

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA BIOMASSA DA LARANJEIRA
(*Citrus sinensis*) PARA GERAÇÃO DE BIOENERGIA

LUCIANO DA COSTA DIAS

ALEGRE-ES

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA BIOMASSA DA LARANJEIRA
(*Citrus sinensis*) PARA GERAÇÃO DE BIOENERGIA

LUCIANO DA COSTA DIAS

ALEGRE, ES

2023

LUCIANO DA COSTA DIAS

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA BIOMASSA DA LARANJEIRA
(*Citrus sinensis*) PARA GERAÇÃO DE BIOENERGIA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Linha de Pesquisa: Materiais, Bioprocessos e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Michel Picanço de Oliveira

Coorientadora: Prof. Dr.^a Damaris Guimarães

Coorientador: Prof. Dr. Ananias Francisco Dias Júnior

ALEGRE, ES

MARÇO, 2023

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

D541a Dias, Luciano da Costa, 1978-
Aproveitamento de resíduos da biomassa da laranjeira (*Citrus
sinensis*) para geração de bioenergia / Luciano da Costa Dias. -
2023.
125 f. : il.

Orientador: Michel Picanço de Oliveira.

Coorientadores: Damaris Guimarães, Ananias Francisco Dias
Júnior.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências
Agrárias e Engenharias.

1. Biocombustíveis. 2. Bioenergética. 3. Biomassa. 4.
Energia - Fontes alternativas. 5. Laranjeira. 6. Madeira -
Química. I. Oliveira, Michel Picanço de. II. Guimarães, Damaris.
III. Dias Júnior, Ananias Francisco. IV. Universidade Federal
do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.
V. Título.

CDU: 66.0

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA BIOMASSA DA LARANJEIRA
(*Citrus sinensis*) PARA GERAÇÃO DE BIOENERGIA

Luciano da Costa Dias

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Examinado em 3 do mês de março de 2023.

Prof. Dr. Michel Picanço Oliveira
(Orientador)
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Josinaldo de Oliveira Dias
(Banca interna) Universidade Federal do
Espírito Santo

Prof. Dr. Thiago de Paula Protásio (Banca
externa) Universidade Federal Rural da
Amazônia



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
JOSINALDO DE OLIVEIRA DIAS - SIAPE 1411081
Departamento de Ciências Florestais e da Madeira - DCFM/CCA
Em 17/04/2023 às 18:36

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/692389?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
MICHEL PICANCO OLIVEIRA - SIAPE 2423456
Departamento de Ciências Florestais e da Madeira - DCFM/CCAE
Em 25/04/2023 às 10:23

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/697603?tipoArquivo=O>

“Em algum lugar, algo incrível está esperando para ser descoberto.”

(Carl Sagan)

AGRADECIMENTOS

A toda equipe de Professores do PPEQ/CCAUE/UFES, em especial ao Professor Michel (orientador), Professora Damaris (coorientadora), bem como ao Professor Robson que esteve na orientação no decorrer deste trabalho.

Ao Professor Ananias (coorientador) pelo apoio na realização deste trabalho, bem como a toda a equipe do Laboratório de Energia da Biomassa DCFM/CCAUE/UFES em Jerônimo Monteiro.

Aos Professores Juarez, Djeison, Humberto, Fabrício, demais professores e colegas técnicos do DCFM/CCAUE/UFES em Jerônimo Monteiro.

Ao amigo Eduardo pela colaboração na obtenção da árvore da laranjeira.

A todos as pessoas não citadas que, indiretamente, tiveram o senso de colaboração em pequenas coisas que contribuíram para a realização deste trabalho.

À minha mãe e a minha filha.

RESUMO GERAL

DIAS, Luciano da Costa. **APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA BIOMASSA DA LARANJEIRA (*Citrus sinensis*) PARA GERAÇÃO DE BIOENERGIA.** 2023. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES. Orientador: Michel Picanço Oliveira. Coorientadores: Damaris Guimarães e Ananias Francisco Dias Júnior.

Na cultura da laranjeira (*Citrus sinensis*), o foco é a produção do fruto, a qual, quando em declínio e por ocasião da renovação dos pomares, resulta na geração de resíduos, em especial a madeira, a qual não encontram-se no rol de biomassas para uso em bioenergia. Neste sentido, objetivou-se analisar química e energeticamente a madeira da laranjeira, produzir biocombustíveis sólidos compactados (briquetes) e verificar a qualidade briquetes produzidos. Na caracterização química e energética foram utilizadas três composições, 100% tronco (100T), 90% tronco + 10% casca do tronco (90T10B) e 100% casca do tronco (100B). As duas primeiras composições foram utilizadas na produção dos briquetes com pressões de 10 e 12 MPa, totalizando quatro tipos de briquetes nomeados 100T10P, 100T12P, 90T10B10P e 90T10B12P. A temperatura de compactação foi de 90°C. A composição 100T apresentou o menor valor de extrativos (6,66%), maior teor de lignina e holocelulose (24,01% e 72,19%) e maior valor de poder calorífico útil (17,51 MJ.kg⁻¹) e a composição 100B apresentou maior teor de cinzas (10,35%). Com relação aos briquetes produzidos, a densidade aparente e a densidade por densitometria de raios-x foi maior no tipo de briquete 90T10B12P, 1218 e 1194 kg.m⁻³ respectivamente. O briquete 100T10P obteve maior retração volumétrica (3,83%) e a menor absorção de umidade ocorreu com 90T10B12P. O briquete 100T12P obteve maior valor de resistência à compressão diametral (3,12 MPa), porém menor índice de combustão (0,16). A densificação entre as pressões utilizadas na briquetagem foi evidenciada na microscopia eletrônica de varredura (MEV). A madeira da laranjeira apresentou composição química e energética similar às biomassas para fins energéticos e os briquetes produzidos apresentaram baixa umidade, resistência mecânica e combustibilidade dentro dos níveis adequados de acordo com a literatura.

Palavras-chave: madeira da laranjeira, energia renovável, biocombustível sólido.

GENERAL ABSTRACT

DIAS, Luciano da Costa. **USE OF ORANGE TREE BIOMASS WASTE (*Citrus sinensis*) FOR BIOENERGY GENERATION**. 2023. Dissertation (Master degree in Chemical Engineering) – Federal University of Espírito Santo, Alegre, ES. Adviser: Michel Picanço Oliveira. Co-advisers: Damaris Guimarães and Ananias Francisco Dias Júnior.

In the culture of orange (*Citrus sinensis*), the focus is the production of the fruit, which, when in decline in connection with renewal of the orchards, results in the generation of waste, especially wood, which is not in the roll of biomasses for use in bioenergy. In this sense, the objective was to chemically and energetically analyze the orange wood, produce compacted solid biofuels (briquettes) and verify the quality produced briquettes. In the chemical and energetic characterization were used three compositions, 100% trunk (100T), 90% trunk + 10% bark (90T10B) and 100% bark (100B). The first two compositions were used in the production of briquettes with pressures of 10 and 12 MPa, totaling four types of briquettes named as 100T10P, 100T12P, 90T10B10P and 90T10B12P. The compaction temperature was 90°C. The 100T composition presented lower extractives value (6.66%), higher lignin and holocellulose content (24.01% and 72.19%) and higher useful calorific value (17.51 MJ.kg⁻¹) and the composition 100B presented higher ash content (10.35%). In relation to briquettes produced, apparent density and density by densitometry of x-rays was higher in the type of briquette 90T10B12P, 1218 and 1194 kg.m⁻³ respectively. The briquette 100T10P obtained greater volumetric retraction (3.83%) and the lowest moisture absorption occurred in the 90T10B12P. The briquette 100T12P obtained higher value in the compressive strength test (3.12 MPa), but lower combustion index (0.16). The densification between the pressures used in briquetting was evidenced in scanning electron microscopy (SEM). The orange wood presented chemical and energy composition similar to the biomass for energy purposes and the briquettes produced showed low moisture, mechanical strength and combustibility within the appropriate levels according to the literature.

Keywords: orange tree wood, renewable energy, solid biofuel.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL.....	11
2 OBJETIVO GERAL	13
2.1 Objetivos específicos	13
3 REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1 Cenário Energético.....	15
3.2 Uso da biomassa proveniente de resíduos agrícolas e agroindustriais.....	16
3.3 Biomassa da laranjeira e composição química.....	17
3.4 A produção de briquetes utilizando resíduos agrícolas: estado da arte	23
REFERÊNCIAS	27
CAPÍTULO 1	39
Estudo da viabilidade técnica de resíduos da madeira da laranjeira (<i>Citrus sinensis</i>) para a geração de bioenergia	40
RESUMO	40
Study of the technical feasibility of orange wood residues (<i>Citrus sinensis</i>) for bioenergy generation.....	41
ABSTRACT.....	41
1 INTRODUÇÃO	43
2 MATERIAIS E MÉTODOS	45
2.1 Obtenção e preparo do material.....	45
2.2 Caracterização química	45
2.3 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	48
2.4 Composição Imediata	48
2.5 Poder Calorífico.....	49
2.6 Densidade a granel e densidade energética.....	50
2.7 Análise Termogravimétrica (TG e DTG).....	50
2.8 Análise dos dados	51
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
3.1 Caracterização Química	53
3.2 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	56
3.3 Análise Química Imediata	57
3.4 Poder calorífico	61
3.5 Densidade a granel e densidade energética	62
3.6 Análise Termogravimétrica (TG e DTG).....	64
4 CONCLUSÃO	69
REFERÊNCIAS	71
CAPÍTULO 2.....	83

Qualidade de briquetes produzidos com resíduos da madeira da laranjeira (<i>Citrus sinensis</i>) para geração de bioenergia	84
RESUMO	84
Quality of briquettes produced with orange wood residues (<i>Citrus sinensis</i>) for bioenergy generation	85
ABSTRACT	85
1 INTRODUÇÃO	87
2 MATERIAIS E MÉTODOS	89
2.1 Produção dos briquetes	89
2.2 Estabilidade dimensional	89
2.3 Umidade	90
2.4 Densidade aparente e densidade por densitometria de raios-x	91
2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	91
2.6 Resistência à compressão diametral	91
2.7 Índice de combustão (ICOM)	92
2.8 Análise dos dados	93
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
3.1 Estabilidade dimensional	95
3.2 Umidade	97
3.3 Densidade relativa aparente e densidade por densitometria de raios-x	99
3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	103
3.5 Resistência à compressão diametral (RC)	105
3.6 Índice de combustão (ICOM)	106
REFERÊNCIAS	113
CONCLUSÃO GERAL	121
APÊNDICE A - Ficha utilizada para o controle da estabilidade dimensional	122
APÊNDICE B - Ficha utilizada nos ensaios de ICOM	123
APÊNDICE C - Determinação de alfa-celulose e hemiceluloses	124
APÊNDICE D - Imagens da briquetadeira e briquetes produzidos	125

1 INTRODUÇÃO GERAL

Após a criação da Organização das Nações Unidas (ONU) em 1945, uma das pautas foi a necessidade de estabelecer discussões que trouxessem novas tendências quanto à exploração dos recursos não renováveis diante do crescimento populacional mundial e a expansão industrial. Além disto, a Agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável tem como principais objetivos, uma integração econômica, social e ambiental e reduzir o impacto ambiental nas cidades (IPEA, 2019; CMN, 2023). Entretanto, no contexto natural da evolução humana, a demanda energética tende a crescer em um mundo mais populoso e competitivo economicamente (TABARIM, 2018; MENDONÇA, 2019) e embora a demanda global por petróleo tenha declinado em 2021 devido a COVID-19, existe um alto grau de incerteza neste setor (IEA, 2022), bem como quanto às questões sociais e ambientais.

Estudos são realizados cada vez mais com o intuito de investigar o uso de recursos renováveis e a biomassa proveniente de resíduos agrícolas é uma alternativa para uso energético ao menos de maneira parcial e localizada, ou seja, o aproveitamento de materiais descartados em regiões com elevada atividade agrícola e que não tem tratamento adequado destes resíduos, algo proposto na Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010). Neste cenário, incluem-se os resíduos da citricultura, mais especificamente as partes remanescentes da árvore da laranjeira (*Citrus sinensis*), esta pertencente à família *Rutacea*, originária da Ásia, árvore de porte médio e bem desenvolvida em solos brasileiros devido à fácil adaptação às condições climáticas do país, os quais favoreceram sua expansão (SILVA; LANDAU, 2020), com ciclo produtivo, dependendo da região em que está plantada, na faixa de 15-25 anos e decréscimo da produção com o passar do tempo, embora possam ser encontradas árvores produtivas até aos 50 anos (COELHO, 2005).

Diante do contexto exposto, destaca-se a cidade de Jerônimo Monteiro, localizada no sul do estado do Espírito Santo e expoente produtor da cultura da laranja que, de acordo com dados do Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural (INCAPER) em 2020, a produção no estado foi de 15.369 toneladas em uma área de 1571 hectares (INCAPER, 2020) com um rendimento em de 12,81 t/ha (toneladas/hectare) (EMBRAPA, 2022). Dessa forma, é esperado que exista elevada quantidade de resíduos, em razão da necessária renovação dos pomares, devido à tendência de diminuição da produção do fruto e sendo este o principal

objetivo do cultivo da árvore, partes como tronco, galho e raiz tornam-se opções para investigação sobre a viabilidade de seu uso energético, aplicabilidade esta ausente de estudos.

O aproveitamento dos resíduos configura-se como uma atividade ambientalmente favorável, pois melhora as condições sanitárias de uma população, a qual pode ser prejudicada na sua saúde e bem-estar em razão de um descarte inadequado dos mesmos (CORDEIRO *et al.*, 2020). Além disso, tais resíduos podem ser aproveitados nos locais onde são produzidos ou descartados, minimizando a logística, facilitando a gestão e criando uma autonomia para os produtores (OLIVEIRA, S.; FERREIRA; OLIVEIRA, M., 2016), diminuindo a dependência de combustíveis fósseis, gerando equilíbrio entre crescimento econômico e desenvolvimento sustentável (DONATO; TAKENADA, 2016).

O formato que o resíduo deve ser utilizado para fim energético é determinante para o seu melhor aproveitamento. A transformação da biomassa em biocombustíveis sólidos (briquetes) é mais vantajosa para a queima do que a biomassa *in natura*, principalmente porque aumenta a densidade energética com consequente melhora no uso do seu potencial lignocelulósico. A compactação também facilita o manuseio ao diminuir o volume da biomassa e todo este processo agrega valor comercial aos compactos sólidos produzidos que podem utilizados tanto no aquecimento e cozimento de alimentos tanto em residências quanto em estabelecimentos comerciais, com a vantagem de reduzida produção de fumaça (HU *et al.*, 2014; DONATO; TAKENADA, 2016; LUBWAMA *et al.*, 2020; BOT *et al.*, 2020). Desta forma tem-se a oportunidade de empreendedorismo, fomentando a economia e concebendo geração de renda (BURKOT; AHRENS, 2015; SILVA; CARNEIRO; LOPES, 2017; SOUZA *et al.*, 2018). Além das vantagens supracitadas, a compactação também visa estender a vida útil dos resíduos da árvore da laranjeira, o que corrobora com a Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010). Neste sentido, objetivou-se analisar química e energeticamente a madeira da laranjeira, produzir biocombustíveis sólidos compactados (briquetes) e verificar a qualidade briquetes produzidos.

2 OBJETIVO GERAL

Investigar a viabilidade do uso da biomassa residual da laranjeira para fins energéticos utilizando como material de análise o tronco e a casca da árvore.

2.1 Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar quimicamente a biomassa;
- ✓ Produzir biocombustível sólido compactado (briquetes);
- ✓ Avaliar a influência da composição na produção dos briquetes;
- ✓ Avaliar a influência da pressão na produção dos briquetes;
- ✓ Caracterizar os briquetes quanto a seu potencial energético;
- ✓ Caracterizar os briquetes quanto as suas propriedades físicas;
- ✓ Caracterizar os briquetes morfologicamente.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Cenário Energético

A produção de energia é intrínseca à história evolutiva do homem, desde que este passou a cozinhar os alimentos utilizando calor, precisando assim dominar o fogo, não somente para a alimentação, mas também para produção de luz desde que adquiriu hábitos noturnos (FARIAS; SELLITO, 2011). Com o passar dos tempos e mais especificamente por ocasião da Revolução Industrial, a qual gerou aumento da necessidade energética, começou-se a utilizar o carvão mineral pelo seu potencial energético elevado, substituindo assim a lenha na produção de vapor (FARIAS; SELLITO, 2011; LIMA *et al.*, 2014), indicando novos cenários posteriores que surgiriam com a busca de novas fontes energéticas sustentáveis (SILVA, S.P. *et al.*, 2021).

Essa dependência do homem em utilizar os recursos naturais para a produção de energia gerando um acúmulo de resíduos tóxicos na atmosfera vem de encontro com os limites que a natureza impõe (CIDREIRA-NETO; RODRIGUES, 2017), sendo incompatível com a dinâmica ecológica do planeta (PEGUIM, 2016). Isso compromete o desenvolvimento das gerações futuras, uma vez que os cenários baseados em mudanças climáticas e socioeconômicas estimam um fator na faixa de 1,7-2,8 de aumento com relação à demanda mundial de energia (VAN RUIJVEN; DE CIAN; SUE WING, 2019). No entanto, projeções que sugerem a substituição de fontes de energia fósseis por fontes de energia renováveis indicam que pode haver diminuição da demanda energética mesmo com crescimento populacional e com possível aumento do PIB (SEMIENIUK *et al.*, 2021). Com relação ao Brasil, de acordo com o Ministério de Minas e Energia, no seu Plano Decenal de Expansão de Energia (PDE), em 2031 os derivados de petróleo terão sua participação na matriz energética brasileira reduzida em 3,8% (BRASIL, 2021). Ainda segundo o mesmo documento, no setor rural, há a expectativa de aumento no consumo de GLP (gás liquefeito de petróleo) e de diminuição da participação de carvão vegetal e lenha em 1,8% (BRASIL, 2021).

Diante da relação entre as mudanças climáticas e suas vulnerabilidades geradas pelas condições políticas e econômicas a nível mundial (BRAGA; MONTENEGRO, 2020) e de um cenário energético brasileiro em que a biomassa não tem destaque, é oportuno aumentar a participação do setor aliado ao desenvolvimento econômico e

social, com vantagem ambiental, a partir da exploração de uma fonte renovável (LOPES; MARTINS; MIRANDA, 2019; SILVA, S.P. *et al.*, 2021) e com potencial de substituir parcialmente os combustíveis fósseis diminuindo a dependência destes (EMPRAPA, 2016). Além disso, com o aumento da participação da biomassa, há uma diminuição global da emissão de gases de efeito estufa como dióxido de carbono, óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio e metano o que gera uma vantagem competitiva devido à facilidade de obtê-la e com a oportuna busca de novas tecnologias de conversão de energia que aperfeiçoem o seu uso e substituam ao menos parcialmente o uso de combustíveis não renováveis (STAPLES; MALINA; BARRET, 2017; WORDEN *et al.*, 2017; CALIGIURI *et al.*, 2021; COLPANI *et al.*, 2022; GERONIMO *et al.*, 2022).

3.2 Uso da biomassa proveniente de resíduos agrícolas e agroindustriais

A se considerar como um recurso energético, a biomassa corresponde a toda a matéria-prima que armazena energia proveniente principalmente de suas estruturas carbônicas, porém, não contabilizando neste universo os combustíveis de origem fóssil, sendo que os resíduos agrícolas e agroindustriais estão contemplados dentro do que se referem às biomassas vegetais (BRASIL, 2006; MARAFON *et al.*, 2016; REIS, 2023).

O principal uso da biomassa para aproveitamento energético é em usinas termoelétricas (LOPES; MARTINS; MIRANDA, 2019), além do uso para a geração de calor em residências e comércios pela transformação da biomassa em briquetes e péletes (ABIB, 2019), sendo a principal alternativa em localidades isoladas de centros urbanos (VIEIRA; SOUZA; BRABO, 2019). Esta utilização é intrinsecamente relacionada ao tipo de biomassa, sua disponibilidade e tecnologias de processamento, questões de mão de obra e transporte (BRASIL, 2007; DIAS *et al.*, 2012; PASSINHO *et al.*, 2019).

A principal biomassa utilizada na produção de energia é o bagaço de cana-de-açúcar (MARAFON *et al.*, 2016; SILVA, D.P. *et al.*, 2021) sendo que em 2020 a indústria do setor sucroalcooleira processou 663 milhões de toneladas de cana-de-açúcar (BRASIL, 2021), demonstrando o elevado potencial da biomassa residual desta atividade e indicando que a disponibilidade é um fator preponderante para o aproveitamento energético.

De acordo com dados da Câmara de comercialização de energia elétrica (CCEE) em 2019, a participação de resíduos agroindustriais correspondeu a apenas a 0,1%, indicando um contrassenso diante da expansão do agronegócio em termos de terras cultiváveis (GOMES, 2019), demonstrando que existe uma demanda que corresponde ao aproveitamento de resíduos que não tem destinação final adequada (ROSA *et al.*, 2011) de maneira a criar logísticas que acompanhem o desenvolvimento do setor (NUNES; VASCONCELOS, 2018). Isso acontece em virtude do que é intrínseco a qualquer atividade comercial, principalmente resíduos agroindustriais, os quais podem ser perdidos na colheita, processamento e ao próprio desperdício gerado pelas atividades humanas no cotidiano (PORTO, 2017).

3.3 Biomassa da laranjeira e composição química

A árvore de laranjeira (*Citrus sinensis*) é uma fonte imensa de biomassa residual, tanto em relação ao fruto e os resíduos de seu processamento industrial, quanto a biomassa lignocelulósica proveniente de raízes, caules e galhos (PORTO *et al.*, 2021; SANTOS *et al.*, 2018). O aproveitamento da biomassa da laranjeira está atrelado à industrialização do suco da fruta e os subprodutos deste processo que são aproveitados para a fabricação de carvão vegetal e briquetes de carvão vegetal (PEDROSA *et al.*, 2018; ZANELLA, 2018), produção de biogás (SANTOS *et al.*, 2018; SOUSA; RIZZATO, 2022). Além do uso energético destaca-se também a utilização do bagaço tratado quimicamente como adsorvente e carvão ativado do bagaço para remoção de contaminantes de efluentes (SOUZA; CECHINEL; PETERSON, 2019; SOUZA *et al.*, 2020; CARVALHO *et al.*, 2021), e produção de alimentos a partir da casca e do bagaço (MENEZES FILHO; SOUZA; CASTRO, 2019; MIRANDA *et al.*, 2021). Embora seja grande a quantidade de resíduos produzidos a partir da exploração da cultura da laranja (*Citrus sinensis*), sendo mais praticável a valoração dos descartes da indústria (MENEZES FILHO; SOUZA; CASTRO, 2019), são escassos os estudos voltados para o aproveitamento energético de outras partes da árvore como a raiz, caule e galhos (PORTO *et al.*, 2021).

Sendo uma árvore que produz frutos, a laranjeira (*Citrus sinensis*) possui uma enorme diversidade em sua composição química a se considerar todas as suas partes (CYPRIANO *et al.*, 2017). Do ponto de vista do aproveitamento energético, o

tronco, galho e a raiz, são os componentes que mais interessam devido à sua composição química ser majoritariamente de hemiceluloses, celulose e lignina, as quais possuem altos teores de carbono, especialmente os dois últimos (BASU, 2013; PEDRAZI *et al.*, 2019; PORTO *et al.*, 2021).

Incluindo a laranjeira (*Citrus sinensis*), a composição química das madeiras corresponde basicamente ao que é mostrado na Figura (1).

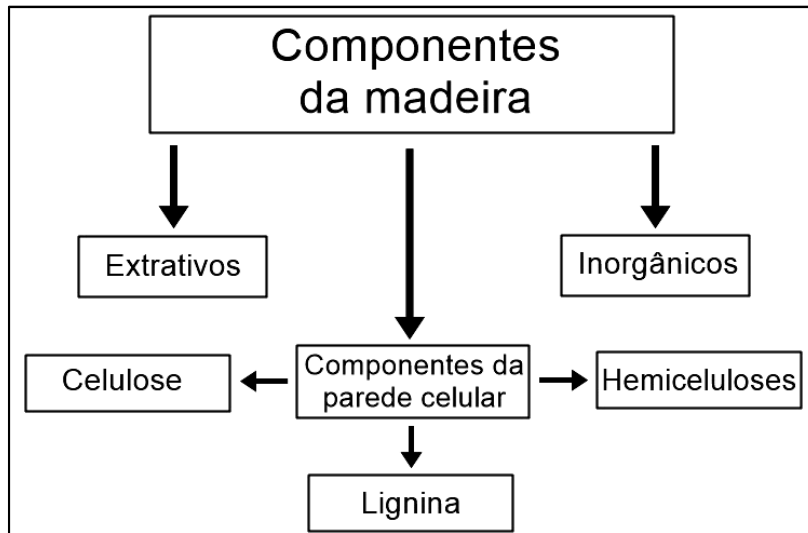


Figura 1 - Componentes majoritários das madeiras em geral.
Fonte: BASU (2013), adaptado pelo autor.

