de briquetes a partir de outro tipo de biomassa, usando glicerina como aglutinante.

Estudo dos gases da combustão de briquetes aglutinados com glicerina bruta.

Recomenda-se ainda uma padronização para análise do índice de quebra e abrasão do carvão vegetal realizado a nível laboratorial, baseada em uma quantidade menor para ser ensaiada.

Uso de amido de mandioca substituindo o amido de milho na confecção dos briquetes.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 8633/84. Carvão vegetal - Determinação do poder calorífico.** São Paulo: 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 8112/86. Carvão vegetal - Análise imediata.** São Paulo: 1986.

AGARWAL, G. Glycerol. **Advances in Biochemistry**, v.41, p.95-128. 1990.

AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA. Participação da energia renovável na matriz energética brasileira. 2011. Disponível em: <<http://www.iea.org/stats/index.asp>>. Acesso em: 13 mar. 2016.

AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA. **Participação da energia renovável na matriz energética brasileira.** 2011. Disponível em: < <http://www.iea.org/stats/index.asp>>. Acesso em: 16 abr. 2016.

AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA. **Participação da energia renovável na matriz energética brasileira.** 2011. Disponível em: < <http://www.iea.org/stats/index.asp>>. Acesso em: 17 abr. 2016.

ALVARENGA, S.T. **Síntese de acetatos de glicerina usando sais de bismuto.** Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal da Bahia – Salvador. 2011.

AMOORE, J.E.; HAUTALA, E. Odor as an air to chemical safety: Odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. **Journal of Applied Toxicology**, v.3, n.6, p.272-290. 1983.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL) – Atlas de energia elétrica do Brasil. 2012. Disponível em: < [http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas\\_par2\\_cap4.pdf](http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par2_cap4.pdf)>. Acesso em 16 de jul. de 2016.

ARRUDA, P.; RODRIGUES, R.; FELIPE, M. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Analytica**, n.26, p.52-62. 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS – ABRAF. Anuário estatístico 2012. São Paulo: ABRAF, 2012.

ASSOCIAÇÃO MINEIRA DE SILVICULTURA - AMS. Anuário Estatístico AMS. Florestas plantadas – um caminho para um desenvolvimento sustentável. Belo Horizonte: AMS, 2012.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL. **Análise Energética e Dados Agregados**. 2015. Disponível em:<[https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2015.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2015.pdf)>. Acesso em 13 mar. 2016.

BASTOS, M. et al. Thermodynamic properties of glycerol Enthalpies of combustion and vaporization and the heat capacity at 298.15 K. Enthalpies of solutions in water at 288.15, 298.15, and 308.15 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.20, p.1353- 1359. 2003. Belo Horizonte: ABRIL, 2009.

BENICIO, E. L. **Utilização de resíduo celulósico na composição de briquetes de finos de carvão vegetal**. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais e Ambientais) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica. 2011.

BENITES, V. M et al. Utilização do carvão e subprodutos da carbonização vegetal na agricultura: Aprendendo com as terras pretas de índio. In: TEIXEIRA, W.G. et al. (Ed). **As terras pretas de índio da Amazônia**: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Manaus: EDUA/EMBRAPA Amazônia ocidental, 2010. p. 286-297.

BERMAN, C. Crise ambiental e as energias renováveis. **Ciencia e cultura**. vol.60 no.3 São Paulo Sept. 2008.

BRITO, J. O. A escolha certa do carvão. **Revista Churrasco e Churrascarias**, v. 5, n. 24, p.

16, 2002.

BHATTACHARYA, S.C. 2004. **Fuel for thought, renewable energy world**, vol. 7, No. 6, pp 122- 130.

BRAGA, M. Normas e especificações para análise de briquetes e peletes. **Jornal Dia de Campo**. Artigos Especiais. 2015.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. **Balço energético nacional: ano base 2012**. Brasília, DF, 2013. Disponível em: [https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2013.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2013.pdf) >. Acesso em: 22 mai. De 2016.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS - CGEE. Modernização da produção de carvão vegetal. Contrato Administrativo CGEE/MDIC 49/2013. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2014.

CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA EM BIOMASSA – CENBIO. Carvão Vegetal: aspectos técnicos, sociais, ambientais e econômicos. Nota técnica da disciplina ENE5726: Biomassa como fonte de energia – conversão e utilização. . Instituto de Eletrotécnica e Energia da Universidade de São Paulo – IEE/USP, 2008.

COSTA, D. R. et al. Análise de briquetes de Eucalyptus. **Revista da madeira**, São Paulo, v. 123, p. 46-48, 2010.

Cortez, L. A. B.; Lora, E. E. S.; Gómes, E. O. **Biomassa para energia**. 1.ed.Campinas. 2008. 15-55p.

CRNKOVIC PM, KOCH C, ÁVILA I, MORTARI DA, CORDOBA AM, SANTOS AM. Determination of the activation energies of beef tallow and crude glycerin combustion using thermogravimetry. **Biomass Bioenergy**. 44: p.8-16. 2012.

CUNHA, M. P. S. C. et al. Estudo químico de 55 espécies lenhosas para geração de energia em caldeiras. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, 3., 1989, São Carlos. **Anais...** São Carlos: [s.n.], 1989. v. 2, p. 93-121.

DIAS, J, M, C, S.[et al.]. Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais – Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2012. Disponível em: < <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/78690/1/DOC-13.pdf> >. Acesso em 27 de jun. de 2016.