A celulose é um homopolissacarídeo composto por unidades de β -D-glucopiranosose que estão ligados entre si por ligações (1 à 4) glicosídicas (Figura 2), altamente fibrosas e bastante ordenadas. Em consequência disso tem uma alta resistência à tração e insolúvel na maioria dos solventes (SJOSTROM, 1993).

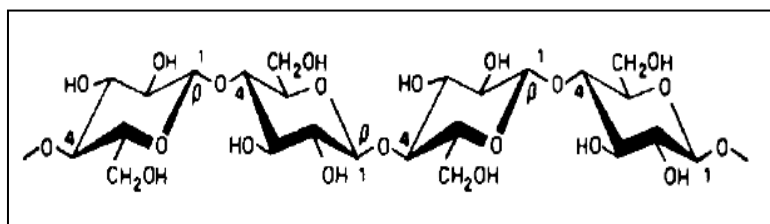


Figura 2 - Ligações glicosídicas na celulose.
Fonte: SJOSTROM (1993).

A estrutura da celulose pode apresentar regiões altamente ordenadas, cristalinas, bem como regiões menos ordenadas ou amorfas, fatores que influenciam nas propriedades mecânicas e na reatividade química (LENGOWSKI *et al.*, 2013). A celulose apresenta temperatura máxima de degradação menor que a lignina, maior produção de monóxido e dióxido de carbono, contribui em grande parte para o teor

de materiais voláteis e menor quantidade de metano (MULEY *et al.*, 2016; COSTA, 2019), este último um dos principais gases do efeito estufa.

As hemiceluloses são constituídas principalmente por cadeias compostas de açúcares neutros com 6 carbonos (hexoses): glucoses, manose e galactose; e com 5 carbonos (pentoses) : xilose e arabinose. Estão associadas com a celulose na parede celular (KLOCK; ANDRADE, 2013). As ligações entre esses açúcares formam várias estruturas daquilo que se denomina hemiceluloses. Essas estruturas podem ser arabinogalactanas (Figura 3a), galactoglucomanas (Figura 3b), arabinoglucuronoxylananas, glucuronoxylananas e glucomanas. A quantidade de hemiceluloses em massa seca da madeira é geralmente entre 20 e 30% e são facilmente hidrolisadas por ácidos (SJOSTROM, 1993).

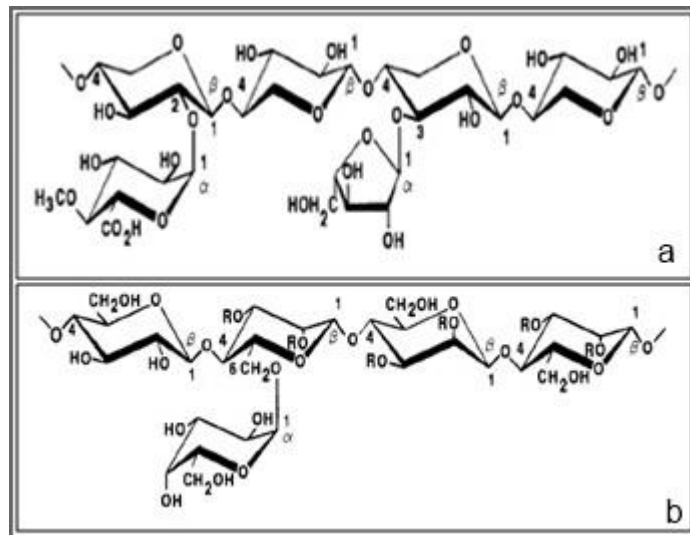


Figura 3 - a) Estrutura básica da arabinogalactana.
b) Estrutura básica da galactoglucomana
Fonte: SJOSTROM (1993).

Estas estruturas amorfas possuem grau de polimerização bastante reduzido em comparação com a celulose e juntamente com sua heterogeneidade estrutural, resultam numa degradação térmica mais rápida que os demais componentes, sendo semelhante à dos extrativos e assim como a celulose, é responsável pela formação de grande parte dos materiais voláteis e de dióxido de carbono (AKHTAR *et al.*, 2021; CHEN *et al.*, 2022).

As ligninas são polímeros amorfos, aromáticos e altamente complexos formadas por unidades fenilpropanóides distribuídas numa malha estrutural intrincada (SJOSTROM, 1993; KLOCK; ANDRADE, 2013). A lignina é sintetizada na fase final da diferenciação celular, penetrando no esqueleto da parede da célula, conferindo-lhe assim sua rigidez (AGUIAR *et al.*, 2020; CAO *et al.*, 2020). Os precursores

primários da biossíntese da lignina são o álcool p-cumarílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico que sofrem polimerização desidrogenativa (KLOCK; ANDRADE, 2013; BES *et al.*, 2019) formando os três monômeros de construção básicos, guaiacil, siringil e p-hidroxifenil (Figura 4) que, em suas quantidades, irão determinar a classificação das estruturas das ligninas em diferentes tipos de materiais lignocelulósicos (SJOSTROM, 1993; KLOCK; ANDRADE, 2013; AGUIAR *et al.*, 2020).

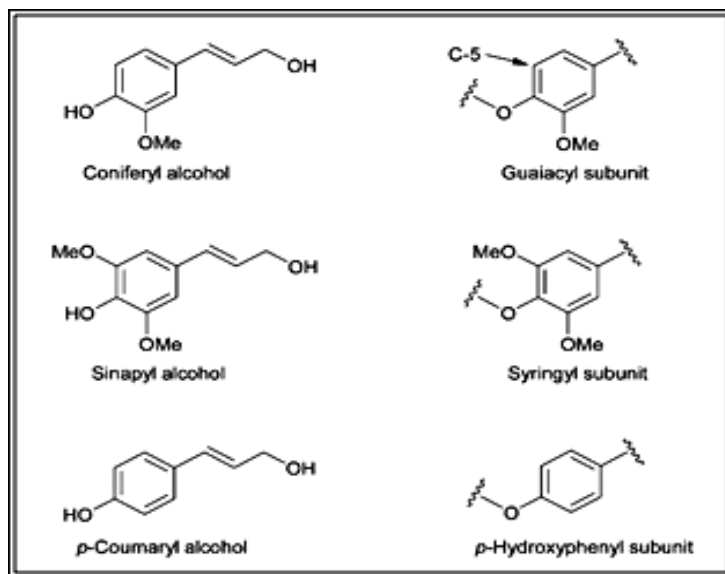


Figura 4 -Precusores e os monômeros que constituem a estrutura da lignina.

Fonte: BRANDT *et al.* (2013).

Muitos aspectos da química da lignina ainda permanecem obscuros com relação às suas características estruturais específicas, sendo que a estrutura proposta por Adler (1977) (Figura 5) é considerada a forma representativa mais provável (SJOSTROM, 1993).

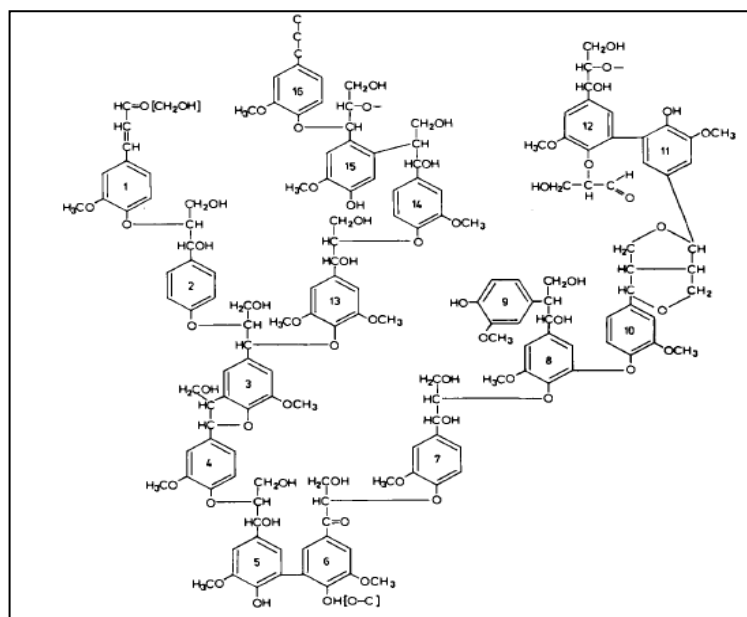


Figura 5 - Estrutura provável da lignina.
Fonte: ADLER (1977) Apud SJOSTROM (1993).

Percentualmente, a lignina pode variar de 18 a 35% nas diferentes espécies de madeira (ROWELL *et al.*, 2013) e é uma das principais fontes de carbono da biomassa influenciando diretamente na quantidade de carbono fixo (SACCOL; WELTER; ROSA, 2020). A lignina é o último componente a sofrer degradação térmica total, ocorrendo essa decomposição numa ampla faixa de temperatura que lhe confere elevada estabilidade térmica (AÇIKALIN, 2021; LOPEZ-BECEIRO *et al.*, 2021). Além disso, apresenta baixa absorção de umidade, condição esta, menor apenas do que a celulose cristalina. Todos os fatores citados contribuem para a sua elevada qualidade energética (ROWEL *et al.*, 2013; GARCIA; CARASCHI; VENTORIM, 2016).

A composição do que são chamados de extrativos é complexa e considera-se que estes são constituídos de terpenóides e esteróides, gorduras (ésteres de glicerol de ácidos graxos), ceras (ésteres ácidos de álcoois graxos, álcoois terpênicos e esteróis) e constituintes fenólicos incluindo estilbenos, lignanos, taninos e flavonóides (SJOSTROM, 1993). Num estudo cromatográfico para identificar os compostos presentes nos extrativos da madeira de laranja (*Citrus sinensis*) utilizando diversos solventes, Kravetz e Brito (2016) encontraram nos extrativos em tolueno:etanol (2:1), dentre outros, ácido acético, benzaldeído, fenol, vanilina, furfural, ácido nonanóico e ditiobiureto, estes com probabilidade superior a 90%. As Figuras (6) e (7) e (8) trazem as estruturas químicas de alguns destes compostos.

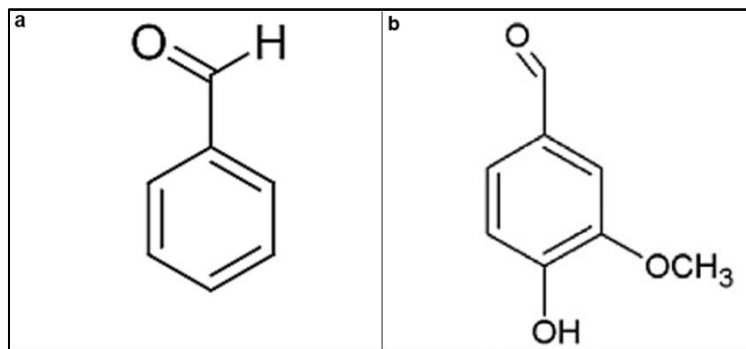


Figura 6 - Estrutura química de extrativos em tolueno/etanol (2:1) da madeira da laranjeira. a) benzaldeído. b) vanilina
Fonte: FELIPE e BICAS (2016).

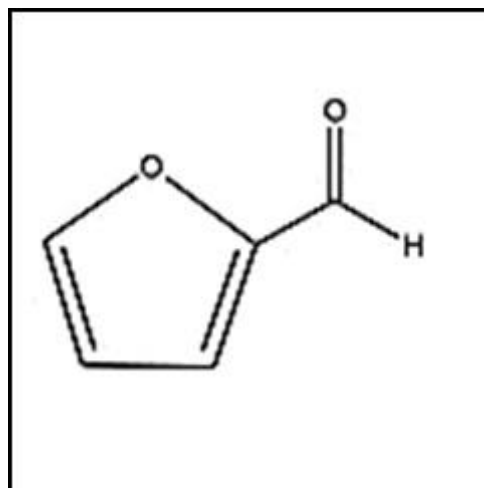


Figura 7 - Estrutura química do furfural
Fonte: MITTAL *et al.* (2017).

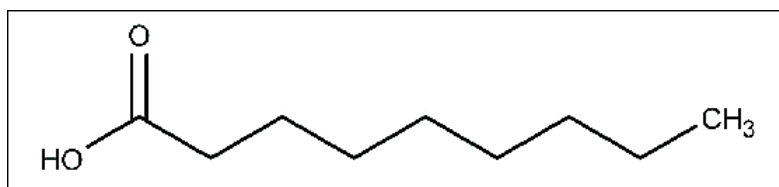


Figura 8 - Estrutura química do ácido nonanóico.
Fonte: LEBECQUE *et al.* (2019).

Alguns compostos extrativos conferem características de proteção natural contra agentes xilófagos, promovendo retardamento da deterioração da madeira (RIBEIRO; FILHO; OLIVEIRA, 2019; FARIA *et al.*, 2020; PINHEIRO *et al.*, 2020). Os extrativos podem influenciar nas propriedades energéticas da biomassa utilizada para a geração de energia. Estes compostos degradam-se rapidamente, pois são os primeiros a sofrerem combustão (SACCOL *et al.*, 2020). Isso vem ao encontro com o que foi observado por Dias Júnior (2013), em que os materiais voláteis expressam a capacidade do combustível de gerar chamas (labaredas), que corresponde ao material que se queima no estado gasoso (MACÊDO, 2012) e que pode influenciar diretamente na baixa eficiência energética da biomassa (CHAVES *et al.*, 2013),

embora que, neste último caso, para Silva, D.P. *et al.* (2021), o teor de extrativos tem importante influência no valor do poder calorífico, além de representar ganhos na produção de carvão vegetal.

Os extrativos podem ser solúveis tanto em água quanto em solventes orgânicos, conferem cor, odor, gosto, além de fornecerem resistência a fungos apodrecedores (KLOCK *et al.*, 2005). Em algumas madeiras que possuem bastante resistência à água, tal propriedade lhes é conferida em grande parte pelas ceras e óleos formados (SJOSTROM, 1993), ao mesmo tempo que contêm substâncias voláteis que se despreendem naturalmente sem a necessidade de condições elevadas de temperatura (ROUTA; BRÄNNSTRÖM; LAITILA, 2020).

A fração inorgânica da madeira pode conter os elementos Na, Si, B, Mn, Fe, Mo, Cu, Zn, Ag, Al, Ba, Co, Cr, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, Au, Ga, In, La, Li, Sn, V e Zr e muitos destes podem ser encontrados apenas traços, dependendo do manejo e de onde a árvore é cultivada (ROWEL *et al.*, 2013). São absorvidos pelas raízes na forma iônica e se constituem como importantes elementos na nutrição as árvores (ROWELL *et al.*, 2013).

As cinzas são os óxidos dos metais e alguns não metais presentes na madeira e são formadas após o processo de combustão (ROWELL *et al.*, 2013). Um elevado teor de cinzas não é interessante do ponto de vista energético pois não é um material combustível, influenciando desta forma no valor calorífico da biomassa (FERNANDEZ *et al.*, 2017; HABITZREITER *et al.*, 2019). Entretanto, as cinzas retardam a queima da biomassa devido à diminuição do tempo de transferência de calor e difusão do oxigênio (KOK; ÖZGÜR, 2013; MAGALHÃES; SILVA; CASTRO, 2019) aumentando o tempo de queima.

3.4 A produção de briquetes utilizando resíduos agrícolas: estado da arte

Existe imensa diversidade na literatura científica de estudos referentes ao uso de resíduos agrícolas para a produção de biocombustível sólido que, justificando a utilização da biomassa, evocam principalmente a fatores relacionados aos resíduos quanto a adequação ao uso, viabilidade técnica, significância, potencial energético, desenvolvimento econômico, entre outros fatores similares (CHAVES *et al.*, 2018; COSTA *et al.*, 2019; BARBOSA *et al.*, 2021; RIBEIRO *et al.*, 2021; BATISTA; BRAGHINI JÚNIOR, 2021). Porém há uma lacuna em termos de madeira de

laranjeira, o que torna esta biomassa objeto de estudo para demonstrar o seu potencial para o uso com fonte de bioenergia.

Inicialmente, para que os resíduos sejam utilizados na produção de biocombustível compactado, é necessário considerar que o uso da biomassa *in natura* apresenta desvantagens quando comparada com a principal fonte energética que é o petróleo (MORAES *et al.*, 2021), como por exemplo a baixa densidade energética (SILVA D.P. *et al.*, 2021). Portanto, uma maneira de aperfeiçoar o uso dos resíduos para fins energéticos seriam compactá-los de forma a transformá-los em briquetes, não alterando sua composição química, mas apenas a sua conformação física. No processo, o material é triturado e transformado em blocos compactos utilizando uma prensa (briquetadeira) com prensagem manual ou hidráulica com uso ou não de altas temperaturas (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010; KRINSKI, 2021). Isso traz alto valor agregado ao produto para fins domésticos e industriais pelas suas qualidades ambientais, pela reduzida produção de fumaça, fácil manuseio e estocagem, tornando-se prontos para a queima em fornos, caldeiras, lareiras e fogões (FENERICK *et al.*, 2019; VIEIRA *et al.*, 2020).

Com relação ao tamanho das partículas que podem ser utilizadas, isso dependerá da biomassa a ser aplicada em virtude da fragmentação característica que cada espécie possui ao serem trituradas (HAIKIRI-ACMA *et al.*, 2013), além das condições estabelecidas de produção. Num estudo preliminar com carvão para churrasco, partículas menores apresentaram maior temperatura de combustão de acordo com Dias Júnior (2015), o que favorece o seu uso em churrasqueiras. Partículas menores, por sua vez, otimizam a produção de gases como o metano (TEDESCO; MAC LOCHLAIN; OLABI, 2014). Marafon *et al.* (2020) utilizando granulometria mais fina de capim elefante, obtiveram briquetes com maior resistência à compressão, o mesmo ocorreu no trabalho de Narita *et al.* (2018), os quais utilizaram guaupuruvu (*Schizolobium parahyba*). Delfino *et al.* (2017) apontaram que briquetes produzidos com partículas de madeira retidas na peneira de 20 *mesh* (partículas maiores) apresentaram maior expansão volumétrica que os retidos na de 40 *mesh* (partículas menores), devido ao maior espaço ocasionado na compactação com as partículas maiores.

Outra razão intrínseca na otimização de resíduos agrícolas para a produção de briquetes e considerado o principal fator é o aumento da concentração energética, a qual facilita o armazenamento e transporte, agregando valor à biomassa (CHAVES *et al.*, 2018; AMORIM; PIMENTA; SOUZA, 2021). Este parâmetro é considerado um

indicador de qualidade do biocombustível compactado, pois influencia diretamente nos custos de produção (OLIVEIRA *et al.*, 2021; RAMÍREZ-RAMÍREZ *et al.*, 2022).

A densidade energética obtida na compactação é um parâmetro que pode ser entendido como a quantidade de calor por unidade de volume, sendo uma propriedade que estima a eficiência da biomassa utilizada na produção do material compactado como combustível (SOUZA; VALE, 2016; JESUS *et al.*, 2017). A densificação ideal permite um gasto energético menor possível para um aproveitamento máximo da biomassa compactada (CAO *et al.*, 2020), ou seja, o uso ou não de elevadas temperaturas pode não gerar benefícios no que diz respeito à qualidade do briquete (OLIVEIRA, P.; TRUGILHO, OLIVEIRA, T., 2021).

Outro aspecto vantajoso na compactação da biomassa está em não somente utilizar os diversos resíduos madeireiros existentes, mas a variedade de resíduos disponíveis e viáveis como resíduos sólidos urbanos provenientes de poda de árvores do ambiente urbano, lodo de flotação, papelão ondulado, resíduos animais (esterco); embalagens cartonadas, dentre outros que podem ser utilizados em variadas composições (PAHLA *et al.*, 2017; MAGALHÃES; SILVA; CASTRO, 2019; CARDOSO *et al.*, 2019; SOUZA *et al.*, 2020).

Outro fator importante também é a umidade que, embora não impeça a biomassa de ser compactada, pode inviabilizar no caso de elevada produção (NAKASHIMA *et al.*, 2017), já que é determinante sobre o poder calorífico (SILVA; CARNEIRO; LOPES, 2017; OLIVEIRA, P.; TRUGILHO; OLIVEIRA, T., 2021), pois quanto maior o teor de umidade, menor será a quantidade de energia útil, retardando a queima do combustível (BRAND, 2010; DIAS JÚNIOR, 2013; FORTALEZA *et al.*, 2019).

Com relação à temperatura, esta é um fator essencial na aglutinação das partículas (MAGALHÃES *et al.*, 2021) devido à transição vítrea dos compostos poliméricos amorfos que estruturam a madeira, principalmente a lignina (KLOCK *et al.*, 2005), influenciando, de forma geral, na densidade aparente, na coesão e na resistência dos briquetes (MAGALHÃES *et al.*, 2021; OLIVEIRA, P.; TRUGILHO; OLIVEIRA, T., 2021; COSTA JUNIOR *et al.*, 2017). No entanto, é válido ressaltar que o uso de elevadas temperaturas, como foi supracitado, pode gerar custos que inviabilizem o processo.

A pressão utilizada na compactação favorece a um briquete com menos umidade que é fator importante na queima do biocombustível sólido, pois tende a expulsar o ar entre as partículas da biomassa (NUREK *et al.*, 2019). Além disso, o aumento pode gerar expansão radial elevada o que favorece baixa resistência à compressão

(MAGALHÃES *et al.*, 2021; OLIVEIRA, P; TRUGILHO; OLIVEIRA, T., 2021) e um consumo maior de energia no processo (NUREK *et al.*, 2019). Em caso de baixas pressões de compactação, talvez seja considerada a utilização de aglutinantes para contribuir na compactação (MAGALHÃES; SILVA; CASTRO, 2019). Portanto, ajustes na pressão e temperatura devem ser realizados, pois estes fatores interagem entre si e influenciam fortemente nas propriedades dos briquetes (OKOT; BILSBORROW; PHAN, 2019).

Dessa forma, o conjunto das variáveis que devem ser ajustadas para produção de briquetes mais desejáveis possíveis se configura num processo complexo, já que cada biomassa tem suas propriedades inerentes interagindo de maneira específica nas diversas condições possíveis de produção (ORISALEYE *et al.*, 2022).

REFERÊNCIAS

AÇIKALIN, K. Determination of kinetic triplet, thermal degradation behaviour and thermodynamic properties for pyrolysis of a lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 337, out., 2021.

ADLER, E. **Lignin chemistry-past, present and future**. **Wood Sci. Technol.** 1977, p. 169-218.

AGUIAR, N.V.V. *et al.* Extração e Caracterização da Lignina da Palha do Milho (*Zea mays* L.). **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 16, p. 1441-1452, 2020.

AKHTAR, J. *et al.* Torrefaction and thermochemical properties of agriculture residues. **Energies**, v. 14, n. 14, 2021.

AMORIM, E.P.; PIMENTA, A.S.; SOUZA, E.C. Aproveitamento dos resíduos da colheita florestal: o estado da arte e oportunidades. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 2, 2021.

Associação Brasileira das Indústrias Biomassa, Pellets e Briquetes (ABIB). Projeções de Produção e Consumo de Biomassa, Pellets e Briquetes. Dados do setor de Biomassa, Pellets e Briquetes no Brasil. Acesso em 11 de novembro de 2022. Disponível em: <<https://data.gessulli.com.br/file/2019/08/30/H163257-F00000-H650.pdf>>.

BARBOSA, B.M. *et al.* Qualidade de briquetes produzidos a partir do mix de resíduo agroindustrial com eucalipto. *In*: Oliveira, R.J. **Recursos Naturais: energia da biomassa florestal**. 1ª ed. Guarujá-SP: Editora Científica, 2021, p. 185-196.

BASU, P. **Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction Practical Design and Theory**, 2ª ed. Elsevier. 2013, 548 p.

BATISTA, J.L.; BRAGHANI JÚNIOR, A. Pellets e briquetes produzidos a partir de resíduos madeiros como alternativa no mercado global de bioenergia. *In*: Congresso Brasileiro de Engenharia de Produção, 11, 2021 (On line). Artigo.
BES, K. *et al.* Extração e caracterização da lignina proveniente do pré-tratamento de biomassa para produção de etanol de 2ª geração. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 24, n. 1, p. 55-60, 2019.

BRAGA, N.I.; MONTENEGRO, L.R.G. Efeitos das mudanças climáticas sobre a agropecuária de Minas Gerais: uma abordagem contemporânea. **Novos Cadernos NAEA**, v. 23, n. 3, p. 145-165, 2020.

BRAND, M. A. **Energia de Biomassa Florestal**. Rio de Janeiro: Interciência, 1^a ed., 2010, 114p.

BRANDT, A. *et al.* Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. **Green Chemistry**, n. 15, p. 550-583, 2013.

BRASIL. **Lei nº 12.305**, de 2 de agosto de 2010. Brasília, DF. Disponível em <<https://iberbrasil.org.br/lei-12305-10.pdf>>. Acesso em: 19 de setembro de 2019.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Análise da conjuntura dos biocombustíveis- Ano 2020. **Empresa de Pesquisa Energética (EPE)**, Brasília, 2021. (Nota Técnica).

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Plano Nacional de Energia 2030. **Empresa de Pesquisa Energética (EPE)**. Brasília, 2007.

BOT, B.V. *et al.* Energetic and economic analysis of biomass briquettes production from agricultural residues. **Applied Energy**, v. 321, set., 2022.

BURKOT, C.R.; AHRENS, R.B. Avaliação de aproveitamento dos resíduos agrícolas para a produção de briquetes ecológicos. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 9, n. 2, p. 1860-1874, 2015.

CALIGIURI, C. *et al.* Diesel fuel substitution using forestry biomass producer gas: Effects of dual fuel combustion on performance and emissions of a micro-CHP system. **Journal of the Energy Institute**, v. 98, p. 334–345, 2021.

CAO, Z. *et al.* Correlations between the compressive strength of the hydrochar pellets and the chemical components: Evolution and densification mechanism. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 152, 2020.

CARDOSO, I.N, *et al.* Combustão de briquetes de resíduos de catuaba e carvalho gerados em indústria de aromas. *In: Congresso Nacional de Saneamento e Meio Ambiente*, 30, 2019, São Paulo-SP, Anais.

CARVALHO, R.S. *et al.* Utilização do biocarvão de bagaço de laranja na remoção de tetraciclina em água residuária. **Revista Matéria**, v. 26, n. 2, 2021.

Câmara de comercialização de energia elétrica (CCEE). **Cenário da comercialização de energia elétrica para térmicas a biomassa. 2019**. Disponível em <https://www.ccee.org.br/ccee/documentos/CCEE_64855>. Acesso em 10 de julho de 2021.

CHAVES, C.A. *et al.* Produção de briquetes de biomassa para fins de comercialização no setor energético. *In: Jornada de Iniciação Científica e Extensão*, 9, 2018, Palmas-TO. Anais.

CHEN, D. *et al.* Insight into biomass pyrolysis mechanism based on cellulose, hemicellulose, and lignin: Evolution of volatiles and kinetics, elucidation of reaction pathways, and characterization of gas, biochar and bio-oil. **Combustion and flame**, v. 242, 2022.

CIDREIRA-NETO, I.R.G.; RODRIGUES, G.G. Relação Homem-Natureza e os limites para o desenvolvimento sustentável. **Revista Movimentos Sociais e Dinâmicas Espaciais**, v. 6. n. 2. 2017.

CHAVES, A.M.B., DO VALE, A.T., MELIDO, R.C.N., ZOCH, V.P. Características energéticas da madeira e carvão vegetal de clones de *Eucalyptus spp.* **Enciclopédia Biosfera (Centro Científico Conhecer)**, v. 9, n. 17, p. 533-542, 2013.

CMN – **Confederação Nacional dos Municípios**. (2023). Agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável. Disponível em <<http://www.ods.cnm.org.br/agenda-2030>>. Acesso em 07 de março de 2023.

COELHO, Y.S. Práticas culturais. *In: SANTOS FILHO, H. P.; MAGALHÃES, A. F.J.; COELHO, Y.S. Citros: o produtor pergunta, a Embrapa responde: coleção 500 perguntas, 500 respostas*. Brasília-DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2005. p. 113-121.

COLPANI, D. *et al.* Bioenergy potential analysis of Brazil nut biomass residues through pyrolysis: Gas emission, kinetics, and thermodynamic parameters. **Cleaner Chemical Engineering**, v. 1, n. 100002, p. 100002, 2022.

CORDEIRO, N.K. *et al.* Gestão de resíduos agrícolas como forma de redução dos impactos ambientais. **Revista de Ciências Ambientais**, v. 14, n. 2, p. 23-34, 2020.

COSTA, S. E. DE L. *et al.* Briquettes Quality produced with the Macaúba epicarp (*Acrocomia aculeata*) and Pinus sp. WOOD. **Revista Árvore**, v. 43, n. 5, 2019.

COSTA JUNIOR, D.S. *et al.* Caracterização Física de Briquetes produzidos a partir de resíduos de Bambu (*Bambusa vulgaris*) e serragem de Angelim Vermelho (*Dinizia excelsa* Ducke). *In: Congresso Internacional de Ciências Agrárias*, II., 2017, Natal-RN, Anais.

COSTA, R.L. Estudo da decomposição lignocelulósica da biomassa nos processos de pirólise e gaseificação. 2019. 121 f. **Tese (Doutorado em Engenharia Química)**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2019.

CYPRIANO, D.Z. *et al.* A biomassa da laranja e seus subprodutos. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 176-191, 2017.

DELFINO, B.M. *et al.* Briquetes produzidos com granulometrias diversas para a mistura de bagaço de cana-de-açúcar e palhiça. **Revista Hipótese**, v. 4, n. 2, p. 44-55, 2017.

DIAS, J.M.C.S. *et al.* Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais. Brasília-DF: EMBRAPA, 2012. 132 p. (**Embrapa Agroenergia. Documentos, 13**).

DIAS JÚNIOR, A. Caracterização de briquetes produzidos com resíduos agroflorestais. 2013. 36 f. **Monografia (Graduação em Engenharia Florestal)**. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica-RJ, 2013.

DIAS JÚNIOR, A., BRITO, J.O., ANDRADE, C.R. Influência da granulometria na combustão do carvão vegetal utilizado para cocção de alimentos. **Árvore**, v. 39, n. 6, nov./dez., 2015.

DONATO, C.J.; TAKENADA, E.M.M. O aproveitamento de resíduos de madeira para o desenvolvimento sustentável. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 12, n. 4, p. 67-80, 2016.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. EMBRAPA. Produção brasileira de laranja em 2020. Acesso em 6 de junho de 2022. Disponível em <http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_pdf/dados/brasil/laranja/b1_laranja.pdf>

FARIA, L.F. *et al.* Natural resistance of the treated wood of *Hevea brasiliensis* into field test. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 11, n. 5, 2020.

FARIAS, L. M.; SELLITTO, M. A. Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras. **Revista Liberato**, v. 12, n. 17, p. 07-16, 2011.

FELIPE, L.O.; L. BICAS, J. Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. **Química Nova na Escola**, v. 39, n. 2, 2017.

FENERICK, D. C. *et al.* Cadeia produtiva de briquetes: competitividade no mercado, processo de produção e projeção em longo prazo. **Revista Interface Tecnológica**, v. 16, n. 1, p. 437–448, 2019.

FERNANDEZ, B.O. *et al.* Características Mecânicas e Energéticas de Briquetes Produzidos a partir de Diferentes Tipos de Biomassa. **Revista Virtual de Química**, v. 9, p. 29-38, 2017.

FORTALEZA, A.P. *et al.* Biomassa de espécies florestais para a produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal**, v. 29, n. 3, p. 1436-1451, 2019.

GARCIA, D.P.; CARASCHI, J.C.; VENTORIM, G. Decomposição térmica de pellets de madeira por TGA. **HOLOS**, v. 1. p. 327-339, 2016.

GERONIMO, C. *et al.* Overlooked emissions: Influence of environmental variables on greenhouse gas generation from woody biomass storage. **Fuel**, v. 319, n. 123839, p. 123839, 2022.

GOMES, C.S. Impactos da expansão do agronegócio na conservação dos recursos naturais. **Cadernos do Leste, artigos científicos**, v.19, n. 19, 2019.

HABITZREITER, T.L. *et al.* Poder calorífico e análise econômica total do uso total ou parcial da biomassa de eucaliptos. **Scientia Agrária Paranaensis**, v 18, n. 3, 2019.

HAIKIRI-ACMA, A. *et al.* Effects of fragmentation and particle size on the fuel properties of hazelnut shells. **Fuel**, n. 112, p. 326-330, 2013.

HU, J. *et al.* Economic, environmental and social assessment of briquette fuel from agricultural residues in China – A study on flat die briquetting using corn stalk. **Energy**, v. 64, p. 557-566, janeiro, 2014.

International Energy Agency (IEA). Global oil demand shifts lower after historic collapse. Acesso em 20 de agosto de 2022. Disponível em <<https://www.iea.org/fuels-and-technologies/oil>>

Instituto capixaba de pesquisa e extensão rural (INCAPER). Polos de Fruticultura – Laranja. Acesso em 16 de março de 2020. Disponível em <<https://incaper.es.gov.br/fruticultura-laranja>>

Instituto de pesquisa econômica e aplicada (IPEA). (2019). Objetivos de desenvolvimento sustentável. Disponível em <<https://www.ipea.gov.br/ods/ods11.html>>. Acesso em 7 de março de 2023.

JESUS, M.S. *et al.* Caracterização energética de diferentes espécies de eucalyptos. **Revista Floresta**, v. 47. n. 1. p. 11 – 16, 2017.

KOK, M.V.; ÖZGÜR, E. Thermal analysis and kinetics of biomass samples. **Full Processing Technology**, v. 106, p. 739-743, 2013.

KRAVETZ, C; BRITO, J.O. Análise Qualitativa dos Extrativos e dos Produtos da Pirólise da Madeira de Laranjeira. *In: Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP*, 23, 2016, São Paulo-SP. Anais.

KLOCK, Umberto; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. 3ª Ed. UFPN – DETF, Curitiba, 2005.

KLOCK, U., ANDRADE, A.S. **Química da Madeira**. 4ª edição revisada, 85 p. Curitiba, 2013.

KRINSKI, I.M.; MARIANI, V.C. Briquettes Production from lignocellulosic waste for energy purposes as an alternative fuel. **Thermal Engineering**, v. 20, n. 4, p. 03-09, 2021.

LEBECQUE, S. *et al.* Interactions between natural herbicides and lipid bilayers mimicking the plant plasma membrane. **Frontiers in plant science**, v. 10, 2019.

LENGOWSKI, E.C. *et al.* Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Florestalis**, v. 41, n. 98, p. 185-194, 2013.

LIMA, L.M.R.S. *et al.* Recursos naturais e fontes de energia. Londrina: **UNOPAR**, 2014. 192 p.

LOPES, K.; MARTINS, E.M.; MIRANDA, R.L. A potencialidade energética da biomassa no Brasil. **Revista Desenvolvimento Socioeconômico em Debate**, v. 5, n. 1, p. 94-106, 2019.

LÓPEZ-BECEIRO, J. *et al.* The Complexity of Lignin Thermal Degradation in the Isothermal Context. **Processes**, v. 9, ed. 7, 2021.

LUBWAMA, M. *et al.* Physical and combustion properties of agricultural residue bio-char bio-composite briquettes as sustainable domestic energy sources. **Renewable Energy**, v. 148, p. 1002–1016, abr. 2020.

MACEDO, L.A. Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis do processo de torrefação. 2012. 60 f. **Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais)**. Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2012.

MAGALHÃES, A.S.; SILVA, T.M.M.; CASTRO, V.G. Produção e caracterização de briquetes a partir de resíduos sólidos e prensagem semi-manual. **Advanced in Forestry Science**, v. 6, n. 3, p. 705-710, 2019.

MAGALHÃES, W.L.E.; LIMA, E.A.; MATOS, M.; SÁ, F.P.; ARANTES, M.S.T. Método de produção e estudo de caso de briquetes obtidos pela compactação de resíduo de pupunha. Colombo-PR: Embrapa, 2021. 10 p. (**Embrapa, Comunicado Técnico, 466**).

MARAFON, A.C. *et al.* Briquetagem da biomassa do capim-elefante variedade Madeira com diferentes granulometrias de partículas. Aracajú-SE: Embrapa, 2020, 10 p. (**Embrapa, Comunicado Técnico, 238**).

MARAFON, A.C. *et al.* Uso da biomassa para geração de energia. Aracajú-SE: EMBRAPA, 2016. 30 p. (**Embrapa Tabuleiros Costeiros, Documentos, 211**).

MENDONÇA, L. M. DE. O conceito de desenvolvimento sustentável: ressignificação pela lógica de acumulação de capital e suas práticas. **Espaço e Economia**, n. 15, 27 out. 2019.

MENEZES FILHO, A.C.P.; SOUZA, J.C.P.; CASTRO, C.F.S. Avaliação dos parâmetros físico-químicos e tecnológicos da farinha produzida a partir dos resíduos da agroindústria de laranja e melancia. **Revista Agrarian**, v.12, n.45, p. 399-410, 2019.

MIRANDA, M.S. *et al.* Biscoitos tipo cookie sem glúten enriquecido com farinha de resíduos de laranja. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 11, 2021.

MITTAL, A. *et al.* Production of furfural from process-relevant biomass-derived pentoses in a biphasic reaction system. **ACS sustainable chemistry & engineering**, v. 5, n. 7, p. 5694–5701, 2017.

MORAES, S.L. *et al.* Biomassa e tecnologias de adensamento para aplicação energética. **Revista IPT | Tecnologia e Inovação**, v.5, n.16, abr., 2021.

MORAIS, J.P.S.; ROSA, M.F.; MARCONCINI, J.M. Procedimentos para Análise Lignocelulósica. Campina Grande-PB: EMBRAPA, 2010. 54 p. (**Embrapa Algodão. Documentos, 236**).

MULEY, P. D. *et al.* A critical comparison of pyrolysis of cellulose, lignin, and pine sawdust using an induction heating reactor. **Energy conversion and management**, v. 117, p. 273–280, 2016.

NAKASHIMA, G.T. *et al.* Briquetes produzidos a partir do aproveitamento de resíduos provenientes do aterro de resíduos inertes da cidade de Sorocaba. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 7, n. 2, p. 231-243, 2018.

NARITA, D.K. *et al.* Uso do guapuruvu (*Schizolobium parahyba*) para fins energéticos. **Ciência Florestal**, v. 28, n. 2, p. 758-764, 2018.

NUNES, C.P.R.; VASCONCELOS, P.E.A. A aplicação da logística reversa nos resíduos sólidos do agronegócio brasileiro. **Cadernos de Direito Actual**, n. 10, p. 147-157, 2018.

NUREK, T. *et al.* The effect of temperature and moisture on the chosen parameters of briquettes made of shredded logging residues. **Biomass and Bioenergy**, v. 130, setembro, 2019.

OKOT, D.K.; BILSBORROW, B.E.; PHAN, A.N. Briquetting characteristics of bean straw-maize cob blend. **Biomass and Bioenergy**, v. 126, p. 150-158, julho, 2019.

OLIVEIRA, P.R.S.; TRUGILHO, P.F.; OLIVEIRA, T.J.P. Briquettes of acai seeds: characterization of the biomass and influence of the parameters of production temperature and pressure in the physical-mechanical and energy quality. **Environmental Science and Pollution Research**, n. 29, p. 8549-8558, 2021.

OLIVEIRA, S.V.W.B.; FERREIRA, A.H.; OLIVEIRA, M.M.B. Aproveitamento de resíduos para geração de energia: ecoeficiência e sustentabilidade. *In: Encontro Internacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente*, 18, 2016, São Paulo, Anais.

ORISALEYE, J.I. *et al.* Empirical models for physical properties of abura (*Mitragyna ciliata*) sawdust briquettes using response surface methodology. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 7, abril, 2022.

PAHLA, G. *et al.* Energy densification of animal waste lignocellulose biomass and raw biomass. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 168-175, 2017.

PASSINHO, M.S. *et al.* Uso da semente de açaí como alternativa energética na indústria de beneficiamento de polpa de açaí. **Enciclopédia Biosfera. Centro Científico Conhecer**, v. 16, n. 29, p. 1473-1484, 2019.

PEDRAZI, C. *et al.* **Química da Madeira**. Coleção Ciências Rurais. 1ª ed. n. 27. Universidade Federal de Santa Maria-RS, 2019.

PEDROSA, A.L. *et al.* Caracterização do capim *andropogon gayanus kunth* visando a produção de biocombustíveis na região norte do Brasil. *In: Jornada de Iniciação Científica e Extensão*, 12, 2016, Palmas-TO. Anais.

PEGUIM, C.N. Estado e Desenvolvimento Sustentável no Brasil: Água, Biomassa e Petróleo (1992 - 2012). **HALAC – Historia Ambiental, Latinoamericana y Caribeña**, v. 7, n. 2, p. 130-142, 2017.

PINHEIRO, D.M. *et al.* Eficiência dos extrativos presente na espécie popularmente conhecida como "louro-preto" contra a ação dos cupins. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 3, n. 3, p.1071-1077, 2020.

PORTO, D.S. Avaliação e caracterização de lignina em biomassa de *Citrus sinensis* L. Osbeck. 2017. 104 f. **Dissertação (Mestrado em Química)**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP, 2017.

PORTO, D.S. *et al.* Evaluation of Lignins of Trunk and Roots from *Citrus sinensis* L. Osbeck: A Large Available Brazilian Biomass. **Journal Brazillian Chemical Society**, v. 32, n. 1, p. 29-39, 2021.

RAMÍREZ-RAMÍREZ, M.A. *et al.* Evaluation of Selected and Thermal Properties of Briquette Hardwood Biomass Biofuel. **Bioenergy Research**, v. 15, p. 1407-1414, 2022.

REIS, P. O que é Energia da Biomassa? Tudo sobre biomassa. Disponível em <<https://www.portal-energia.com/o-que-e-energia-biomassa/>>. Acesso em 8 de março de 2023.

RIBEIRO, A.; FILHO, A.C.F.; OLIVEIRA, E.B. Usos, importância econômica e perspectivas de mercado. *In*: REIS, C.A.F.; OLIVEIRA, E.B.; SANTOS, A.M. (Ed.). Mogno-africano (*Khaya spp.*): atualidades e perspectivas do cultivo no Brasil. Brasília, DF: **Embrapa**, 2019. 1ª Ed, cap. 2, p. 50-73.

RIBEIRO, R.M. *et al.* Resíduo do Desdobro da Madeira de *Hymenolobium petraeum* Ducke para a Produção de Briquetes. **Revista Virtual de Química**, v. 14, n. 1, p. 31-34, 2021.

ROSA, M. *et al.* Valorização de resíduos da agroindústria. *In*: **Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais**, 2., 2011, Foz do Iguaçu-PR. Palestra. Foz do Iguaçu-PR, 2011, p. 98-105.

ROUTA, J.; BRÄNNSTRÖM, H.; LAITILA, J. Effects of storage on dry matter, energy content and amount of extractives in Norway spruce bark. **Biomass and Bioenergy**, v. 143, dez., 2020.

ROWELL, R.M. *et al.* **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. CRC Press. 2ª ed., 2013, 687 p.

VAN RUIJVEN, B. J.; DE CIAN, E.; SUE WING, I. Amplification of future energy demand growth due to climate change. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, 24 jun. 2019.

SACCOL, A.F.O. *et al.* Aproveitamento da biomassa florestal na fabricação de briquetes. **Revista Matéria**, v. 25, n. 2, 2020.

SANTOS, L.A. *et al.* Produção de biogás a partir de bagaço de laranja. **Revista Geama**, v. 4, n. 3; 2018.

SEMIENIUK, G. *et al.* Plausible energy demand patterns in a growing global economy with climate policy. **Nature Climate Change**, v. 11, p. 313-318, 2021.

SILVA, D.P. *et al.* Biomassa e tecnologias de adensamento para aplicação energética. **Revista IPT**, v. 5, n. 16, p. 6-37, abril, 2021.

SILVA, G. A.; LANDAU, E. C. Evolução da Produção de Laranja (*Citrus sinensis*, Rutaceae). *In*: LANDAU, E. C.; SILVA, G. A.; MOURA, L.; HIRSCH, A.; GUIMARAES, D. P. (Ed.). Dinâmica da produção agropecuária e da paisagem natural no Brasil nas últimas décadas: produtos de origem vegetal. Brasília, DF: **Embrapa**, 2020, v. 2, cap. 26, p. 869-893.

SILVA, G.V. *et al.* Biomassa de *Dendrocalamus giganteus* como recurso bioenergético. **Ciência Florestal**, v. 32, n. 4, p. 2244-2262, 2020.

SILVA, J.W.F.; CARNEIRO, R.A.F.; LOPES, J.M. Da biomassa residual ao briquete: viabilidade técnica para a produção de briquetes na microrregião de Dourados-MS. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.6, n.4, p. 624-646, 2017.

SILVA, S.P. *et al.* A importância da biomassa na matriz energética brasileira. **Pensar Acadêmico**, v. 19, n. 2, p. 557-583, 2021.

SJÖSTRÖM, E. Wood chemistry : fundamentals and applications. San Diego: **Academic Press**, 1993.

SÓLYOMVÁRY, A. *et al.* Optimized conversion of antiproliferative lignans pinosresinol and epipinosresinol: Their simultaneous isolation and identification by centrifugal partition chromatography and high performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography B**, v. 1052, p. 142–149, 2017.

SOUZA, A.; CECHINEL, M.A.P.; PETERSON, M. Avaliação do potencial sortivo da casca de laranja quimicamente e termicamente modificada na remoção de metais em solução aquosa. **Brazilian Journal Development**, v. 5, n. 6, p. 7107-7128, 2019.

SOUZA, A. ; RIZZATO, M.L. Produção de biogás a partir de resíduos orgânicos: uma revisão. Biogás production from organic waste: a review. **Scientific Electronic Archives**, v. 15, n. 2, 2022.

SOUZA, E.S. *et al.* Utilização da farinha da casca de laranja como bioadsorvente em efluentes têxteis. **Brazilian Journal Development**, v. 6, n. 8, p. 60101- 60109, 2020.

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

SOUZA, G.H.R. *et al.* O mercado potencial do uso de briquetes no Brasil. *In: Simpósio de Tecnologia da Fatec*, 4., 2017, Taquaritinga-SP. Anais.

STAPLES, M. D.; MALINA, R.; BARRETT, S. R. H. The limits of bioenergy for mitigating global life-cycle greenhouse gas emissions from fossil fuels. **Nature energy**, v. 2, n. 2, p. 1–8, 2017.

TABARIN, C.S. Desenvolvimento sustentável na agenda internacional: Conferência das nações unidas sobre assentamentos humanos (ONU-Habitat). *In: Encontro nacional de geógrafos*, 19, 2018. João Pessoa-PB. Anais.

TEDESCO, S.; MAC LOCHLAINN, D.; OLABI, A.G. Particle size reduction optimization of *Laminaria spp.* biomass for enhanced methane production. **Energy**, v. 76, p. 857-862, novembro, 2014.

VIEIRA, J.S.C. *et al.* Produção e caracterização física e mecânica de briquetes obtidos de carvão vegetal. **Revista Química Industrial**, n. 767, p. 58-67, 2020.

VIEIRA, L.S.; SOUZA, I.R.; BRABO, D.R. Análise da necessidade de alternativas energéticas para lugares de difícil acesso: São Sebastião da Boa Vista (Marajó), viabilidade e alternativas menos poluidoras. 1ª ed. Ananideua-PA: Ed. **Itacaúnas**, 2019, 65 p.

WORDEN, J. R. *et al.* Reduced biomass burning emissions reconcile conflicting estimates of the post-2006 atmospheric methane budget. **Nature communications**, v. 8, n. 1, 2017.

ZANELLA, K. Produção de briquetes de carvão vegetal por meio do beneficiamento do bagaço da laranja (*Citrus sinensis*). 2018. 134 f. **Tese (Doutorado em Engenharia Química)**. Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2018.

CAPÍTULO 1

Estudo da viabilidade técnica de resíduos da madeira da laranjeira (*Citrus sinensis*) para a geração de bioenergia

RESUMO

A elevada produção da laranja (*Citrus sinensis*) gera resíduos sem controle adequado e potencialmente vantajosos para o uso em bioenergia, em especial, a madeira da laranjeira. Neste sentido foram realizadas a análise química, FTIR, análise imediata, poder calorífico, análise termogravimétrica, densidades à granel e energética para três composições, 100% tronco (100T), 90% tronco + 10% casca do tronco (90T10B) e 100% casca do tronco (100B) com o objetivo de quantificar química e energeticamente e estimar o potencial deste resíduo para o uso em bioenergia. A composição 100T apresentou maiores valores de lignina (24,01%), holocelulose (72,19%), carbono fixo (18,53%) e poder calorífico útil (17,51 MJ.kg⁻¹). O teor de materiais voláteis foi maior em 90T10B (81,46%), bem como a umidade (11,44%). Os teores de extrativos e cinzas foram mais elevados na composição 100B, 18,86% e 10,35% respectivamente. Os espectros de FTIR foram idênticos com uma pequena excessão na composição 100B que apresentou incidência maior de picos na faixa 780-612 cm⁻¹ característicos para extrativos. Nos perfis das curvas termogravimétricas, a composição 100B indicou mais estágios de degradação dos constiuintes químicos. A densidade a granel foi maior em 90T10B, porém a densidade energética foi maior em 100T. Os valores encontrados nas análises indicaram que as composições 100T e 90T10B apresentarm os melhores índices na caracterização química e energética que foram semelhantes à biomassas utilizadas em bioenergia e a composição 100B apresentou aspectos singulares com relação à sua decomposição térmica e composição química que apontam para novas investigações neste material.