FAAIJ, A. et al. Novas tecnologias para os vetores modernos de energia de biomassa. In: ROSSILO–CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H (Org). **Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira**. 1 ed. Campinas, SP 2005. p 339-417.

FONTES, P. J.; QUIRINO, W. F.; OKINO, E. Y. **Aspectos técnicos da briquetagem de carvão vegetal no Brasil**.- Brasília: Laboratório de Produtos Florestais, Departamento de Pesquisas, Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, 1989. p. 1-14.

HARTSHORNE, H. (1865). **A Monograph on glycerin and its uses**. Philadelphia: World Public Library Association.

HENARD, M.C. (2007). **Impacts on Oilseed Industry Following Biofuel Boom**. Disponível em: <<http://www.theinnovationgroup.com/chemprofiles/glycerin.htm>>. Acesso em: 24 Mar. 2016.

HUNT, J.A. A short history of soap. **Pharmaceutical Journal**, v.263, p.985-989. 1999.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Anuário Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura, v. 28, 2013.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Anuário Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura, v. 28, 2011.

LEONARDOS, G.; KENDALL, D.; BARNARD, N. Odor threshold determinations of 53

odorant chemicals. . **Journal of Air Pollution Control Association**, v.19, n.2, p.91-55. 1969.

LUCENA, D. A. et al. Aglomeração de moinha de carvão vegetal e sua possível aplicação em alto-forno e geração de energia. **Tecnologia em metalurgia e materiais**, São Paulo, v. 4, n. 4, p. 1-6, 2008.

LYNCH, A. J. ROWLAND, A. C. **The history of grinding**. Littleton: Society for mining, Metallurgy and Exploration, 2005. 209 p.

MATURANA, C, A, Y. **Estudo da combustão direta da glicerina bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

MATTOS, A.P. **Caracterização termoquímica do glicerol bruto e aproveitamento energético da queima do glicerol em uma planta de médio porte de produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Mecânica). - Universidade Federal de Itajubá. Itajuba, MG. 2014.

MCNEIL J, DAY P, SIROVSKI F. Glycerine from biodiesel: The perfect diesel fuel. **Process Saf Environ Prot**. 90(3): p.180-188. 2012.

MELO, V. P. S. **Produção de briquetes de carvão vegetal com alcatrão de madeira**. 2000. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2000.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. Balanço Energético Nacional 2012. Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro: EPE, 2012. Disponível em: <[https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2012.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2012.pdf)>. Acesso em 14 abr. 2016.

NAIK, S. et al. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review.

**Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, n.2, p.578-597. 2010.

OLIVEIRA RICARDO. **Moldagem de briquetes com finos de carvão vegetal aglutinado com parafina: caracterização de algumas propriedades**. 2013. 80 p. Tese ( Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Estadual de São Carlos, Sorocaba, SP.

OMACHI, I. H. et al. Produção de biomassa florestal para exportação: o caso Amcel. **Revista biomassa e energia**, Viçosa, v. 1, n.1, p. 29-36, 2004.

PATZER, R. et al. Stack emissions evaluation: Combustion of crude glycerin and yellow grease in an industrial fire tube boiler. **Agricultural Utilization Research Institute**, v.1, n.1,p.1-10. 2007. Disponível em <<http://www.auri.org/research/Glycerin%20Final.pdf> >. Acesso em: 23 abr. 2016.

PAVIA, et al. **Introdução à espectroscopia**. Ed. 4<sup>a</sup>. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PEREIRA, F. A. **Estudo das propriedades de briquetes utilizando como aglutinante o adesivo de silicato de sódio**. 2008. Monografia (Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

QUIRINO, W. F. J, O. B. **Características e índice de combustão de briquetes de carvão vegetal**. Brasília: LPF/IBAMA, 1991. (série técnica, 13). Disponível em: <<http://www.mundoflorestal.com.br/arquivos/indice.pdf> >. Acesso em 04 jul. de 2016.

QUIRINO W. F. 2003. Utilização Energética de Resíduos Vegetais, LPF/IBAMA. Fundação de Tecnologia Florestal e Geoprocessamento, Laboratório de Produtos Florestais, Brasília. Disponível em < <http://www.funtec.org.br/arquivos/aproveitamento.pdf> >. Acesso em 19 abr. 2016.

RAHMAT N, ABDULLAH AZ, MOHAMED AR.. “Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review”. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 14, pp. 987–1000.2010.

REHM, H. Microbial production of glycerol and other polyols. **Biotechnology**, v.6B, p.52-64. 1988.

ROSA, R. A.; ARANTES, M. D. C.; PAES, J. B.; ANDRADE, S. P.; MOULIN, J. C. Qualidade do carvão vegetal para uso doméstico. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, Gurupi, v. 3, n. 2, p. 41-48, 2012.

SANTOS, I. D. **Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica, contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

SILVA, CLAUDINEI AUGUSTO. **Estudo técnico-econômico da compactação de resíduos madeireiros para fins energéticos**. 2007. (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Ed. 7ª. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

VITAL, M. H. F.; PINTO, M. A. C. Condições para sustentabilidade da produção de carvão vegetal para fabricação de ferro-gusa no Brasil. **BNDES Setorial** 30, p. 237-297, 2009.

Disponível em: <  
[http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set30\\_06.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set30_06.pdf)>. Acesso em 20 abr. 2016.