Palavras-chave: química da madeira, energia da biomassa, resíduos agrícolas, biomassa da laranjeira

Study of the technical feasibility of orange wood residues (*Citrus sinensis*) for bioenergy generation

ABSTRACT

The high production of orange (*Citrus sinensis*) generate residues without adequate control and potentially advantageous for use in bioenergy, especially orange wood. In this sense, chemical analysis, FTIR, immediate analysis, calorific value, thermogravimetric analysis, bulk and energy densities for three compositions, 100% trunk (100T), 90% trunk 10% bark (90T10B) and 100% bark (100B) were performed to quantify chemistry and energy and estimate the potential of this residue. The 100T composition showed higher values of lignin (24.01%), holocellulose (72.19%), fixed carbon (18.5%) and useful calorific value (17.51 MJ.kg⁻¹). The content of volatile materials was higher in 90T10B composition (81.5%), as well as moisture (11.44%). Extractives and ash contents were higher in 100B composition, 18.86% and 10.35% respectively. The FTIR spectra were identical with a small excess in the 100B composition that presented higher incidence of peaks in the range 780-612 cm⁻¹, characteristics for extractives. In the profiles of the thermogravimetric curves, the 100B composition indicated more steps of degradation of the chemical constituents. Bulk density was higher in 90T10B composition, but energy density was higher in 100T. The values found in the analyzes indicated that the compositions 100T and 90T10B present the best indices in the chemical and energetic characterization that were similar to the biomasses used in bioenergy and the composition 100B presented unique aspects regarding its thermal decomposition and chemical composition that indicate new investigations in this material.

Key words: wood chemistry, biomass energy, agricultural waste, orange biomass

1 INTRODUÇÃO

A cultura da laranjeira (*Citrus sinensis*) é uma atividade agrícola desenvolvida basicamente para a produção e comercialização do fruto. As árvores da laranjeira tendem a diminuir a produtividade ao longo do tempo. Dessa forma, a árvore inteira deve ser descartada para que ocorra a renovação dos pomares. Esta renovação também pode ocorrer com a incidência de doenças que afetam a árvore e que são de difícil tratamento (BARROS, A.; BARROS, J.; CYPRIANO, 2016).

Com o descarte inevitável, a árvore passa a ser considerada como resíduo, sem qualquer controle, gerando perda de matéria-prima e energia potencial (CORDEIRO *et al*, 2020) e a queima de forma direta surge como primeira opção de utilização (SILVA *et al.*, 2018). Tal prática reforça a necessidade de gestões destes resíduos que os valorize criando estratégias para o seu aproveitamento (KOUL; YAKOOB; SHAH, 2022). O uso dos resíduos na produção de bioenergia reduz dependência de fontes petroquímicas, melhora o valor agregado do material e diminui o impacto ambiental (RESENDE *et al*, 2021).

A madeira da laranjeira, devido à sua composição lignocelulósica, e por apresentar densidade básica semelhante ao gênero *Eucalyptus* (SILVA *et al*, 2018), configura-se como uma potencialidade para o uso energético. Estratégias quanto à tecnologia a ser usada para converter a biomassa em produtos de alto valor agregado podem ser definidas entre as várias opções, na produção de briquetes, pellets e carvão (AMORIM; PIMENTA; SOUZA, 2021; WIJITKOSUM, 2022).

Portanto, é necessário entender se é viável o uso da madeira da laranjeira, visto que, como dito anteriormente, o desenvolvimento da cultura da laranja se dá em função da produção do fruto e embora tenha-se o conhecimento dos componentes químicos básicos de qualquer madeira, as quais são formadas essencialmente de extrativos, celulose, lignina e hemicelulose, conhecer os teores destes componentes é necessário para traçar um perfil do material, comparando com outras biomassas que são utilizadas para fins energéticos. Estes são indicativos de que a biomassa é adequada para utilização em bioenergia (GAYATRI; UPPULURI, 2022).

Neste sentido, objetivou-se neste estudo, caracterizar química e energeticamente os resíduos da madeira da laranjeira determinando os valores dos principais componentes químicos, bem como seus valores de poder calorífico, densidade a granel e densidade energética.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção e preparo do material

A biomassa utilizada foi obtida em uma propriedade rural localizada na cidade de Jerônimo Monteiro-ES (20°45'30.6"S 41°23'50.6"W), já que nesta cidade há uma vasta área destinada ao cultivo da fruta. Foi selecionada uma árvore em fim de ciclo produtivo com aproximadamente trinta anos de idade e a mesma foi retirada do solo com todos os seus componentes, porém apenas o tronco e a casca que o recobre foi utilizado para a pesquisa.

A árvore foi cortada nas dependências da propriedade e o tronco separado em discos com dimensões aleatórias, sendo que os mesmos foram dispostos em secagem natural em temperatura ambiente por período de sete dias. Após a secagem dos discos, a casca foi separada do tronco e os dois materiais foram triturados num moinho de facas Marconi/Piracicaba-SP e em seguida peneirado.

2.2 Caracterização química

Foram realizadas as determinações de extrativos, lignina e holocelulose (celulose e hemiceluloses) nas composições 100T, 90T10B e 100B, utilizando as frações que transpassaram a peneira de 40 *mesh* (abertura de 0,42 mm) e ficaram retidas na peneira de 60 *mesh* (abertura de 0,25 mm). As análises foram realizadas nas dependências do Laboratório de Química da Madeira - DCFM/CCAUE/UFES.

Antes da realização de todas as análises de caracterização química foi determinado o teor absolutamente seco (T.a.s). O procedimento, adaptado de Klock e Andrade (2013), consistiu-se em deixar o cadinho de vidro com tampa em estufa durante 120 minutos. Em seguida, estes foram mantidos no dessecador por 15 minutos. Pesou-se o cadinho (P_i), anotando a sua massa e logo após colocou-se uma quantidade de amostra de aproximadamente 0,5 g pesando anotando a massa do conjunto cadinho-amostra (P_{iau}) e posteriormente colocando na estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 horas. Pesou-se o conjunto cadinho-amostra (P_{fas}) após o período na estufa. O T.a.s (%) foi calculado a partir da Equação (1).

$$\text{T. a. s}(\%) = \frac{P_{fas} - P_i}{P_{iau} - P_i} * 100 \quad (1)$$

Para a determinação de lignina, holocelulose (hemicelulose e alfa-celulose) foi necessária a remoção e, conseqüentemente, a determinação dos extrativos nas composições analisadas. O procedimento foi realizado segundo a norma Tappi T204-05-76 (1998). Foram realizadas extrações com os solventes orgânicos tolueno e etanol, sendo o processo finalizado com água destilada quente. Foram utilizados cadinhos de *Gooch* de 40 a 100 micras de porosidade grau 2, medidos com precisão de 0,0001 g. Esta massa correspondeu ao peso inicial (P_i). Logo após foram medidas precisamente 2,0 g da amostra a.s. (m.a.s) no cadinho de *Gooch* com precisão de 0,0001 g. A massa da amostra medida foi obtida dividindo-se 2 pelo T.a.s. O cadinho de *Gooch* com a amostra foi inserido no extrator soxleth juntamente com 120 mL de solvente num balão de fundo chato com capacidade de 250 mL contendo algumas pérolas de vidro para ajudar na agitação do solvente e quebrar a tensão superficial durante o aquecimento. A temperatura foi regulada manualmente entre 40 e 50°C. O processo foi de 5 horas para extração Tolueno/Etanol (2:1) e 4 horas para a extração com Etanol. Após as duas primeiras extrações com solventes orgânicos, concluiu-se o processo de extração com os solventes orgânicos. A amostra contida no filtro foi transferida para um béquer de 250 ml com 120 mL de água, tampado com vidro de relógio e colocado em banho-maria com água potável com temperatura próxima a 100°C durante 60 minutos. Logo após, a amostra foi devolvida para o cadinho de *Gooch* com o auxílio uma bomba de sucção. Posteriormente os cadinhos com as amostras foram colocados na estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 horas e depois as respectivas massas foram medidas. Esta massa corresponde ao peso final (P_f). O teor de extrativos totais foi calculado de acordo com a Equação (2), na qual *m.a.s* corresponde à massa da amostra absolutamente seca.

$$\text{TE (\%)} = \frac{\text{m.a.s} - (P_f - P_i)}{\text{m.a.s}} * 100 \quad (2)$$

O teor de lignina foi determinado de acordo com Goldschmid (1971) e Gomide e Demuner (1986). A marcha analítica iniciou-se com a medição de 0,3 g da amostra a.s livre de extrativos com precisão de 0,0001 g. A massa foi obtida dividindo-se 0,3 pelo T.a.s. Em seguida, foi transferida para um tubo de ensaio com capacidade de 10 ml. Adicionou-se 3 ml da solução H_2SO_4 72% (m/v). Imediatamente após a adição da solução ácida, o tubo foi colocado num banho-maria com água a $30 \pm 0,2^\circ\text{C}$ durante uma hora com agitação manual constante utilizando um bastão de vidro.

Após este período, transferiu-se o conteúdo do tubo para um frasco de vidro transparente autoclavável (frasco de penicilina) tampado, lacrado e posteriormente conduzidos a uma autoclave *Stermax* horizontal digital/30 litros/Pinhais-PR/Brasil, até atingir $118 \pm 2^\circ\text{C}$, permanecendo durante 60 minutos nesta temperatura. Após este período, o vapor produzido foi liberado na autoclave e os frascos foram retirados para esfriarem em temperatura ambiente. A filtração foi realizada com cadinho de *Gooch*, grau 2 de porosidade, previamente preparado com uma camada de óxido de alumínio (adsorvente da lignina). O cadinho foi acondicionado na estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 4 horas, sendo sua respectiva massa previamente medida (P_i). Utilizou-se aproximadamente 150 mL de água destilada fervida para lavar a amostra. O filtrado contendo a lignina solúvel (lig_{sol}) foi recolhido num erlenmeyer com capacidade de 250 mL com saída lateral e diluído em um balão de 1000 mL. Foi separada uma porção de aproximadamente 20 mL do filtrado para posterior leitura no espectrofotômetro Bel Engineering/UV-Visible/Monza/Itália nos comprimentos de onda de 215 e 280 nm. A parte sólida que corresponde à lignina insolúvel (lig_{ins}) ficou retida no cadinho de *Gooch* e o mesmo foi colocado na estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$, durante 24 horas e após esse período, a massa do cadinho de *Gooch* foi medida (P_f). Os teores de lignina insolúvel e solúvel são calculados de acordo com as Equações (3), (4) e (5) respectivamente.

$$\% \text{Lig}_{\text{ins}} = \frac{P_f - P_i}{0,3} * 100 \quad (3)$$

$$\% \text{Lig}_{\text{sol}} = \frac{(4,53 * \text{Ab}_{215}) - \text{Ab}_{280}}{300 * 0,3} * 100 \quad (4)$$

$$\% \text{Lig}_{\text{total}} = \% \text{Lig}_{\text{ins}} + \% \text{Lig}_{\text{sol}} \quad (5)$$

Com as equações (3), (4) e (5), foi obtido o teor de lignina da amostra livre de extrativos. Em seguida, foi obtido o teor de lignina total corrigido ($\% \text{Lig}_{\text{total}(C)}$) utilizando a Equação (6) de maneira a descontar o teor de extrativos (TE) encontrado na Equação (2).

$$\% \text{Lig}_{\text{total}(C)} = \frac{\% \text{Lig}_{\text{total}} * (100 - \text{TE})}{100} \quad (6)$$

A determinação de holocelulose (alfa-celulose e hemiceluloses) foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Moraes, Rosa e Marconcini (2010), o qual

foi adaptado quanto à quantidade de amostra, vidrarias utilizadas e concentrações das soluções não comprometendo os princípios químicos envolvidos no ensaio. Inicialmente pesou-se e registrou-se a massa do cadinho (*MC*) previamente seco em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 4 horas. Pesou-se 1,0 g da amostra a.s. livre de extrativos com precisão de 0,0001 g (*MA*) dentro do erlenmeyer. A massa da amostra foi obtida dividindo-se 1 pelo T.a.s. Juntamente com a amostra foi colocado 1 g de clorito de sódio e 0,3 ml de ácido acético concentrado utilizando uma micropipeta, sendo que este procedimento foi repetido após 1 e 2 horas no andamento da análise já com os erlenmeyers no banho termostatizado com água na temperatura de 70°C e com agitação moderada. O tempo total de reação foi de 5 horas, no qual ocorreu a remoção da lignina. Após este período, os erlenmeyers foram colocados num banho de gelo durante 30 minutos com subsequente filtração e lavagem do material no cadinho de *Gooch* previamente preparado com água destilada e acetona com o auxílio de uma bomba de sucção. O resíduo foi recolhido num kitassato de 2000 mL. Após a filtração, os cadinhos de *Gooch* foram colocados na estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por um período de aproximadamente 18 horas e após este tempo, o filtro com o resíduo de holocelulose teve sua massa medida (*MCH*). Todo o procedimento foi realizado numa capela com exaustor e os resíduos foram devidamente descartados em frascos de vidro cor âmbar.

$$\text{TH}(\%) = \frac{\text{MCH}-\text{MC}}{\text{MA}} * 100 \quad (7)$$

$$\text{TH}_c(\%) = \frac{\text{TH}*(100-\text{TE})}{100} \quad (8)$$

2.3 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Foi utilizada a fração da serragem que ultrapassou a peneira de 270 *mesh* (abertura 0,053 mm). As análises foram realizadas nas composições 100T, 90T10B e 100B. Os espectros foram obtidos utilizando um Espectrômetro FTIR, Bruker, Tensor 27, $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ (Billerica, MA, USA) no Laboratório Central Analítica II - CCAE/UFES.

2.4 Composição Imediata

A análise química imediata foi realizada de acordo com a ASTM D1762-84 (2007)

em marcha única. Os cadinhos de porcelana utilizados na análise foram previamente secos em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ durante quatro horas. Após este tempo, os cadinhos foram colocados no dessecador durante 20 minutos para esfriarem. 1 g (m) do material úmido foi inserido no cadinho, sendo a massa do conjunto cadinho-material úmido (m_1) determinada. Retornou-se com os cadinhos para a estufa, permanecendo por 24 horas e, após este período, realizou-se a medição das massas do conjunto cadinho-material seco (m_2). Seguiu-se para a determinação dos materiais voláteis, em que os cadinhos foram colocados na porta da mufla na temperatura de 950°C durante três minutos e, logo após, dentro da mufla fechada por um período de sete minutos. Ao atingir este tempo, os cadinhos foram retirados e deixados fora da mufla por dois minutos e depois colocados no dessecador por 30 minutos efetuando-se a pesagem do conjunto cadinho-amostra logo após este período (m_3). Na última etapa, os cadinhos sem as tampas foram colocados na mufla e, ao atingir 600°C , permaneceu por mais 4 horas. Após este período, os cadinhos foram colocados para esfriar no dessecador por 30 minutos e efetuou-se a pesagem após este tempo (m_4).

As análises foram realizadas no Laboratório de Energia da Biomassa - DCFM/CCAUE/UFES. As Equações (12) a (15) foram utilizadas para a obtenção dos teores de umidade (U), materiais voláteis (MV), cinzas (CZ) e carbono fixo (CF) respectivamente.

$$\% U = \frac{m_1 - m_2}{m} * 100 \quad (9)$$

$$\% MV = \frac{m_2 - m_3}{m_2} * 100 \quad (10)$$

$$\% CZ = \frac{m_3 - m_4}{m_2} * 100 \quad (11)$$

$$\% CF = 100 - (\% CZ + \% MV) \quad (12)$$

2.5 Poder Calorífico

Para a determinação do poder calorífico superior (PCS), as amostras foram secas em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Após esse período, foram deixadas num dessecador durante aproximadamente 30 minutos. Utilizou-se 0,5 g com precisão de 0,0001 g da amostra para a medição do PCS, o qual foi aferido em um calorímetro IKA C200, conforme a norma ASTM- E870 (2019).

Estimou-se o poder calorífico útil (PCU) de acordo com a Equação (16) a partir da

metodologia sugerida na norma EN 14918 (DIN, 2010 b), assumindo-se um teor de hidrogênio (H) médio de 6% e umidade (U) estimada antes da realização do ensaio. As análises foram realizadas nas dependências do Laboratório de Energia da Biomassa - DCFM/CCAUE/UFES.

$$PCU = [(PCS - 206 \times H) \times (1 - 0,01 \times U)] - (23,05 \times U) \quad (13)$$

2.6 Densidade a granel e densidade energética

A densidade a granel (d_g) em kg.m^{-3} foi realizada de acordo com o descrito por Gadelha *et al.* (2021), baseada na norma ASTM E 873-82 (2019). Para este ensaio, foi utilizada a fração das amostras que transpassaram a peneira de 20 *mesh* (abertura de 0,85 mm) e ficou retida na peneira de 40 *mesh* (abertura de 0,42 mm) e uma proveta de vidro de 50 mL, devidamente tarada numa balança com precisão de 0,001 g. Foi medida a altura da proveta e o diâmetro da borda para que o seu volume real fosse determinado. Foi colocada uma quantidade de serragem até que ocupasse o volume total da proveta. Foi utilizada uma régua para gerar uma compactação moderada do material dentro da proveta através de algumas “batidas” no corpo da vidraria até que não coubesse mais serragem, medindo sua massa logo após. Foi realizada cinco repetições para cada material utilizado na fabricação dos briquetes.

A densidade energética (d_e) em (GJ.m^{-3}) foi estimada de acordo com o descrito por Jesus *et al.* (2017), Souza *et al.* (2016) e Protásio *et al.* (2011). Este parâmetro de qualidade corresponde ao produto da densidade a granel da composição analisada pelo seu PCU e foi calculada conforme a Equação (14).

$$d_e = d_g * PCU \quad (14)$$

2.7 Análise Termogravimétrica (TG e DTG)

Foram submetidas à análise as composições 100T, 90T10B 100B para verificar a degradação dos componentes fundamentais da biomassa e o fluxo de calor utilizando a fração que ultrapassou a peneira de 270 *mesh* (abertura de 0,053 mm).

Foi utilizado um equipamento da marca Setaran, modelo LabSys Evo, sob atmosfera de N_2 , a uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}C.min^{-1}$, variando a temperatura de 25 a $650^{\circ}C$. A análise foi realizada no Laboratório de Engenharia Química I no CCAE/UFES.

2.8 Análise dos dados

Nas análises químicas, imediatas e poder calorífico foram realizadas com cinco repetições para as composições 100T, 90T10B e 100B, semelhantemente na densidade a granel, porém apenas nas composições 100T e 90T10B. Na análise de holocelulose e alfa-celulose as análises foram em triplicata. Foi utilizado o teste de *Tukey* na averiguação das médias e a incerteza foi verificada com 95% de probabilidade.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Química

Os dados referentes às análises químicas realizadas nas amostras de composição 100T, 90T10B e 100B encontram-se apresentados na Figura (1).

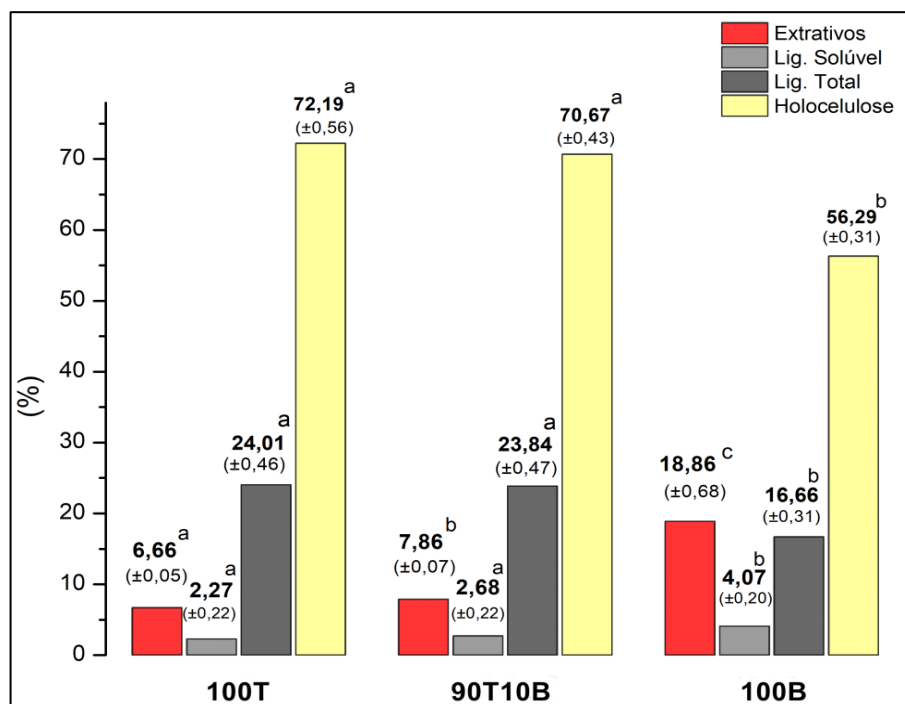


Figura 1 - Dados obtidos das composições 100T, 90T10B e 100B. Os valores entre parênteses correspondem aos intervalos de confiança com 95% de probabilidade. Letras iguais em sobrescrito indicam igualdade estatística de acordo com o teste de *Tukey*.

Fonte: próprio autor.

De acordo com a Figura 1, o teor de extrativos (TE) na composição 100T foi menor que em 90T10B (6,66 e 7,86, respectivamente) onde ocorreu a contribuição dos 10% da casca do tronco, já que no material 100B, o TE foi de 18,86%, valor elevado que geralmente é o esperado para cascas de tronco (DIÓGENES *et al.*, 2019; PEDRAZZI *et al.*, 2019; ROUTA; BRÄNNSTRÖM; LAITILA, 2020).

Porto *et al.* (2021) encontraram 12,41% de extrativos no tronco da laranjeira com idade de 22 anos. Esse resultado pode ter sido influenciado pela idade da árvore, o que é corroborado nos trabalhos de Moulin *et al.* (2014) e Vale, Moreira e Martins (2016), cujos resultados do teor de extrativos indicaram diminuição com a idade da árvore. Além disso, esta mudança química na madeira também pode ocorrer pelo tipo de solo e as condições de fertilização (SETTE JR. *et al.*, 2014; GARCIA; CARASCHI; VENTORIM, 2016; DOS SANTOS *et al.*, 2019).

O conteúdo de extrativos na madeira é um importante influenciador para o aproveitamento energético devido ao seu conteúdo de carbono (PEREIRA *et al.*, 2020) e sua solubilidade em vários solventes, dentre estes a água (ZAQUE *et al.*, 2021), o que acarreta neste caso a uma influência dos teores destes componentes químicos na umidade do material podendo ocorrer diminuição do poder calorífico (GROTTO *et al.*, 2021) e influenciar na queima do material (PEREIRA *et al.*, 2020), embora de acordo com Irawati *et al.*, (2019) e Dionízio *et al.*, (2019) exista uma relação positiva do extrativos com o poder calorífico. Os extrativos mais voláteis, devido à sua baixa massa molecular (FERREIRA *et al.*, 2015), se degradam mais rapidamente com a elevação da temperatura, o que contribui para queima no sentido de otimizar a combustão do material (SACCOL *et al.*, 2019). Extrativos também podem ser formados pela degradação das hemiceluloses, conferindo a estes novos compostos temperaturas de decomposição mais elevadas (POLETTTO; ZATTERA; SANTANTA, 2012; CANAL *et al.*, 2016; JUIZO *et al.*, 2018).

Saccol *et al.* (2019) e Souza *et al.* (2020) descrevem em seus estudos que teores de extrativos na faixa de 10-25% se configuram como tendo característica química atrativa e adequada para a queima. Entretanto, valores são elevados em comparação em relação às composições 100T e 90L10B. Teores elevados de extrativos tendem a acelerar a combustão do material e essa diminuição do tempo de queima não é desejável em termos de melhor aproveitamento energético (POLETTTO; ZATTERA; SANTANTA, 2012). Zaque *et al.* (2021) e Dos Santos *et al.* (2019) observaram faixas de teor de extrativos menores, (5-8%) e (7-11,5%) respectivamente, teores estes mais próximos dos encontrados no materiais do presente trabalho.

Os teores de lignina total em 100T e 90T10B foram próximos (24,01 e 23,83% respectivamente), não havendo influência dos 10% da casca do tronco. Por outro lado, em 100B o valor da lignina total foi o menor dentre as composições analisadas (16,7%). Verificou-se também que em 100B obteve teor mais alto de lignina solúvel (4,07%) sendo que em 100T e 90T10B foram obtidos os valores de 2,27 e 2,68% respectivamente e isto se deve provavelmente à existência maior de grupos siringila do que guaiacila em cascas, fato este que permite maior reatividade química ao material (BRUMANO *et al.*, 2016). Porto *et al.* (2021) obteve teor de lignina total de 19,8% utilizando o tronco de uma árvore mais jovem o que se explicaria o teor de lignina total ser menor, já que a molécula é a última a ser formada na parede celular (CAO *et al.*, 2020), embora alguns estudos não apontem uma correlação acentuada

em variadas espécies, podendo apresentar de acordo com alguns trabalhos, aumento ou diminuição dos teores de lignina com a idade (MARINHO *et al.*, 2012; VALE; MOREIRA; MARTINS, 2016).

O teor de lignina é o principal constituinte da madeira no que tange ao uso da biomassa para aproveitamento energético a ponto de ser isolada e incrementada em biomassas para valorizar ainda mais o produto (NDUMBO; DE CONTI; BRIENZO, 2022) e isto se deve a esta macromolécula contribuir com a maior fração de carbono na biomassa, tendo relação direta com o poder calorífico além de conferir durabilidade mecânica à madeira, qualidade desejável em casos de compactação da biomassa e resistência térmica, pois é o último componente carbonáceo a ser degradado (SACCOL *et al.*, 2019; DE SOUZA *et al.*, 2020; PEREIRA *et al.*, 2020; SILVEIRA *et al.*, 2021), conferindo ao material maiores teores de carbono fixo (CARMONA *et al.*, 2021).

Carvalho *et al.* (2021), encontrou para resíduos de poda de árvores urbanas o teor de lignina de 24,42%, que segundo o autor, o material configura-se como utilizável para aproveitamento energético, valor este próximo dos obtidos neste trabalho para duas das composições estudadas, mas ainda um pouco menor do que Grotto *et al.* (2021) que, utilizando bagaço de cana de açúcar, encontrou 27,95%. Carmona *et al.* (2021) encontrou valores próximos aos anteriores (23,30 e 27,64%), utilizando resíduos do fruto de castanheira-do-pará e castanheira-de-sapucaia respectivamente. Orellana *et al.* (2020) utilizando diversos tipos de resíduos, desde madeiras da construção civil a resíduos agroindustriais encontrou valores de lignina total na faixa de 23-36%.

Os teores de holocelulose (celulose e hemiceluloses) foram maiores em 100T com 72,19% e um pouco menor em 90T10B com 70,67% devido à mistura de 10% de casca do tronco, já que esta composição foi a que apresentou menor teor (56,29%). Este é um fator relevante do ponto de vista da umidade, pois quanto maior os teores de holocelulose, maior a tendência a absorver umidade, influenciando diretamente no rendimento energético do material (ROWEL, 2013; NEVES *et al.*, 2013). Os teores encontrados estão de acordo com o estudo de González *et al.* (2011) obtiveram 73,20% utilizando resíduos de poda de laranjeira (*Citrus sinensis*). Valores semelhantes a este trabalho também foram encontrados para palha de feijão e sabugo de milho (70,17 e 74,37%, respectivamente) no trabalho de Dionízio *et al.* (2019). Carmona *et al.* (2021) encontraram entre 56,56 e 57,27% de holocelulose utilizando resíduos de castanheira-do-pará e castanheira-de-sapucaia.

A holocelulose tem importância fundamental, pois, a degradação das moléculas que a compõe ocorre numa faixa de temperatura extensa, aproximadamente 150-450°C, o que confere estabilidade térmica à biomassa na queima (ROWELL *et al.*, 2013), embora de acordo com Carmona *et al.* (2021) exista uma relação inversa com o teor de carbono fixo, o que é corroborado em Dos Santos *et al.* (2019) que obtiveram maiores teores de holocelulose e, conseqüentemente, menores teores de lignina estudando diversos resíduos madeireiros. É importante destacar que variações nos teores podem ocorrer ao se estudar partes específicas de diversos resíduos e/ou espécies de árvores (CARVALHO *et al.*, 2021).

3.2 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

São apresentados na Figura (1), os espectros de absorção das composições analisadas (à esquerda) e um recorte com a maior incidência de picos (à direita) da composição 100B.

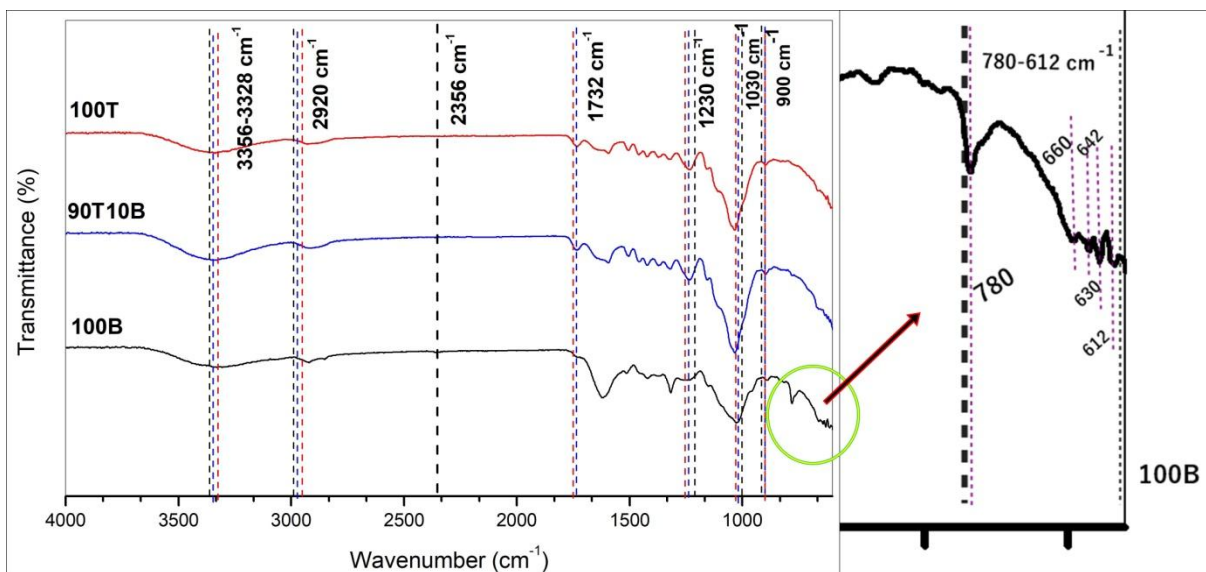


Figura 2 - Espectros de absorção FTIR das composições 100T, 90T10B e 100B à esquerda. À direita corresponde à região 780-612 cm^{-1} de 100B na qual a incidência dos picos foi a maior de todos os materiais.

Fonte: próprio autor.

Nota-se na Figura (2) que as composições analisadas apresentaram poucas diferenças nos seus espectros, com exceção da faixa 780-612 cm^{-1} em 100B. Observa-se que as amostras de composição 100T e 90T10B apresentaram maior semelhança entre seus espectros, enquanto que 100B apresentou mais picos de

absorção do que as outras duas composições.

Todas as composições apresentaram a faixa de absorção de 3356-3328 cm^{-1} atribuídos a grupos -OH fenólicos presentes na lignina (PAVIA *et al.*, 2010; HAQIQUI, 2018; PORTO *et al.*, 2021). O pico 2920 cm^{-1} refere-se a ligações C-H (CH_2 e CH_3) que estão associados à celulose (PAVIA *et al.*, 2010; XU *et al.*, 2020; PORTO *et al.*, 2021). Em 100B somente, ocorre um pico em 2356 cm^{-1} . Este pico corresponde ao CO_2 atmosférico, detectado no momento da análise. Na faixa de 1732-1230 cm^{-1} dos materiais 100T e 90T10B (em 100B a partir de 1621 cm^{-1}) aponta em 1732 cm^{-1} a presença de grupos carbonila (C=O) indicando a presença de aldeídos (SILVA *et al.*, 2016) característicos na lignina (LOPES, 2004; CANDELIER *et al.*, 2016) e indicativo de hemiceluloses (CADERMATORI *et al.*, 2015), de C=C (1680-1620 cm^{-1}) que pode estar associado a compostos cíclicos insaturados (PAVIA *et al.*, 2010) que é o caso de alguns extrativos e = CH_2 (1485–1445 cm^{-1}) associados a anéis aromáticos (PORTO *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2022), ligações C-O (1327-1267 cm^{-1}) presentes em lignina guaiacil e siringil, respectivamente (PORTO *et al.*, 2021) e hemiceluloses (ROWEL *et al.*, 2013).

Em 1033 cm^{-1} (1025 cm^{-1} em 100B), tem-se absorção de grupos éter (C-O-C) (PORTO *et al.*, 2021; XU, 2020) que estão presentes na estrutura da lignina. Reflexões na faixa de 900-612 cm^{-1} estão presentes no espectro de FTIR das amostras 100T e 90T10B apenas em seus valores extremos e ausentes na faixa de 780-630 cm^{-1} , presente apenas em 100B. Em 897 cm^{-1} , observam-se reflexões típicas de ligações de carbono primário indicando celulose e hemicelulose e na posição 667 cm^{-1} referentes a C-O-H fora do plano característico da celulose (ROWEL, 2010).

A faixa de 900-612 cm^{-1} também está associada a grupos aromáticos mono ou dissubstituídos (PAVIA *et al.*, 2010) e podem indicar a presença de várias espécies de extrativos, hipótese essa que é corroborada pela análise química em 100B que apontou 18% de extrativos em extrativos totais nesta composição.

3.3 Análise Química Imediata

Os resultados da análise química imediata nas composições 100T, 90T10B e 100B estão descritos na Figura (3).

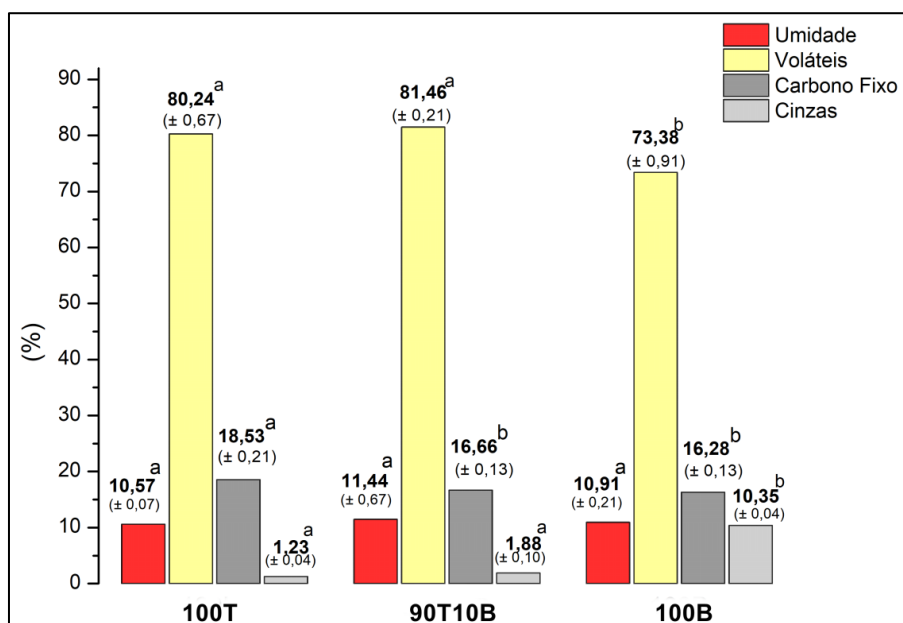


Figura 3 - Dados de umidade (U), materiais voláteis (MV), carbono fixo (CF) e cinzas (Cz) das composições estudadas. Os valores entre parênteses correspondem aos intervalos de confiança 95% de probabilidade. As letras iguais em sobrescrito indicam igualdade estatística de acordo com o teste de *Tukey*.

Fonte: próprio autor.

De acordo com os dados obtidos na análise química imediata (Figura 3), os teores percentuais de umidade foram 10,57% para a composição 100T, 11,44% para 90T10B e 10,91% para 100B. Os valores encontrados, consoante com a literatura, estão de acordo com o esperado para biomassas serem utilizadas para aproveitamento energético no que tange à compactação do material, no qual a umidade deve estar entre 10 e 12% (SILVA *et al.*, 2015; CARVALHO *et al.*, 2021; RIBEIRO *et al.*, 2021).

A umidade é um parâmetro para qualificar as biomassas que influencia principalmente no poder calorífico do material, pois diminui a fração mássica dos compostos carbonáceos e, conseqüentemente, diminui a capacidade calorífica provocando maior endotermia no processo que envolve a queima do material principalmente em casos de grandes volumes de biomassa. Logo, isso influencia os custos de produção e acarreta perda de energia útil (DENADAI *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2015; DIONÍZIO *et al.*, 2019; FORTALEZA *et al.*, 2019).

Conforme pode ser visto na Figura (3), o teor de materiais voláteis foi maior em 90T10B que em 100T, 81,46 e 80,24%, respectivamente, e 100B apresentou o menor valor, 73,38%. Os valores obtidos estão de acordo com o encontrado na literatura para resíduos provenientes de diferentes biomassas (SILVA *et al.*, 2015; FORTALEZA *et al.*, 2019; WATZLAWICK *et al.*, 2020). Silva *et al.* (2015)

encontraram o valor de 70,6% utilizando resíduos de palha de cana-de-açúcar, valor este abaixo do material 100B deste trabalho e semelhante a este foi encontrado por Oliveira *et al.* (2022), 73,9% para resíduos de caroço de açaí. Valor semelhante aos obtidos em 100T e 90T10B foi encontrado em Teixeira *et al.* (2016) utilizando resíduos de colheita de eucalipto e valor acima dos encontrados neste trabalho foi de 87,49% foi em Pedrosa *et al.* (2016) que utilizaram *Capim andropogon gayanus kunth*.

O teor dos materiais voláteis configura-se como um importante parâmetro na qualidade da biomassa para fins energéticos, pois o desprendimento destes gases é fundamental para manter a queima do material, gerando ignição, porém há de se atentar que uma grande produção de voláteis pode acelerar a perda de massa (DIONÍZIO *et al.*, 2019; GROTTTO *et al.*, 2021; SILVEIRA *et al.*, 2021). Esta perda se acentua na degradação da celulose e embora seja uma sucessão natural reações termoquímicas do processo de combustão da biomassa, condições muito acentuadas podem não ser desejáveis em termos do melhor aproveitamento energético possível (ARAÚJO *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2018).

O teor de carbono fixo foi maior em 100T, o qual apresentou 18,53%. Nas composições 90T10B e 100B, os teores foram 16,66 e 16,28%, respectivamente, um indicativo que a adição dos 10% da casca do tronco influenciou o teor de CF em 90T10B. Os valores obtidos neste trabalho estão de acordo com o encontrado na literatura para biomassas madeireiras (SILVA *et al.*, 2015; BRUN *et al.*, 2017; CARVALHO *et al.*, 2021; GROTTTO *et al.*, 2021).

Silva *et al.* (2015) encontraram valores próximos a este trabalho utilizando serragem de pinus e eucalipto, 18,6 e 17,9%, respectivamente. Teores mais elevados foram encontrados por Oliveira *et al.* (2022) e Tomereli *et al.* (2017) que utilizaram semente de açaí e pinhão manso e obtiveram 24,6 e 26,7%, respectivamente. Valores mais baixos que ao deste trabalho foram obtidos por Maia *et al.* (2014) e Rodrigues *et al.* (2019), os quais encontraram 14,0 e 13,3% para resíduos de folha de bananeira e casca de arroz, respectivamente.

O carbono fixo é constituído principalmente dos conteúdos de lignina e também de celulose da biomassa (TOMERELI *et al.*, 2017; SACCOL *et al.*, 2020) e é justamente a macroestrutura da lignina com seus anéis aromáticos que conferem maior estabilidade térmica. Em virtude disso, traz uma decomposição gradual, gerando uma queima mais lenta e mais exotérmica da biomassa, o que justamente lhe confere a eficiência energética mais adequada ao aproveitamento da madeira

(BRUN *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*; 2018; GROTTTO *et al.*, 2021).

O CF influencia diretamente nos valores do poder calorífico (SILVA *et al.*, 2015; ARAÚJO *et al.*, 2018), embora em alguns casos essa relação possa não ocorrer, de acordo com idade (SOARES *et al.*, 2014) e partes separadas da árvore (madeira, galho e cascas) como encontrado por Watzlawick *et al.* (2020) que obteve uma relação inversa comparando as partes analisadas. Além disso, o teor de CF pode ser influenciado pela forma que a biomassa a ser aproveitada se encontra, pois impurezas contidas na biomassa podem comprometer os valores de CF (DIONÍZIO *et al.*, 2018).

Quanto ao teor de cinzas, no material 100T foi 1,23%, em 90T10B foi de 1,88%, demonstrando a influência dos 10% da casca do tronco e o maior valor obtido foi em 100B, 10,35%, valor este, elevado e esperado para cascas (SACCOL *et al.*, 2020; WATZLAWICK *et al.*, 2020; CARVALHO *et al.*, 2021). Teores elevados de cinzas não são desejáveis em termos de bioenergia, havendo, porém, alguma aplicabilidade em outras áreas (FOLETTTO *et al.*, 2005; CENTENARO; SILVA; PAULINO, 2020; ASSIS, 2022) devido à natureza inorgânica complexa das cinzas (KIELING *et al.*, 2020). Os valores encontrados nas composições 100T e 90T10B estão de acordo com a literatura no que diz respeito à quantidade de cinzas que uma biomassa pode apresentar para ser aproveitada energeticamente (BRAND *et al.*, 2013; FORTALEZA *et al.*, 2019), com exceção da composição 100B, embora as cascas do tronco possam ser utilizadas em blendas (SACCOL *et al.*, 2020; CARVALHO *et al.*, 2021).

Os teores de cinzas encontrados em 100T e em 90T10B foram menores em comparação aos obtidos por Porto *et al.* (2021) que utilizaram a mesma composição deste trabalho, porém com uma árvore de laranjeira (*Citrus sinensis*) mais jovem e obteve 2,8%, o que é o esperado quanto à idade (PROTÁSIO *et al.*, 2014; GARCIA; CARASCHI; VENTORIM, 2016). Gonzáles *et al.* (2011) utilizaram resíduos de poda de galhos também de árvore de laranjeira (*Citrus sinensis*) e obtiveram 3,34% de cinzas. Além disso, estes valores para as duas composições estão de acordo com o encontrado em estudos com algumas espécies de eucalipto, que é a biomassa mais utilizada em aproveitamento energético, que obtiveram valores na faixa de 1,84-2,82% de cinzas (MACHADO *et al.*, 2016; JESUS *et al.*, 2017; BARREIROS *et al.*, 2021), embora se encontre teores abaixo destes, mais precisamente entre 0,35 e 0,50% em outros trabalhos (VIVIAN *et al.*, 2020; WATZLAWICK *et al.*, 2020). Valores intermediários são encontrados em diversas biomassas como reportado no trabalho

de Oliveira *et al.* (2022) que obtiveram 1,44% utilizando sementes de açaí e Silva *et al.* (2015) que encontraram o teor de 1,42%, utilizando bagaço de cana-de-açúcar.

O teor de cinzas na biomassa refere-se ao seu conteúdo inorgânico que é oxidado no processo de combustão de elementos como cálcio, potássio, fósforo, magnésio, ferro, sódio, silício, dentre outros (SJÖSTRÖM, 1993; DIONÍZIO *et al.*, 2019). A quantificação das cinzas tem importância fundamental, pois trata-se de uma fração não aproveitada energeticamente e que tem relação inversa com o poder calorífico (BRUN *et al.*, 2017; TOMERELI *et al.*, 2017). Teores de cinzas em biomassas reaproveitadas também podem estar associados ao tipo de coleta e armazenagem do material, os quais podem gerar contaminação (DIONÍZIO *et al.*, 2019).

3.4 Poder calorífico

Foi realizado primeiramente o ensaio do poder calorífico superior (PCS) e com esse dado posteriormente calculou-se o poder calorífico útil (PCU). Os resultados para as composições 100T, 90T10B e 100B estão demonstrados na Figura (3).

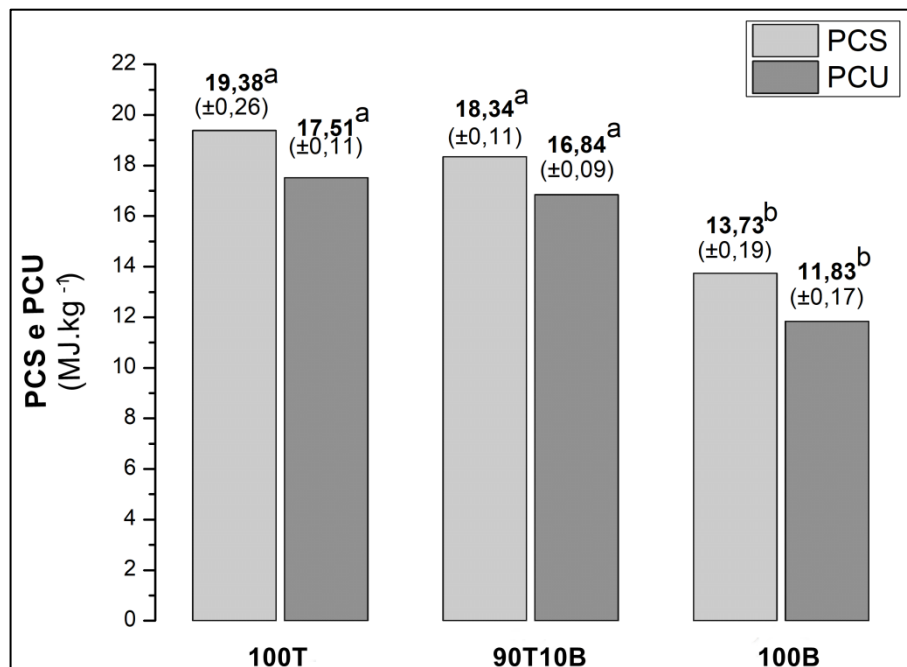


Figura 4 - Valores obtidos de PCS e PCU das composições 100T, 90T10B e 100B. Os sobrescritos entre parênteses aos intervalos de confiança com 95% de probabilidade. Letras iguais em sobrescrito indicam igualdade estatística de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: próprio autor.

A composição 100T foi a que apresentou o maior valor de PCU, $17,51 \text{ MJ.kg}^{-1}$ e em 90T10B foi obtido o valor de $16,84 \text{ MJ.kg}^{-1}$ (Figura 4), resultado este influenciado pelos 10% de casca, já que em 100B o PCU encontrado foi de $11,83 \text{ MJ.kg}^{-1}$, o que é previsto em se tratando de casca de tronco, que ao possuir elevado teor de cinzas, influencia diretamente no valor energético do material (SJOSTROM, 1993; FERNANDEZ *et al.*, 2017; HABITZREITER *et al.*, 2019; WATZLWICK *et al.*, 2020; CARVALHO *et al.*, 2021). Os dados obtidos neste estudo para as composições que contém o tronco da árvore de laranjeira (*Citrus sinensis*) são potenciais fontes de aproveitamento energético com relação a diversas biomassas, conforme indicado nos trabalhos de Saccol *et al.* (2020) que encontraram valores de PCS na faixa de $17,35\text{-}19,39 \text{ MJ.kg}^{-1}$ utilizando dez diferentes tipos de biomassa, bem como em Oliveira *et al.* (2022) que obtiveram o PCS de $19,6 \text{ MJ.kg}^{-1}$ utilizando sementes de açaí, Silva *et al.* (2015), utilizando bagaço de cana-de-açúcar, obtiveram $18,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$, Lima (2018) obteve $18,2 \text{ MJ.kg}^{-1}$, além de valores mais elevados como em Galvani, Okamura e Salis (2021) utilizando canjiqueira e cambará, obtendo $20,07$ e $19,54 \text{ MJ.kg}^{-1}$, respectivamente.

Os valores encontrados de PCU e PCS no estudo são os principais parâmetros para avaliar o potencial de reaproveitamento de uma biomassa em termos de energia por unidade de massa ou volume (PING *et al.*, 2016; GALVANI; OKAMURA; SALIS, 2021), principalmente a energia útil, a qual se obtém estimando-se o PCU de maneira a descontar a energia envolvida na formação e condensação da água pela combustão do hidrogênio e da evaporação água proveniente da umidade intrínseca ao material (MACHADO *et al.*, 2016; CARVALHO *et al.*, 2021; PORTILHO *et al.*, 2020).

3.5 Densidade a granel e densidade energética

Os valores obtidos de densidade (dg) a granel e densidade energética (de) realizados nas composições 100T e 90T10B estão na Tabela (1).

Tabela 1 - Valores de dg e de das composições 100T e 90T10B. Os números entre parênteses correspondem aos intervalos de confiança com 95% de probabilidade. Letras iguais em sobrescrito indicam igualdade estatística de acordo com o teste de *Tukey*.

Composição	dg (kg.m ⁻³)	de (GJ.m ⁻³)
100T	339 ^{(0)a}	6,16 ^{(0,07)a}
90T10B	343 ^{(0)a}	5,85 ^{(0,11)b}

Fonte: próprio autor.

Conforme pode ser visto na Tabela (1), os valores obtidos na dg foram de 339 kg.m⁻³ para a composição 100T e 343 kg.m⁻³ para 90T10B. As médias obtidas estão em condição de igualdade estatística. Entretanto, características intrínsecas a cada biomassa que, ao serem trituradas, apresentam quantidade de tamanhos de partículas variados dentro de uma mesma classificação, possibilitam um acondicionamento maior, ocasionando valores maiores de dg no caso de blendas (HAIKIRI-ACMA *et al.*, 2013; CASARA *et al.*, 2017; DIONÍZIO *et al.*, 2019; DRESCH *et al.*, 2019).

Os resultados de dg encontrados na literatura possuem uma imensa diversidade nos valores para diferentes tipos de biomassa pelos motivos supracitados, o que neste caso inclui os dados obtidos no presente trabalho como intermediários e dentro do que é esperado para biomassas destinadas ao aproveitamento energético. Valores menores que as composições estudadas foram encontrados por Tumuluru (2018) para palha de milho (157,9 kg.m⁻³), palha de trigo (151,8 kg.m⁻³) e sorgo (223,7 kg.m⁻³). Dionízio *et al.* (2019), estudando diversas biomassas, encontraram valores menores que os do presente trabalho, para casca de feijão (77,3 kg.m⁻³) e sabugo de milho (197,3 kg.m⁻³) e um valor maior com casca de café, obtendo (389,2 kg.m⁻³). Valores menor e maior também foram obtidos por Gadelha *et al.* (2021) com casca de amendoim (76,9 kg.m⁻³) e casca de castanha de caju (452,7 kg.m⁻³) e Jacinto *et al.* (2017) com maravalha de pinus (87 kg.m⁻³) e falha do pinhão (168 kg.m⁻³).

Valores elevados de dg são mais desejáveis para resíduos lignocelulósicos, pois é indicador importante no que se refere à densidade energética e transporte da biomassa (PROTÁSIO *et al.*, 2011; DIONÍZIO *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2021). Além disso, de acordo com Campbell, Coller e Evitts (2019), o aumento da dg influencia diretamente o rendimento na torrefação e carbonização da biomassa. Densidades baixas prejudicam o processo logístico pelo maior volume a ser armazenado e neste caso o mais indicado é a peletização da biomassa (JACINTO *et al.*, 2017; AGAR *et al.*, 2018; MUDRIK *et al.*, 2021).

Embora as médias de dg e poder calorífico das composições tenham sido estatisticamente iguais entre si, quanto à de , observa-se na Tabela (1) que a composição 100T apresentou a maior média ($6,16 \text{ GJ.m}^{-3}$), e a composição 90T10B foi de $5,85 \text{ GJ.m}^{-3}$. Os valores encontrados nas duas composições foram maiores do que os obtidos por Dionízio *et al.* (2019) com casca de café ($5,66 \text{ GJ.m}^{-3}$), resíduos de madeira da indústria madeireira ($3,20 \text{ GJ.m}^{-3}$) e descarte de construção civil ($2,82 \text{ GJ.m}^{-3}$). Valores elevados também são encontrados em Vale, Moreira e Martins (2017) utilizando *Bambusa vulgaris*, no qual foi analisado o efeito de posições do colmo e idade, obtendo valores na faixa de $9,4\text{-}12,1 \text{ GJ.m}^{-3}$.

3.6 Análise Termogravimétrica (TG e DTG)

Foram submetidas à análise as composições 100T, 90T10B e 100B. Os dados da análise foram tratados e as curvas de TG e a derivada da TG (DTG) estão apresentadas nas Figuras (5), (6) e (7).

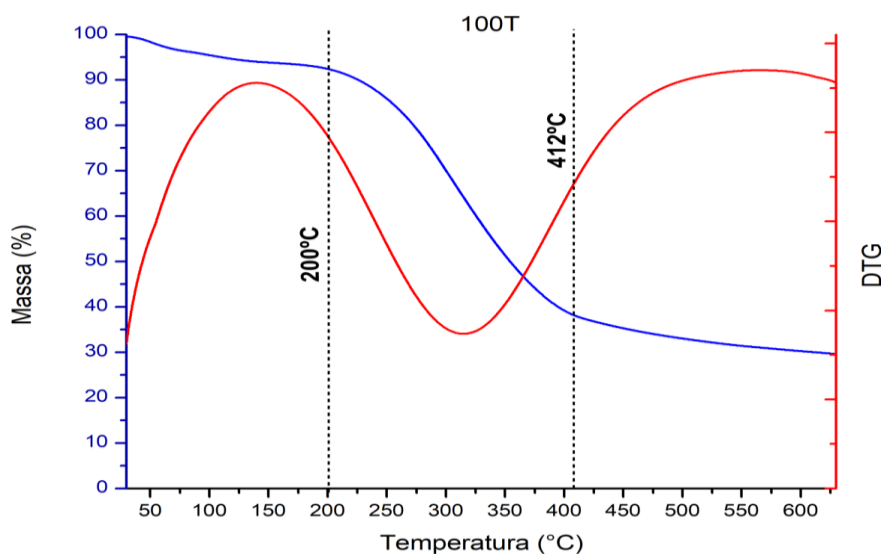


Figura 5 - Curvas de TG e DTG referente à composição 100T.
Fonte: próprio autor.

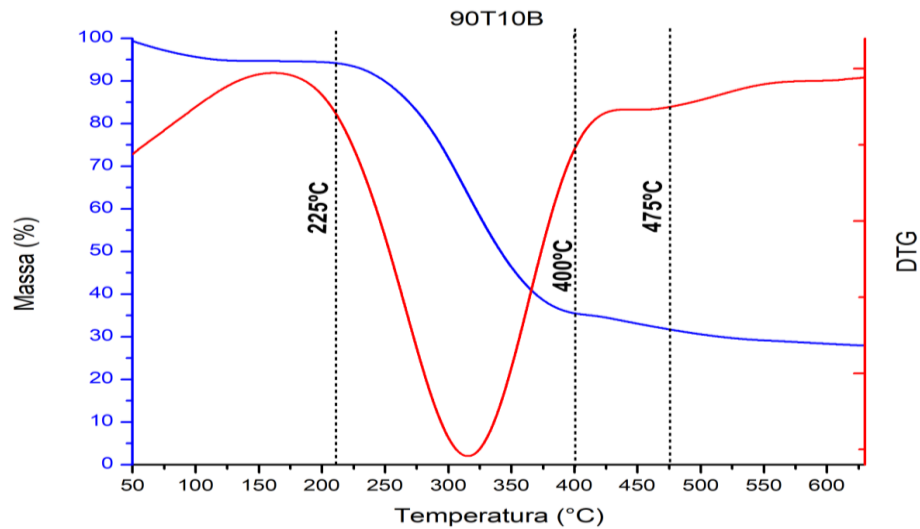


Figura 6 - Curvas de TG e DTG referente à composição 90T10B
Fonte: próprio autor.

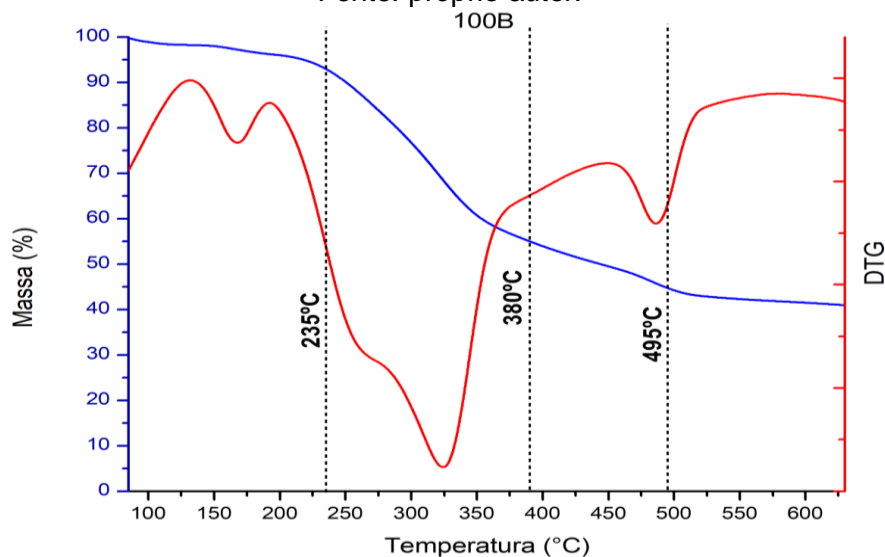


Figura 7 - Curva de TG e DTG referente à composição 100B.
Fonte: próprio autor.

Analisando as Figuras (5), (6) e (7), observa-se 100T e 90T10B possuem perfis termogravimétricos semelhantes e 100B possui um perfil bastante singular com relação a 100T e 90T10B. Todas as composições possuem diferentes fases temperaturas de degradação dos componentes lignocelulósicos. Nas condições experimentais, o residual foi de aproximadamente 38% em 100T, 32% na composição 90T10B e 45% na composição 100B. Lembrando que este último compõe-se apenas da casca do tronco, material de composição química mais complexa (SJOSTROM, 1993; ROWELL *et al.*, 2013). A hipótese pela qual justifica que a composição 100B apresentasse maior residual deve-se pelo elevado teor de cinzas em 100B, já que o conteúdo inorgânico é oxidado numa faixa de temperatura mais extensa que os materiais lignocelulósicos e podem retardar a queima da fração carbonácea (MACEDO *et al.*, 2018; MARTINEZ *et al.*, 2022). Além disso, como o

ensaio foi realizado numa atmosfera inerte não é esperado que ocorra alteração no conteúdo inorgânico da biomassa.

Para todos os materiais, as perdas mássicas iniciais, aproximadamente a 150°C, são devido à evaporação da água e do desprendimento de alguns compostos voláteis leves (FALLAVENA *et al.*, 2013; PEREIRA *et al.*, 2013; ZANETTI *et al.*, 2017; ROMERO *et al.*, 2023). Os compostos voláteis leves também são eliminados em temperaturas até aproximadamente 200°C e são formados principalmente por terpenos, aldeídos de vários pesos moleculares, ésteres, ácidos orgânicos como o ácido fórmico e ácido acético, entre outros (ADAMOVIĆ; HRADECKÝ; PANEK, 2020). Estes compostos são provenientes dos extrativos (MARTINEZ *et al.*, 2022) e parte da decomposição das hemiceluloses, além da lignina, a qual sua degradação tem início em torno dos 200°C (FIGUEROA; MORAES, 2009; MACHADO; VOGEL; SILVA, 2014). Após este período, é que ocorrem as perdas mássicas mais significativas para todos os materiais em termos de celulose e lignina.

Na composição 100T a fase de degradação foi de 225°C até 412°C. Nesta faixa de temperatura há a continuidade da degradação das hemiceluloses e onde ocorre a degradação de quase toda a celulose (ANDRADE *et al.*, 2019). Nesta fase ocorre cerca de 54% de perda mássica da composição 100T. Ainda há, de acordo com a literatura, material lignocelulósico a decompor além de 412°C, como hemiceluloses e celulose, estas duas podendo ser degradadas até 450°C (CARNEIRO *et al.*, 2013; CANAL *et al.*, 2016; ARAÚJO *et al.*, 2018). Além disso, também ocorre a degradação da lignina que possui maior estabilidade térmica em relação aos outros componentes com degradação até 600°C (GARCIA *et al.*, 2016; SCHULZ *et al.*, 2021) e que, na forma isolada, sua decomposição pode atingir até 900°C (CARNEIRO *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2018).

Para a composição 90T10B, ocorreram duas fases de degradação, a primeira de 225° até 400°C. Nesta fase houve perda mássica de aproximadamente 58%. Ocorreu uma segunda fase de degradação, de 380°C a 475°C, o que não ocorreu em 100T. Nesta fase houve perda mássica de aproximadamente 4%. A presença desta segunda fase de degradação deve-se à presença dos 10% da casca do tronco, o que permitiu maior degradação dos componentes lignocelulósicos, visto que seu percentual de resíduo foi o menor.

Na composição 100B também ocorreu duas fases de decomposição. A primeira entre 235°C e 380°C, fase esta mais curta do que nas composições 100T e 90T10B. O fato de esta fase ter se iniciado numa temperatura maior que as composições

anteriores deve-se à quantidade de extrativos, que de acordo com a caracterização química, foi a mais elevada entre as composições analisadas. Nesta fase houve 38% de perda mássica. A segunda fase de degradação ocorreu entre as temperaturas de 380°C a 495°C com 13% de perda mássica. Esta composição foi a que apresentou a maior temperatura de degradação em comparação às composições 100T e 90T10B. Isto ocorreu provavelmente devido à maior quantidade extrativos a degradar e principalmente à fração inorgânica contida no material, a qual, devido ao seu elevado calor específico, absorve mais calor e retarda a transferência deste no sentido dos compostos carbonáceos (KOK; ÖZGÜR, 2013; MAGALHÃES; SILVA; CASTRO, 2019; ALCÂNTARA; CUCCIA, 2021).

Novos estudos são necessários com outras taxas de aquecimento para traçar um perfil mais esclarecedor da degradação dos componentes dos materiais estudados. Também é fundamental realizar a termogravimetria em atmosfera oxidante, a qual fornece diferentes perfis de curvas que demonstram maior decomposição de materiais lignocelulósicos (NUNES *et al.*, 2021).

4 CONCLUSÃO

O descarte inadequado da madeira da laranjeira em virtude da diminuição acentuada e fim da produção do fruto é um problema que pode ser atenuado com a utilização do resíduo como fonte de bioenergia. A queima direta não é a melhor maneira de este resíduo ser aproveitado, logo, a compactação é a opção mais apropriada para o melhor aproveitamento, pois eleva a densidade energética do material. O formato do compactado deverá ser verificado em estudos posteriores.

O resíduo apresentou elevada densidade a granel e do ponto de vista energético, os valores encontrados estão de acordo com a literatura no que se refere às qualidades necessárias para uma biomassa ser utilizada para aproveitamento energético. Entretanto, estudos complementares devem ser realizados quanto ao comportamento térmico em atmosfera oxidante, composição química elementar e investigações acerca da emissão de gases de combustão.

REFERÊNCIAS

AGAR, D. A. *et al.* A systematic study of ring-die pellet production from forest and agricultural biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 180, p. 47–55, 2018.

ADAMOVIČ, T.; HRADECKÝ, J.; PÁNEK, M. Volatile Organic Compounds (VOCs) from Wood and Wood-Based Panels: Methods for Evaluation, Potential Health Risks, and Mitigation. **Polymers**, v. 12, n. 10, p. 2289, 2020.

ALCÂNTARA, G.; CUCCIA, V. Métodos para tratamento de rejeitos NORM da indústria de óleo e gás. *In: International Nuclear Atlantic Conference*, 2021. Disponível em: <<https://inac2021.aben.com.br/resumos/R0220-1.pdf>>.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1762-84** (Reapproved 2007). Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal, 2007

_____. **ASTM E870**. Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels, 2019.

_____. **ASTM E873-82**. Standard Test Method for Bulk Density of Densified Particulate Biomass Fuels, 2019.

AMORIM, E.P.; PIMENTA, A.S.; SOUZA, E.L. Aproveitamento de resíduos da colheita florestal: estado da arte e oportunidades. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 2, 2021.

ANDRADE, C. DE *et al.* Propriedades energéticas da madeira e do carvão de *Hovenia dulcis Thunberg*. **Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v. 10, n. 2, 21 ago. 2019.

ARAÚJO, A.C.C. *et al.* Propriedades energéticas da madeira e do carvão vegetal de *Cenostigma macrophyllum*: subsídios ao uso sustentável. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 38, p. 1-9, 2018.

BARREIROS, R.M. *et al.* Potencialidade energética da madeira de três espécies de eucalipto. *In: Oliveira, R.J.; Moreira, R.C. Recursos Naturais: energia da biomassa florestal*, vol. 1, 1ª ed. Guarujá-SP: Editora Científica, p. 146-164, 2021.

BARROS, A.M.; BARROS, J.R.M.; CYPRIANO, M.P. **O mercado da citricultura no Brasil e as suas novas perspectivas**. 2016. *E-book*. Acesso em 02 de dezembro de 2022. Disponível em <[71TTTPS://citrusbr.com/wp-content/uploads/2021/03/O-](https://citrusbr.com/wp-content/uploads/2021/03/O-)

mercado-da-citricultura-no-Brasil-e-suas-novas-perspectivas.pdf>

BRUMANO, G.C.B. *et al.* Estudo das estruturas presentes na lignina solúvel de materiais lignocelulósicos por pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas. *In: International Pulp and Paper Congress*, 49, 2016, São Paulo-SP. Proceedings. Acesso em 10 de janeiro de 2023. Disponível em <https://www.eucalyptus.com.br/artigos/2016_Lignina+Soluvel.pdf>

BRUN, E.J. *et al.* Caracterização de três materiais genéticos de *Eucalyptus sp.* **Revista Floresta**, v. 48, n. 1, p. 87-92, 2018.

CADERMATORI, P.H.G. *et al.* Effect of thermal treatments on technological properties of wood from two Eucalyptus species. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 87, n. 1. p. 471-481, 2015.

CAMPBELL, W.A.; COLLER, A.; EVITTS, R.W. Comparing severity of continuous torrefaction for five biomass with a wide range of bulk density and particle size. **Renewable Energy**, v. 141, p. 964-972, 2019.

CANDELIER, K. *et al.* Study on chemical oxidation of heat treated lignocellulosic biomass under oxygen exposure by STA-DSC-FTIR analysis. **Thermochimica Acta**, v. 644, p. 33–42, nov. 2016.

CAO, Z. *et al.* Correlations between the compressive strength of the hydrochar pellets and the chemical components: Evolution and densification mechanism. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 152, p. 104956, 1 nov. 2020.

CARNEIRO, A.C.O. *et al.* Estudo da decomposição térmica da madeira de oito espécies da região do Seridó, Rio Grande do Norte. **Revista Árvore**, v.37. n. 6, p.1153-1163, 2013.

CASARA, V.P. *et al.* Caracterização físico-química da biomassa de Milho. *In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, XII., 2017, São Carlos-SP, Anais.

CANAL, W.D. *et al.* Comportamento térmico e emissão de gases condensáveis e não condensáveis no processo de carbonização da madeira. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 36. n. 87, p.261-267, 2016.

CARVALHO, N.R. *et al.* Caracterização física e química da biomassa usada como combustível sólido em uma caldeira. **Química Nova**, v. 44, n. 1, p. 35-40, 2021.

CENTENARO, S.H.; SILVA, J.A.G.; PAULINO, R.S. Uso de cinzas de biomassa gerada na agroindústria do malte para produção de argamassas. **Revista Internacional de Ciências**, v. 11, n. 2, p. 158-176, 2021.

CORDEIRO, N.K. *et al.* Gestão de resíduos agrícolas como forma de redução dos impactos ambientais. **Revista de Ciências Ambientais**, v. 2, n. 14, 2020.

DENADAI, M.S. *et al.* Impacto da umidade do palhiço de cana-de-açúcar enfardado no custo de transporte. *In: Congresso Internacional de Bioenergia*, 10, 2015, São Paulo. Anais.

DE SOUZA, H.J.P.L. *et al.* Pelletization of eucalyptus 73TTP and coffee growing wastes: Strategies for biomass valorization and sustainable bioenergy production. **Renewable Energy**, v. 149, p. 128-140, abril, 2020.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, **D. I. N. EM 14918**: Determination of calorific value. Berlin: CEN: 63 p. 2010b.

DIÓGENES, F.E.G. *et al.* Caracterização física e determinação do teor de extrativos da madeira de Embiratanha. **Advances in Forestry Science**, v.6, n.3, p.757-761, 2019.

DIONÍZIO, A.F. *et al.* Agregação de valor a resíduos agroindustriais para fins energéticos. **Revista Ciências Agrárias**, v. 42, n. 2, p. 528-538, 2019.

DOS SANTOS, A.M. *et al.* Aproveitamento dos Resíduos de Madeira para Geração de Bioenergia. **Revista Processos Químicos**, v. 13, n. 26, p. 51-56, 2019.

DRESCH, A.P. *et al.* Caracterização físico-química da biomassa de milho (*Pennisetum glaucum*). *In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, XIII. Uberlândia-MG, 2019. Anais.

FERNANDEZ, B.O. *et al.* Características Mecânicas e Energéticas de Briquetes Produzidos a partir de Diferentes Tipos de Biomassa. **Revista Virtual de Química**, v. 9, p. 29-38, 2017.

FERREIRA, K.A.C. *et al.* Análise dos compostos acidentais na madeira de *Tecnona grandis* L.F. **Biodiversidade**, v. 14, n. 1, p. 105-116. 2015.

FIGUEROA, M.J.M.; MORAES, P.D. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. **Ambiente Construído**, v. 9, n. 4, p. 157-174, 2009.

FOLETTTO, E.L. *et al.* Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, vol. 28, n. 6, p. 10055-1060, 2005.

FORTALEZA, A.P. *et al.* Biomassa de espécies florestais para a produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal**, v. 29, n. 3, p. 1436-1451, 2019.

GADELHA, A.M.T. *et al.* Biomassas com potencial energético para briquetagem: Comparativo na densidade. *In: Congresso técnico-científico da Engenharia e da Agronomia* (on line), 7, 2021. Anais.

GALVANI, F.; OKAMURA, L.A.; SALIS, S.M.; Potencial energético das biomassas de canjiqueira e de cambará. Corumbá: EMBRAPA, 2021. 26 p. (**Boletim de pesquisa e desenvolvimento**, 145).

GARCIA, D.P.; CARASCHI, J.C.; VENTORIM, G. Decomposição térmica de pellets de madeira por TGA. **HOLOS**, v. 1, p. 327-339, 2016.

GAYATRI, G.; UPPULURI, K.B. The comprehensive characterization of *Prosopis juliflora* pods as a potential bioenergy feedstock. **Scientific Reports**, v. 12, 2022.

GOMES, R.M. *et al.* Avaliação dos constituintes químicos da madeira aplicando diferentes métodos de remoção de extrativos. *In: Engenharia Florestal. Desafios, Limites e Potencialidade*, 1ª ed., p-195-204, 2020.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. *In: SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H.* (Eds). **Lignins**. New York, Wiley-Interscience, p. 241-266, 1971.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina na madeira: método Klason modificado. **O Papel**, v. 47, n.1, p. 36-38, 1986.

GONZÁLEZ, Z. *et al.* Production of pulp and energy using 74TTPS74 tree prunings. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 9330-9334, 2011.

GROTTO, C.G.L. *et al.* Caracterização da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar com vistas energéticas. **For Science**, v. 9, n. 1, 2021.

HABITZREITER, T.L. *et al.* Poder calorífico e análise econômica do uso total ou parcial da biomassa de eucaliptos. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 18, n. 3, p. 282-288, 2019.

HAIKIRI-ACMA, A. *et al.* Effects of fragmentation and particle size on the fuel properties of hazelnut shells. **Fuel**, n. 112, p. 326-330, 2013.

HAQIQI, E.E.; Analisis FTIR (Fourier Transform InfraRed) Adsorben Zat Warna dari Limbah Cangkang Telur Ayam Dikombinasi Biomassa Sekam Pad. *In: Seminar Nasional Kimia*, 2018. Jatinangor/Indonésia. Acesso em 10 de novembro de 2022. Disponível em <<https://osf.io/preprints/inarxiv/dkx96/>>.

IRAWATI, D. *et al.* Characterization of branch waste of several tropical fruit tree species as considerations for bioenergy resources. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 449, 2020.

JACINTO, R.C. *et al.* Utilização de resíduos da cadeia produtiva do pinhão para a produção de pellets para geração de energia. **Floresta**, v. 47, n. 3, p. 353-363, 2017.

JESUS, M.S. *et al.* Caracterização energética de diferentes espécies de *Eucalyptus*. **Floresta**, v. 47, n. 1, p. 11-16, 2017.

JUIZO, C.G.F. *et al.* Propriedades tecnológicas da madeira de eucalipto submetida ao tratamento térmico. **Nativa**, v.6, n. 5, p. 537- 542, 2018.

KIELING, A.G. *et al.* Influência do processo de combustão nas características das cinzas da casca de arroz. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 3, n. 3, p. 2106-2116, 2020.

KLOCK, U. *et al.* **Química da Madeira**. 3ª Ed. UFPN – DETF, Curitiba, 2005.

KLOCK, U., ANDRADE, A.S. **Química da Madeira**. 4ª edição revisada, 85 p, Curitiba, 2013.

KRAVETZ, C; BRITO, J.O. Análise Qualitativa dos Extrativos e dos Produtos da Pirólise da Madeira de Laranjeira. *In: Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP*, 23, São Paulo, 2016. Anais.

KOK, M.V.; ÖZGÜR, E. Thermal analysis and kinetics of biomass samples. **Full Processing Technology**, v. 106, p. 739-743, 2013.

KOUL, B.; YAKOOB, M.; SHAH, M.P.; Agricultural waste management strategies for environmental sustainability. **Environmental Research**, v. 206, n. 15, 2022.

LIMA, M.J. Determinação da cinética de reação e condições operacionais da pirólise da casca de café em leito fixo. 2018. 77 f. **Dissertação (Mestrado em Energia)** Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus-ES, 2018.

LOPES, W.A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

MACEDO, L.A. *et al.* Influence of potassium carbonate addition on the condensable species released during wood torrefaction. **Fuel Processing Technology**, v. 169, p. 248-257, 2018.

MACHADO, G.O. *et al.* Química da Madeira no contexto energético. **EESC/USP**: São Carlos-SP, 2016. 121 p.

MACHADO, G.O.; VOGEL, F.; SILVA, M.M. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas, químicas e energéticas do carvão de cinamomo (*Melia azedarach* L.). **Ambiência**, v. 10, n. 1, p. 83-96, 2014.

MAGALHÃES, A.S; SILVA, T.M.M.; CASTRO, V.G. Produção e caracterização de briquetes a partir de resíduos sólidos e prensagem semi-manual. **Advanced in Forestry Science**, v. 6, n. 3, p. 705-710, 2019.

MAIA, B.G.O. *et al.* Production and Characterization of Fuel Briquettes from Banana Leaves Waste. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 439-445, 2014.

MARTINEZ, M.G. *et al.* Torrefaction of cellulose, hemicelluloses and lignin extracted from Woody and agricultural biomass in TGA-GC/MS: Linking production profiles of volatile species to biomass type and macromolecular composition. **Industrial Crops & Products**, n. 176, 2022.

MOULIN, J.C. *et al.* Efeito do espaçamento, da idade e da irrigação nos componentes químicos da madeira de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 39, n. 1, p. 199-208, 2015.

MORAIS, J.P.S.; ROSA, M.F.; MARCONCINI, J.M. Procedimentos para Análise Lignocelulósica. Campina Grande: EMBRAPA, 2010. 54 p. (**EMBRAPA Algodão. Documentos, 236**).

MUDRIK, K. *et al.* Evaluation of Urban Tree Leaf Biomass-Potential, Physico Mechanical and Chemical Parameters of Raw Material and Solid Biofuel. **Energies**, v. 14, n. 4, 2021.

NDUMBO, M.; DE CONTI, A.C.; BRIENZO, M. Novo processo de produção de briquetes com maior durabilidade utilizando frações da cana-de-açúcar e aditivos; briquetes e seu uso. Depositante: Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho. **BR 102021003264-2 A2**. Depósito: 22 de fevereiro de 2021. Concessão: 30 de agosto de 2022.

NEVES, T.A. *et al.* Qualidade da madeira de clones de Eucalyptus em diferentes idades para a produção de bioenergia. **Amazonian Journal of Agricultural and Environmental Sciences**, v. 56, n. 2, p. 139-148, 2013.

NUNES, T.G. *et al.* Estudo da decomposição térmica da madeira do cafeeiro. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 4, p. 39874-39884, 2021.

OLIVEIRA, P.R.S.; TRUGILHO, P.F.; OLIVEIRA, T.J.P. Briquettes of acai seeds: characterization of the biomass and influence of the parameters of production temperature and pressure in the physical-mechanical and energy quality. **Environmental Science and Pollution Research**, n. 29, p. 8549-8558, 2022.

ORELLANA, B.B.M.A. *et al.* Caracterização de resíduos agroindustriais da região do distrito federal para fins energéticos. **Energia na Agricultura**, v. 35, n. 1, p. 46-61, 2020.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning. 4ª ed, 2010, 733 p.

PEDRAZI, C. *et al.* **Química da Madeira. Coleção Ciências Rurais**. 1ª ed, n. 27, Universidade Federal de Santa Maria-RS, 2019.

PEDROSA, A.L. *et al.* Caracterização do capim *andropogon gayanus kunth* visando a produção de biocombustíveis na região norte do Brasil. *In: Jornada de Iniciação Científica e Extensão*, 12, 2016, Palmas-TO. Anais.

PEREIRA, A.A. *et al.* Agrupamento de resíduos madeireiros do manejo florestal sustentável visando à geração de bioenergia. **Scientia Florestalis**, v. 48, n. 127, 2020.

PEREIRA, B.L.C. *et al.* Estudo da degradação térmica da madeira de Eucalyptus através de Termogravimetria e Calorimetria. **Revista Árvore**, v.37, n. 3, p. 567-576, 2013.

PING, T.J. *et al.* Enhanced Biomass Characteristics Index in palm biomass calorific value estimation. **Applied Thermal Engineering**, v. 105, p. 941-949, 2016.

POLETO, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Thermal decomposition of wood: kinetics and degradation mechanisms. **Bioresource technology**, v. 126, p. 7–12, 2012.

PORTILHO, G.R. *et al.* Potential of Briquette Produced with Torrefied Agroforestry Biomass to Generate Energy. **Forest**, v. 11, n. 12, 2020.

PORTO, D.S. *et al.* Evaluation of Lignins of Trunk and Roots from *Citrus sinensis* L. Osbeck: A Large Available Brazilian Biomass. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 32. n. 1. p. 29-39, 2021.

PROTÁSIO, T.P. *et al.* Compactação de biomassa vegetal visando a produção de biocombustíveis sólidos. **Revista Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, p. 273-283, 2011.

QUIRINO, W. F.; BRITO, J. O. Características e índice de combustão de briquetes de carvão vegetal, Brasília-DF: **LPF**, 1991. (Série Técnica).

RESENDE, D.R. *et al.* Potencial energético dos resíduos do processamento de café combinados com finos de carvão vegetal. **Research, Society and Development**, v. 10, n.15, 2021.

RIBEIRO, R.M. *et al.* Resíduo do Desdobro da Madeira de *Hymenolobium petraeum* Ducke para a Produção de Briquetes. **Revista Virtual de Química**, v. 14, n. 1, p- 31-34, 2021.

RODRIGUES, D.S. *et al.* Análise Imediata de biomassas agrícolas: um estudo comparativo. *In*: **Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC**, 6, Palmas-TO, 2019. Anais.

ROMERO, M.J. *et al.* Preliminary Study on the Thermal Behavior and Chemical-Physical Characteristics of Woody Biomass as Solid Biofuels. **Processes**, v. 11, n. 1, 2023.

ROWELL, R.M. *et al.* **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. CRC Press. Second edition, 687 p., 2013.

SACCOL, A.F.O. *et al.* Aproveitamento da biomassa florestal na fabricação de briquetes. **Revista Matéria**, v. 25, n. 2, 2019.

SANTOS, C.P.S. *et al.* Decomposição térmica da 79TTPS79s de duas 79TTPS79s da caatinga: *Caesalpinia pyramidalis* e *Aspidosperma pyrifolium*. In: **Congresso Internacional das Ciências Agrárias**, 3, 2018, João Pessoa-PB. Anais.

SETTE JR, C.R. *et al.* Alterações nas características químicas da madeira com a substituição do K por Na em plantações de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 38, n.3, p. 569-578, 2014.

SCHULZ, H.R. *et al.* Propriedades químicas, mecânicas, térmicas e ópticas da madeira tratada termicamente de *Pinus elliottii* plantada no Brasil. **Quebracho**, v. 29, n. 2, 2021.

SILVA, A.L.L. *et al.* Avaliação da atividade antibacteriana, citotóxica e antioxidante da espécie vegetal *Opuntia cochenillifera* (L.) Mill. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 18, n.1, p. 307-315, 2016.

SILVA, D.A.; YAMAJI, F.M.; BARROS, J.L. Caracterização de biomassas para a briquetagem. **Revista Floresta**, v. 45, n. 4, p. 713–722, 2015.

SILVA, E.O. *et al.* Utilização da palha de Azevém moída, tratada com NaOH e H₃PO₄ como biomassa adsorvente. **Revista da 15ª Jornada de Pós-graduação e Pesquisa. Congrega Urcamp**, v. 15, n.15, 2018.

SILVA, F.R.R.; Propriedades físicas da madeira de laranjeira, *Citrus sinensis*. In: **Congresso Internacional das Ciências Agrárias**, III. 2018, João Pessoa-PB. Anais.

SILVA, D.P. *et al.* Biomassa e tecnologias de adensamento para aplicação energética. **Revista IPT**, v. 5, n. 16, p. 6-37, abril, 2021.

SILVEIRA, J.H. *et al.* Caracterização da biomassa residual da colheita de *Eucalyptus saligna* para processos de conversão térmica. In: Oliveira, R.J. **Recursos Naturais: energia da biomassa florestal**, v. 2, 1ª ed. Guarujá-SP: Editora Científica, 2021, p. 12-31.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry. Fundamentals and Applications**. Academic press, Inc. 2ª ed, 1993, 298 p.

SOARES, V.C. *et al.* Correlação entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore**. Vol. 38, n. 3, p. 543-549, 2014.

SOARES, V.C. *et al.* Análises da propriedade da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto em três idades. **Revista Cerne**, v. 21 n. 2, p. 191-197, 2015.

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

TEIXEIRA, C.M. *et al.* Caracterização Química de Resíduos de *Eucalyptus* 80T. de Floresta de Curta Rotação para a Produção de Bioenergia. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 5, p. 1693-1701, 2016.

TRUGILHO, P.F.; LIMA, J.T.; MENDES, L.M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus Saligna*. 1996. Acesso em 14 de abril de 2022. Disponível em [80TTTPS://www.researchgate.net/publication/238074404_INFLUENCIA_DA_IDADE_NAS_CHARACTERISTICAS_FISICO_QUIMICAS_E_ANATOMICAS_DA_MADEIRA_DE_Eucalyptus_saligna](https://www.researchgate.net/publication/238074404_INFLUENCIA_DA_IDADE_NAS_CHARACTERISTICAS_FISICO_QUIMICAS_E_ANATOMICAS_DA_MADEIRA_DE_Eucalyptus_saligna)

TOMERELI, J.O.P. *et al.* Caracterização Química e Energética de Epicarpo Residual do Pinhão Manso (*Jatropha curcas* L.) e Briquete Produzido. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, p. 942-952, 2017.

VALE, A.T.; MOREIRA, A.C.O; MARTINS, I.S. Avaliação do Potencial Energético de *Bambusa vulgaris* em Função da Idade. **Floresta e Ambiente**, n. 24, 2017.

VIVIAN, M.A. *et al.* Características da madeira de *Cunninghamia lanceolata* (*Chinese fir*). **Scientia Florestalis**, v. 49, n. 131, 2020.

XU, F. *et al.* TG-FTIR for kinetic evaluation and evolved gas analysis of cellulose with different structures. **Fuel**, v. 268, 2020.

WATZLAWICK, L.F. *et al.* Produção de biomassa e propriedades energéticas do *Eucalyptus benthamii* maiden et cambage. In: Gonçalves, F.G. **Recursos Engenharia Industrial Madeireira: Tecnologia, Pesquisa e Tendências**, v. 1, 1ª ed. Guarujá-SP: Editora Científica, 2020, p. 267-285.

WIJITKOSUM, S. Biochar derived from agricultural wastes and wood residues for sustainable agricultural and environmental applications. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 10, n. 2, p. 335-341, 2022.

ZANETTI, A. *et al.* Avaliação da cinética de secagem em análise termogravimétrica do bagaço de laranja. *In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, 12, São Carlos-SP, 2017. Anais.

ZAQUE, L.A.M. *et al.* Teores de extrativos na madeira de Mogno Brasileiro. *Brazilian Applied Science Review*, v.5, n.4, p.1871-1880, 2021.

CAPÍTULO 2

**Qualidade de briquetes produzidos com resíduos da madeira da laranjeira
(*Citrus sinensis*) para geração de bioenergia**

RESUMO

O aproveitamento de resíduos agrícolas é fundamental no que tange ao tratamento adequado destes, concomitante ao seu potencial bioenergético. Neste sentido, este estudo utilizou resíduos da madeira de laranjeira (*Citrus sinensis*) para a fabricação de briquetes. As partes utilizadas foram o tronco e a casca que o recobre em duas composições, 100% tronco (100T) e 90% tronco + 10% casca (90T10B) com duas pressões de compactação, 10 e 12 MPa, totalizando quatro tipos de briquetes, nomeados como 100T10P, 100T12P, 90T10B10P e 90T10B12P. A temperatura de compactação foi de 90°C. Após a produção, os briquetes permaneceram dez dias acondicionados numa sala climatizada a 20 °C e 65% de UR e neste período foram realizadas medições diárias de massa e do volume para verificar a estabilidade dimensional e a umidade dos briquetes. Foram determinadas a densidade aparente, densidade por densitometria de raios-x, resistência à compressão, índice de combustão e morfologia por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O tipo de briquete 100T10P apresentou maior retração volumétrica (3,83%) e a menor absorção de umidade ocorreu com o tipo de briquete 90T10B12P no período de climatização. A densidade aparente e a densidade por densitometria de raios-x foram maior no tipo de briquete 90T10B12P que apresentaram os valores de 1218 e 1194 kg.m⁻³ respectivamente. O tipo de briquete 100T12P apresentou maior restistência à compressão diametral (3,12 MPa), corroborada pela maior densificação demonstrada na MEV, porém apresentando o menor de índice de combustão (0,16) e a maior temperatura máxima média atingida neste ensaio foi de 393 °C no tipo de briquete 90T10B12P.

Palavras-chave: biocombustível sólido, bioenergia, aproveitamento de resíduos, madeira de laranjeira

Quality of briquettes produced with orange wood residues (*Citrus sinensis*) for bioenergy generation

ABSTRACT

The utilization of agricultural waste is essential for the proper processing of these, concomitant to their bioenergetic potential. In this sense, this study used orange wood residues (*Citrus sinensis*) for the manufacture of briquettes. The parts used were the trunk and bark in two compositions, 100% trunk (100T) and 90% trunk + 10% bark (90T10B) with two compaction pressures, 10 and 12 MPa, totaling four types of briquettes, named as 100T10P, 100T12P, 90T10B10P e 90T10B12P. The compaction temperature in the equipment was 90°C. After production, the briquettes remained ten days in a room acclimatized at 20°C and 65% RH and in this period were performed daily measurements of mass and volume to verify the dimensional stability and moisture of the briquettes. The apparent density, density by of X-ray densitometry, compressive strength, combustion index and morphology by scanning electron microscopy (SEM) were determined. The type of briquette 100T10P presented greater volumetric retraction (3.83%) and the lower moisture absorption occurred with the type of briquette 90T10B12P in the acclimatization period. The apparent density and density by x-ray densitometry were higher in the type of briquette 90T10B12P that presented the values 1218 and 1194 kg.m⁻³ respectively. The type of briquette 100T12P showed greater resistance diametrical compression (3.12 MPa), corroborated by the higher densification demonstrated in SEM, but presenting the lowest combustion index (0.16) and the highest average maximum temperature reached in this test was 393°C in the type of briquette 90T10B12P.

Key words: solid biofuel, bioenergy, waste recovery, orange wood

1 INTRODUÇÃO

A fabricação de briquetes utilizando resíduos da madeira da laranjeira vem a ser uma alternativa para diminuir o fluxo deste resíduo considerando-o também como parte de um todo quando se diz respeito a resíduos agrícolas, aumentando a vida útil dos mesmos e proporcionando mais alternativas quanto a fontes de energia com menos impacto ao ambiente (FERRONATO *et al.*, 2022; GANESAN; VEDAGIRI, 2022). Os briquetes produzidos podem ser utilizados em comunidades rurais, residências, além de indústrias de pequeno porte para cozimento, geração de vapor, entre outras atividades que atendam a demanda à demanda de uma população (OBI, 2015; BOT *et al.*, 2022).

A briquetagem constitui-se de uma atividade que visa transformar uma determinada biomassa em biocombustíveis sólidos com o intuito de elevar a concentração energética do material utilizado, tornando-a mais eficaz para queima do que o resíduo na forma bruta, configurando-se numa solução ambientalmente favorável (BALASUBRAMANI *et al.*, 2016; ALVES *et al.*, 2022).

Um briquete de boa qualidade depende de vários fatores como a biomassa a ser utilizada, a qual deve-se previamente ser caracterizada, maquinário utilizado na produção e as condições de pressão e temperatura (OKOT; BILSBORROW; PHAN, 2018; BELO; ONILUDE, 2021). Estes, entre outros fatores similares, irão influenciar nas características físicas, principalmente a densidade, resistência à compressão e resistência térmica, as quais tem papel fundamental na análise do desempenho durante a queima do briquete (SONG *et al.*, 2020; KAPLO *et al.*, 2021).

A combinação de biomassas também pode elevar a qualidade do briquete onde leva-se em consideração as melhores propriedades de cada material da briquetagem, contrabalanceando os pontos fortes e fracos de cada biomassa residual (LUBWAMA; YIGA, 2017; LUBWAMA *et al.*, 2020). A mistura de biomassas também confere partes da própria árvore, por exemplo, o uso de cascas do tronco juntamente com a madeira, embora a casca possua elevado teor de cinzas (SETTE JR. *et al.*, 2018), o que inviabilizaria o seu uso, o que neste caso deve-se levar em consideração a proporção em que o material pode ser utilizado.

Neste sentido, decidiu-se aproveitar resíduos da madeira de laranjeira, mais precisamente o tronco e a casca do tronco, produzindo biocombustíveis sólidos compactados e avaliar a qualidade dos briquetes produzidos como uma alternativa adequada de aproveitamento energético deste material.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Produção dos briquetes

O tronco e a casca que o recobre foram triturados utilizando um moinho de facas Marconi[®]/Piracicaba-SP/Brasil e peneirados nas dependências da Marcenaria do DCFM/CCA/UFES. Na produção dos briquetes foram utilizadas as frações que transpassaram a peneira de 20 *mesh* (abertura de 0,84 mm) e ficaram retidas na peneira de 40 *mesh* (abertura de 0,42 mm). Duas composições foram definidas para a fabricação dos briquetes, 100T (100% serragem do tronco) e 90T10B (90% serragem do tronco + 10% casca do tronco) com teores de umidade de 10,57 e 11,44% respectivamente. Foram fixados o tempo de compactação de 5 minutos, tempo de resfriamento de 5 minutos e temperatura de compactação no equipamento de 90°C, variando a pressão a 10 e 12 Mpa e a composição do material. Foram utilizados 20 g de serragem na produção de cada briquete. Na Tabela (1), constam as combinações realizadas.

Tabela 1 - Tipo de briquete, pressão de compactação na briquetadeira, composição e material utilizado na composição.

Briquete	Pressão (MPa)	Composição	Material
100T10P	10	100T	100% serragem do tronco
100T12P	12	100T	100% serragem do tronco
90T10B10P	10	90T10B	90% serragem do tronco + 10% serragem da casca do tronco
90T10B12P	12	90T10B	90% serragem do tronco + 10% serragem da casca do tronco

Fonte: próprio autor.

Os briquetes foram produzidos utilizando a Briquetadeira de Laboratório Lippel/LB-32/Agrolândia-SC/Brasil, nas dependências do Laboratório de Energia da Biomassa no DCFM/UFES.

2.2 Estabilidade dimensional

Após a produção, os briquetes foram acondicionados em condições climáticas padronizadas a 20°C e 65% de UR como descrito em Moreschi (2014).

Permaneceram durante dez dias após a confecção. A partir da produção dos briquetes e durante o período de climatização foram realizadas medições diárias utilizando-se um Paquímetro digital/DIGIMESS/100.174BL/São Paulo-SP/Brasil com precisão de 0,01 mm e as determinação das massas dos briquetes foram realizadas numa balança analítica com precisão de 0,0001 g. No décimo dia obtiveram-se os volumes e massas dos briquetes. A Figura (1) mostra a sequência de procedimentos.

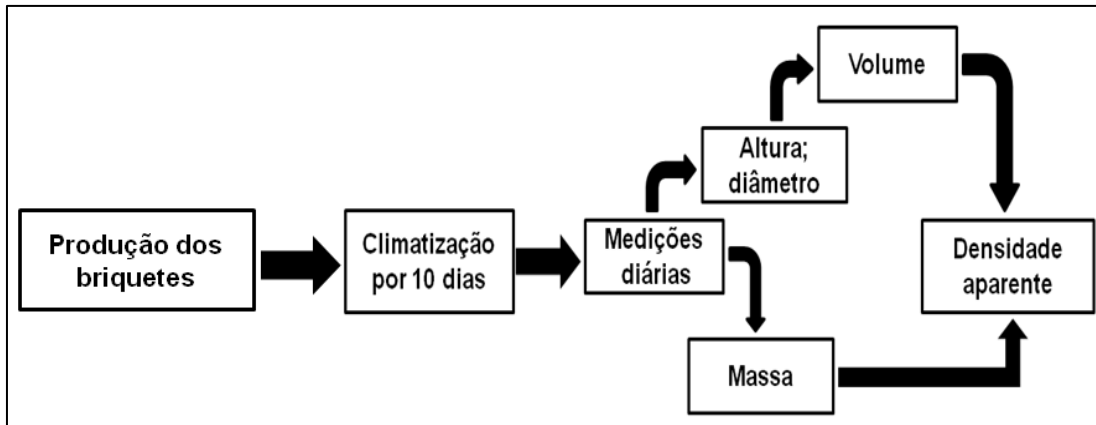


Figura 1 - Sequência de procedimentos na verificação da estabilidade dimensional dos briquetes.

Fonte: próprio autor.

O volume foi determinado considerando o briquete como um cilindro ($\pi r^2 h$). Na altura foi realizada uma média das medições realizadas em quatro posições do briquete e uma medição do diâmetro.

2.3 Umidade

O teor de umidade dos briquetes foi estimado diariamente pelas medições das massas dos mesmos, partindo da umidade dos materiais utilizados na compactação da biomassa. Essas medições foram realizadas durante o período de dez dias de armazenamento na câmara de climatização.

A umidade foi determinada como descrito em Moreira *et al.* (2016) utilizando a Equação (1), na qual U_a representa a umidade atual do briquete; m_a , a massa atual medida do briquete em gramas; B , a massa da biomassa para a compactação do briquete em gramas; U_0 , a umidade inicial da biomassa utilizada na compactação em porcentagem, sendo $B > m_a$.

$$U_a(\%) = 100 * \left(\frac{m_a - B}{B} \right) + U_0 \quad (1)$$

2.4 Densidade aparente e densidade por densitometria de raios-x

Com os dados obtidos de volume (v) e massa (m) no décimo dia de climatização, foi obtida a densidade relativa aparente (da) de todos os tipos de briquetes produzidos de acordo com a Equação (2).

$$d_a = \frac{m}{v} \quad (2)$$

O ensaio de densidade por densitometria de raios-x foi realizado com três repetições para cada tipo de briquete após o período de dez dias de climatização. O equipamento utilizado para os ensaios foi o Densitômetro de raios-x GreCom/DAX 6000/Charlotte-NC/EUA. O aparelho forneceu os valores de densidade, uma curva para cada briquete analisado e uma curva média para cada triplicata. Os ensaios foram realizados nas dependências do Laboratório de Painéis no DCFM/CCAUE/UFES.

2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A utilização da MEV se deu a fim de verificar a morfologia dos tipos de briquete. Para isso foi retirada uma pequena fatia da parte central na metade da altura de cada tipo de briquete. As imagens foram obtidas com um aumento de 40 vezes para a verificação de aspectos relacionados à compactação das composições utilizadas. O aparelho utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol/JSM-IT200/Tóquio/Japão. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura no DCFM/CCAUE/UFES.

2.6 Resistência à compressão diametral

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados de acordo com a NBR 7222 (1994) em uma Máquina de ensaio universal EMIC/DL 10000/São José dos Pinhais-PR/Brasil. No ensaio, o briquete foi colocado na posição diametral e recebeu

uma tensão até sua ruptura. O aparelho forneceu um valor de força máxima exercida no briquete em kgf.cm^{-2} . O valor obtido foi convertido para a unidade MPa de acordo com a Equação (3), na qual $T_{(\text{MPa})}$ corresponde à tensão exercida no briquete até a ruptura em MPa e $T_{(\text{kgf.cm}^{-2})}$ corresponde à tensão exercida no briquete até a ruptura em kgf.cm^{-2} . O valor obtido corresponde à resistência à compressão do briquete. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos do DCFM/CCAUE/UFES.

$$T_{\text{MPa}} = \frac{T_{\text{kgf.cm}^{-2}}}{10,1972} \quad (3)$$

2.7 Índice de combustão (ICOM)

O ICOM corresponde a um valor adimensional a partir do qual é indicada a qualidade do briquete no sentido deste, em processo de combustão, fornecer altas temperaturas, consumindo a menor massa e com menor tempo possível (BRITO; QUIRINO, 1991). O ICOM foi calculado de acordo com a Equação (3), onde A corresponde a porcentagem do tempo de teste no qual a temperatura permanece acima de 150°C ; B a porcentagem da temperatura máxima atingida no teste, em relação à temperatura de 150°C ; C a porcentagem da massa total consumida gerando temperaturas acima de 150°C , adaptado de acordo com o proposto na metodologia de Quirino e Brito (1991).

$$\text{ICOM} = \frac{A*B}{100*C} \quad (4)$$

Os ensaios foram realizados de maneira adaptada como proposto por Quirino; Brito (1991); Davies e Abolude (2013) e Okwara *et al.* (2022). Os testes consistiram em anotar a massa consumida e a temperatura atingida a cada 1 minuto durante um tempo total de 30 minutos. O experimento foi realizado em triplicata para cada tipo de briquete produzido onde cada repetição foi de aproximadamente 70 g livres de umidade. Para dar a ignição nos briquetes foram utilizados aproximadamente 18 g de álcool etílico (em gel) 80 %, o qual sua massa consumida foi descontada gradativamente durante a queima dos briquetes.

2.8 Análise dos dados

Na estabilidade dimensional, utilizou-se um esquema fatorial 4 x 10, ou seja, quatro tipos de briquetes no tempo de dez dias de aclimação com 10 repetições.

Para os ensaios de resistência à compressão foi utilizado um esquema fatorial casualizado 5 x 4, cinco repetições e quatro tipos de briquete. Os ensaios de densidade por densitometria de raios-x e índice de combustão foram realizados em triplicata para cada tipo de briquete.

O teste de *Tukey* foi utilizado para a verificação das médias e a incerteza foi verificada com 95% de probabilidade.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estabilidade dimensional

As medições se iniciaram a partir da compactação dos briquetes e durante o período de dez dias na câmara de climatização a 20°C e 65% de UR com as medições diárias realizadas foi possível determinar um perfil do volume dos briquetes no período. As Figuras (2) e (3) trazem a curvas obtidas a partir da compactação e o *boxplot* dos dados obtidos respectivamente.

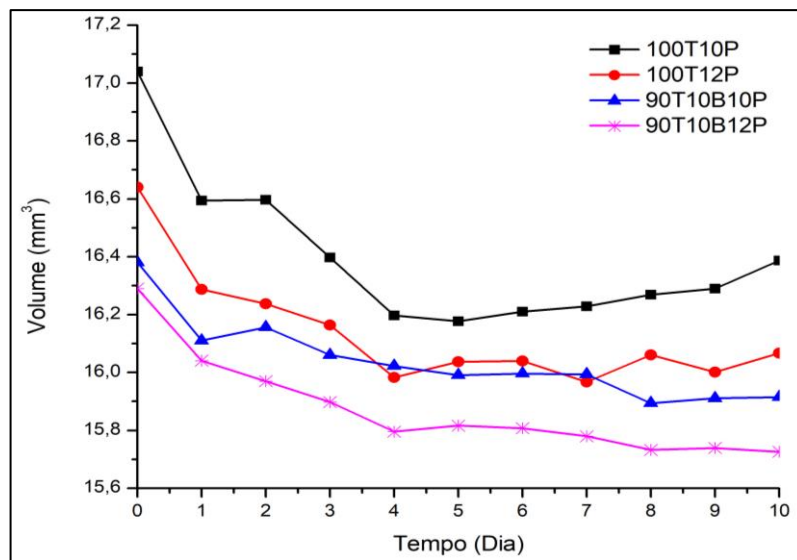


Figura 2 - Curvas referentes ao volume de cada tipo de briquete a partir da compactação da biomassa e durante dez dias de climatização.

Fonte: próprio autor.

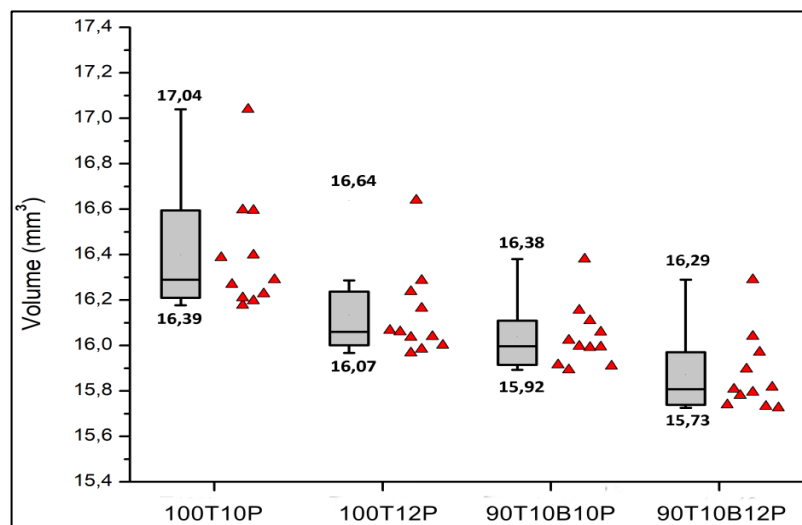


Figura 3. *Boxplot* demonstrando a distribuição dos volumes dos dias das medições para cada tipo de briquete.

Fonte: próprio autor.

As curvas na Figura (2) demonstram retração volumétrica em todos os tipos de briquete com um decréscimo acentuado até o quarto dia, o que ocorreu possivelmente devido ao equilíbrio térmico com o ambiente que os briquetes foram armazenados. Isso ficou nítido na Figura (3) onde o volume médio dos briquetes após a compactação se apresentou com uma distância acentuada dos outros pontos no *boxplot* indicando a influência que a climatização provocou no comportamento dos briquetes, causando uma retração volumétrica (SETTER *et al.*, 2021). A partir do quinto dia observa-se que se iniciou a ocorrência de uma estabilização com uma propensão ao aumento doravante ao nono dia nos briquetes produzidos com a composição 100T, já que a expansão volumétrica é uma tendência após um período de equilíbrio térmico do material e ocorre mesmo com intervalos de tempo menores que nas condições climáticas estabelecidas (YAMAJI *et al.*, 2013; FERNANDEZ *et al.*, 2017; FERNANDEZ *et al.*, 2018;). Isso ocorrerá, conforme a composição química, a hidrofobicidade e o tamanho das partículas da biomassa que irá possibilitar uma aglutinação maior ou menor entre as mesmas e demais condições estabelecidas de produção (GONÇALVES *et al.*, 2017; TOMERELI *et al.*, 2017; NAKASHIMA *et al.*, 2017; SETTER *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2021; ALVES *et al.*, 2022). Embora mesmo com um princípio de tendência à expansão, considerou-se que houve retração volumétrica em todos os briquetes, pois, dentro do período estudado, os volumes finais foram menores que os volumes iniciais. A Tabela (2) traz as porcentagens de diminuição do volume dos tipos de briquetes produzidos.

Tabela 2. Retração volumétrica (RV) dos tipos de briquetes. Valores entre parênteses correspondem ao intervalo de confiança com 95% de probabilidade. Letras iguais indicam igualdade estatística de acordo com o teste de *Tukey*.

Briquete	RV (%)
100T10P	3,83 ^(±0,65) a
100T12P	3,44 ^(±0,62) a
90T10B10P	2,84 ^(±0,56) b
90T10B12P	3,46 ^(±0,62) a

Fonte: próprio autor.

Não houve diferença estatística entre as médias de RV dos tipos de briquetes 100T10P, 100T12P e 90T10B12P. No entanto entre os briquetes produzidos com o material 90T10B ocorreu influência da pressão de compactação apontando diferença estatística entre os dois tipos de briquetes produzidos.

De acordo com a literatura, os resultados obtidos de estabilidade dimensional

contemplam como uma das qualidades desejáveis para briquetes não apresentando expansão volumétrica brusca num curto espaço de tempo (SETTER *et al.*, 2021; ALVES *et al.*, 2022). Isto contribui para uma boa resistência mecânica e queima eficiente, já que o ganho volumétrico aumenta a porosidade do briquete tornando-o mais propenso à quebra e aceleração do processo de combustão não atingindo temperaturas mais elevadas no processo (CARVALHO *et al.*, 2021; POWROSCHNIK *et al.*, 2021; ADU-POKU *et al.*, 2022).

3.2 Umidade

A umidade determinada contempla os dados iniciais das composições utilizadas na briquetagem e a partir daí utilizando as massas dos briquetes e traçando um perfil de umidade no de dez dias com climatização padronizada a 25 °C e UR de 65%. As Figuras (4) e (5) trazem a curvas indicando o andamento da umidade de cada tipo de briquete diariamente e o *boxplot* dos dados obtidos, respectivamente.

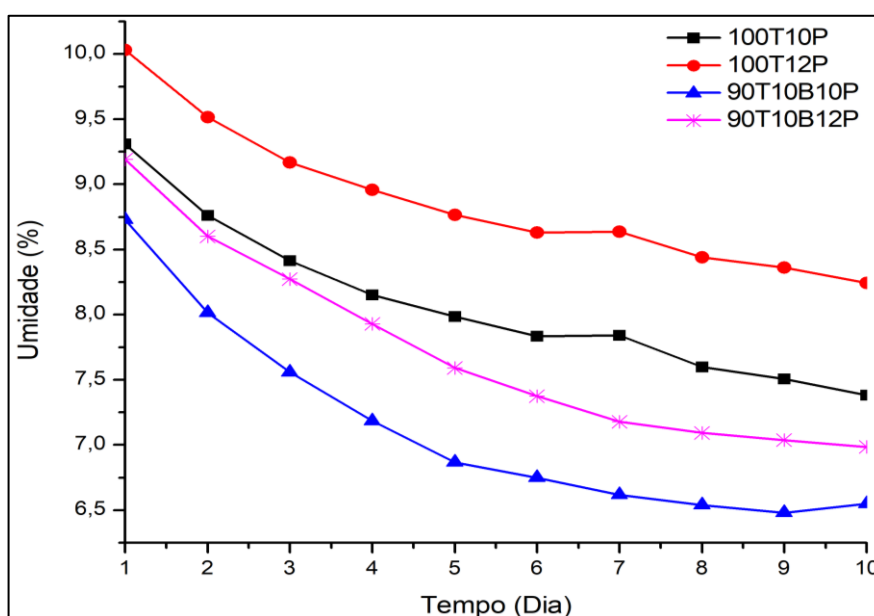


Figura 4 - Umidade média diária de cada tipo de briquete durante os dez dias de climatização.

Fonte: próprio autor.

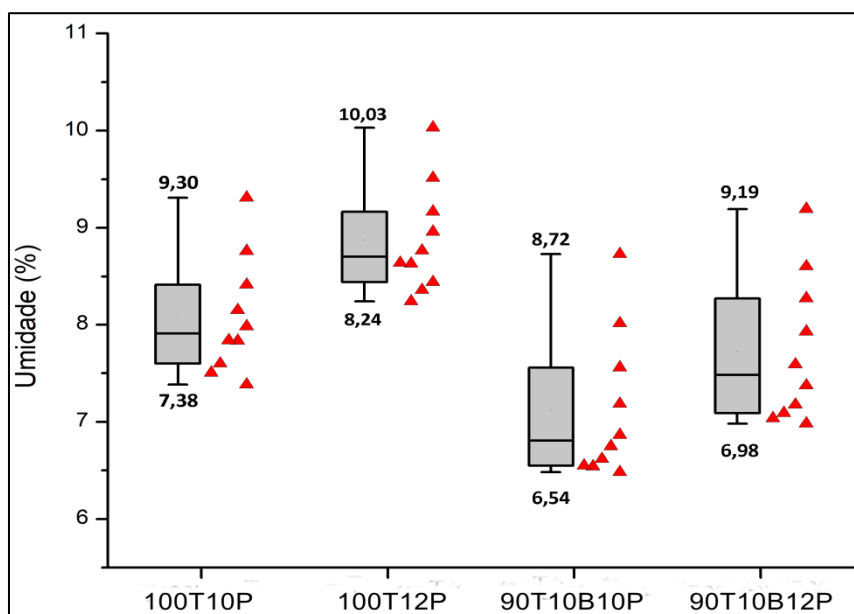


Figura 5. *Boxplot* demonstrando a distribuição das umidades dos dias de climatização para cada tipo de briquete
Fonte: próprio autor.

As curvas referentes à umidade dos briquetes (Figura 4) mostraram perfis iguais com relação aos materiais utilizados na briquetagem com exceção em 90T10B12P em que há um aumento do nono para o décimo dia. No geral, as curvas foram muito próximas para todos os tipos com apenas uma pequena diferença com relação aos briquetes produzidos com a composição 100T ocorrida no sétimo dia de climatização. Com os dados obtidos conclui-se que no período de dez dias, ocorreu diminuição da umidade em todos os tipos de briquetes produzidos sem tendência de aumento com uma leve exceção como foi supracitado. A Tabela (3) consta os valores percentuais das diferenças entre as umidades iniciais e finais dos tipos de briquetes produzidos.

Tabela 3 - Diferenças de umidade (DU) dos tipos de briquete. Os valores entre parênteses correspondem ao intervalo de confiança com probabilidade de 95%. Letras iguais em sobrescrito indicam igualdade estatística de acordo com o teste de *Tukey*.

Briquete	DU (%)
100T10P	1,92 ^{(±0,05)a}
100T12P	1,79 ^{(±0,04)a}
90T10B10P	2,18 ^{(±0,13)b}
90T10B12P	2,21 ^{(±0,07)b}

Fonte: próprio autor.

Em 100T10P e 100T12P os valores percentuais de DU foram de 1,92 e 1,79% respectivamente, valores estatisticamente iguais pelo teste de *Tukey*. O mesmo

ocorreu para os tipos de briquetes 90T10B10P e 90T10B12P que também apresentaram valores estatisticamente iguais, 2,18 e 2,21%, respectivamente. No entanto, comparando os briquetes de acordo com os materiais utilizados na produção, houve diferença estatística, demonstrando a influência dos 10% da casca do tronco. Isto evidencia que a casca do tronco contribuiu para menor absorção de umidade dos briquetes.

A literatura traz diferentes condições climáticas onde se avaliam o teor de umidade de diversas biomassas compactadas nas mais variadas combinações, tempo de compactação, uso ou não de aglutinantes, tamanho das partículas, compactação a partir de uma umidade de equilíbrio e estas condições configuram-se em uma conjuntura pouco favorável a estabelecer muitas comparações com outros estudos (HANSTED *et al.*, 2016; ARANSIOLA *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2021; ADO-POKU *et al.*, 2022; ALVES *et al.*, 2022). Entretanto, os valores de umidade da biomassa antes da compactação e os encontrados nos briquetes no presente estudo estão de acordo com o que é considerado como satisfatório com baixo ganho de umidade, o que é fundamental para melhor estabilidade dimensional, resistência mecânica, e que evita a reprodução de micro-organismos prejudiciais ao material devido a condições de armazenamento e principalmente para uma queima com melhor aproveitamento na geração de calor e menor gasto possível energético para evaporar a água contida no briquete, qualidades indispensáveis na produção de energia útil para biocombustíveis sólidos. (KPALO *et al.*, 2019; AFSAL *et al.*, 2020; MAGNANGO *et al.*, 2020; SAEED *et al.*, 2021; SCHNEID, 2021, TENU *et al.*, 2021; ALVES *et al.*, 2022; DRAGO *et al.*, 2022).

3.3 Densidade relativa aparente e densidade por densitometria de raios-x

Com relação aos valores encontrados das densidades, faz mais sentido discuti-los de forma conjunta de maneira a apresentar não somente os resultados e discuti-los, mas também tecer considerações acerca da utilização das duas ou de apenas uma das técnicas. Os valores obtidos das densidades de cada tipo de briquete estão na Tabela (4). Na Figura (6) constam as curvas de cada técnica de acordo com os valores obtidos das densidades.

Tabela 4 - Valores obtidos das densidades aparente (d_a) e de raios-x (d_{r-x}) nos tipos de briquetes (TB). Valores entre parênteses correspondem aos intervalos de confiança com 95% de probabilidade. As letras iguais em sobrescrito indicam médias que não diferem entre si de acordo com o teste de *Tukey**.

Briquete	d_a (kg.m^{-3})	d_{r-x} (kg.m^{-3})
100T10P	1187 ^{(± 4,81)a}	1181 ^{(± 16,43)a}
100T12P	1212 ^{(± 2,71)b}	1175 ^{(± 19,83)a}
90T10B10P	1209 ^{(± 2,77)a}	1179 ^{(± 18,28)a}
90T10B12P	1218 ^{(± 1,56)c}	1194 ^{(± 3,09)a}

Fonte: próprio autor.

* O teste de *Tukey* foi aplicado apenas entre médias de cada técnica utilizada.

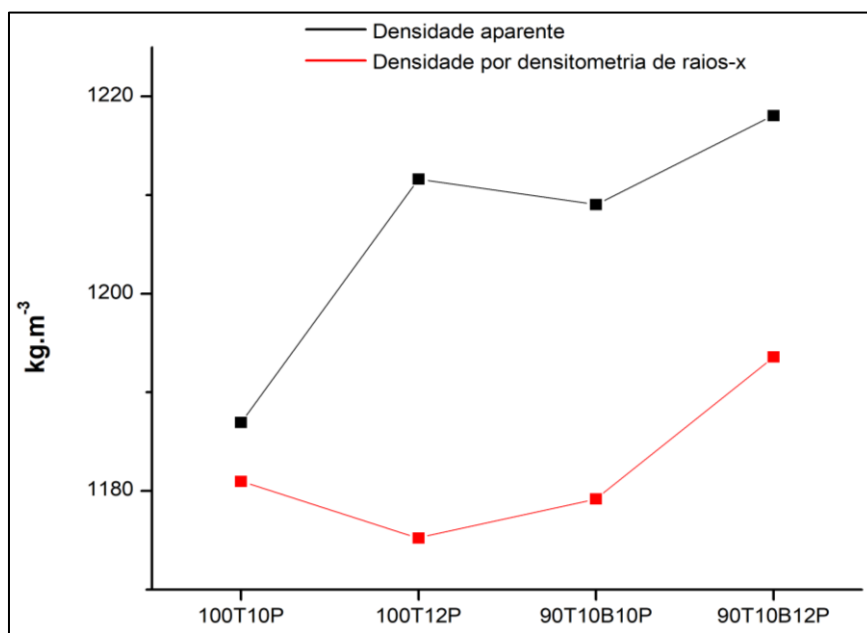


Figura 6 - Curvas referentes a cada técnica aplicada para a obtenção das densidades para cada tipo de briquete.

Fonte: próprio autor.

Como mostrado na Tabela (4) e na Figura (6), não há influência de nenhum fator nos valores da d_{r-x} , de modo que os mesmos foram estatisticamente iguais. No entanto, na d_a , os valores aumentaram com o aumento da pressão. Houve igualdade estatística apenas entre os tipos de briquetes 100T10P e 90T10B10P, ou seja, os que foram produzidos com a pressão de 10 MPa. Estes foram diferentes estatisticamente dos briquetes produzidos na pressão de 12 MPa, os quais se diferenciaram estatisticamente entre si.

Ocorreu uma discrepância entre os valores de d_a e d_{r-x} , o que provavelmente foi causado devido à retirada dos briquetes diariamente da sala de climatização para realizar as medições. Isso pode ter ocasionado uma perturbação na estrutura do material, já que os mesmos foram expostos por um período de aproximadamente 40

minutos para as medições diárias à temperatura ambiente, o que resultou em um reduzido esfarelamento dos briquetes, influenciando em algum grau na massa do material.

Com os resultados obtidos, foi possível atestar a técnica de densidade por densitometria de raios-x para briquetes como um método válido para estimar a densidade do material compactado. As Figuras (7) e (8) mostram as curvas médias obtidas da densidade por densitometria de raios-x dos tipos de briquete produzidos.

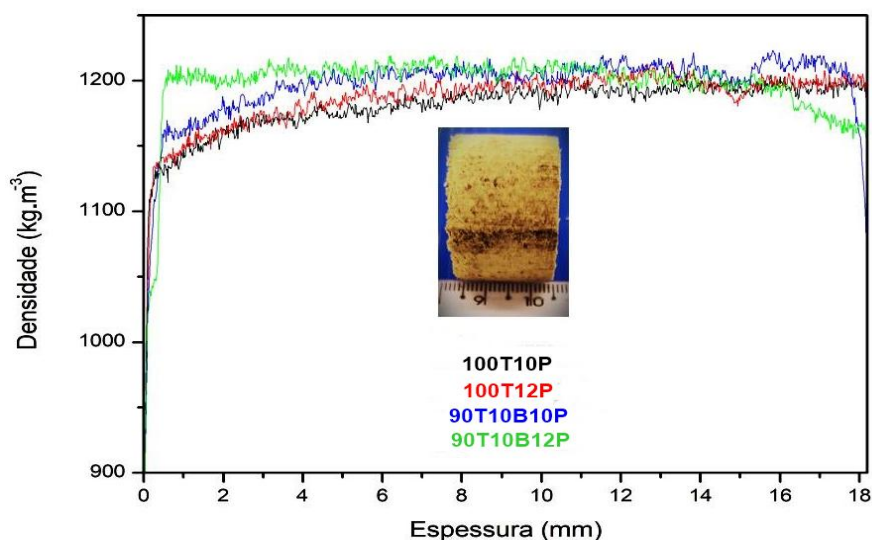


Figura 7 - Curvas médias de densitometria de raios-x dos tipos de briquetes produzidos.

Fonte: próprio autor.

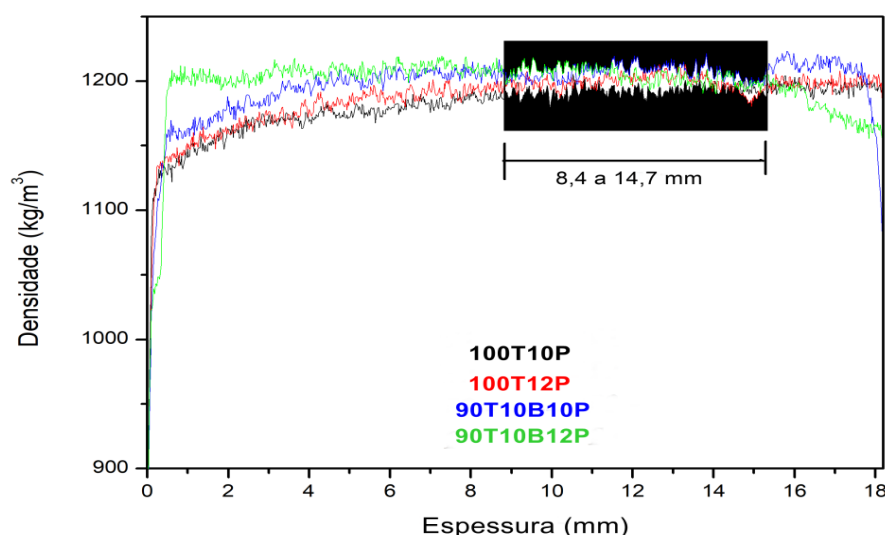


Figura 8 - Curvas médias dos tipos de briquete por densitometria de raios-x. Intervalo de maior proximidade nas densidades dos briquetes

Fonte: próprio autor.

As curvas médias dos TB não se sobrepõem, porém há uma tendência de

proximidade de acordo com a composição, tanto em 100T quanto em 90T10B na maior parte da extensão do briquete. O TB 90T10B12P é o que mais destoa e mantém uma densidade mais constante decaindo no final, ao contrário dos outros três TB's. A faixa destacada entre 8,4 e 14,7 mm é uma região onde as curvas estão mais próximas neste terço específico dos briquetes, o que provavelmente indica uma característica intrínseca ao equipamento em que foi realizada a compactação.

Os valores encontrados no presente trabalho estão semelhantes ao trabalho de Oliveira *et al.* (2017) que obtiveram densidade aparente de 1218 kg.m^{-3} utilizando como biomassa serragem de pinus, temperatura de 100°C e pressão de 14 MPa na compactação. Souza e Vale (2016) utilizaram dois tamanhos de partículas, seis biomassas diferentes, combinando duas temperaturas (130°C e 200°C) e duas pressões de compactação (aproximadamente 8 e 12 MPa) e obtiveram valores de densidade aparente entre 1088 a 1305 kg.m^{-3} , as quais a menor foi utilizando pinus e a maior foi obtida com casca de arroz. Souza *et al.* (2022) encontraram valores entre 1199 a 1219 kg.m^{-3} utilizando mogno africano e eucalipto em diversas composições. Costa Júnior *et al.* (2017), utilizando resíduos de bambu e angelim, obtiveram valores entre 1100 a 1170 kg.m^{-3} em temperaturas na faixa de $120\text{-}140^\circ\text{C}$, a qual a maior densidade aparente foi obtida em um tratamento realizado a 130°C ; temperaturas elevadas quando comparadas com a temperatura de compactação do presente trabalho. Kabaş *et al.* (2022) obtiveram valor médio máximo em torno de 1150 kg.m^{-3} utilizando resíduos de plantas de pimenta, berinjela e tomateiro em compactações com elevadas pressões que chegaram a 190 MPa. Valores mais elevados que os obtidos no presente trabalho foram encontrados por Tenu *et al.* (2021) que obtiveram densidade de 1389 kg.m^{-3} utilizando resíduos de poda de videira e Ajimotokan *et al.* (2019) que, utilizando resíduos de espiga de milho e casca de arroz em diversas granulometrias e pressões de compactação, observaram até 1860 kg.m^{-3} de densidade.

Uma elevada densidade aparente é desejável, pois briquetes nestas condições possuem tempo de queima prolongado (NUREK *et al.*, 2020) e, sendo uma propriedade proporcional à densidade energética, índices elevados de densidade aparente demonstram um alto valor agregado da biomassa utilizada na compactação (SOUZA; VALE, 2016; GADELHA *et al.*, 2021). Este nível pode ser alcançado manejando as condições da biomassa a ser compactada de maneira alcançar um teor de umidade menor, considerando o uso de aglutinantes (AJITH KUMAR; RAMESH, 2021), além de composições de biomassas em proporções

diversas que valorizem as melhores características físicas e químicas de cada uma e tamanho de partículas variados que possuem influência direta na densidade do material compactado (NUREK *et al.*, 2020; LUNGULEASA *et al.*, 2021; ZEPEDA-CEPEDA *et al.*, 2021; IBITOYE *et al.*, 2022).

3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O adensamento das partículas em virtude da pressão de 10 e 12 MPa, bem como na proporção utilizada na fabricação dos briquetes foi estimado pelas imagens obtidas na MEV (original) e tratada (Figuras 9 e 10).

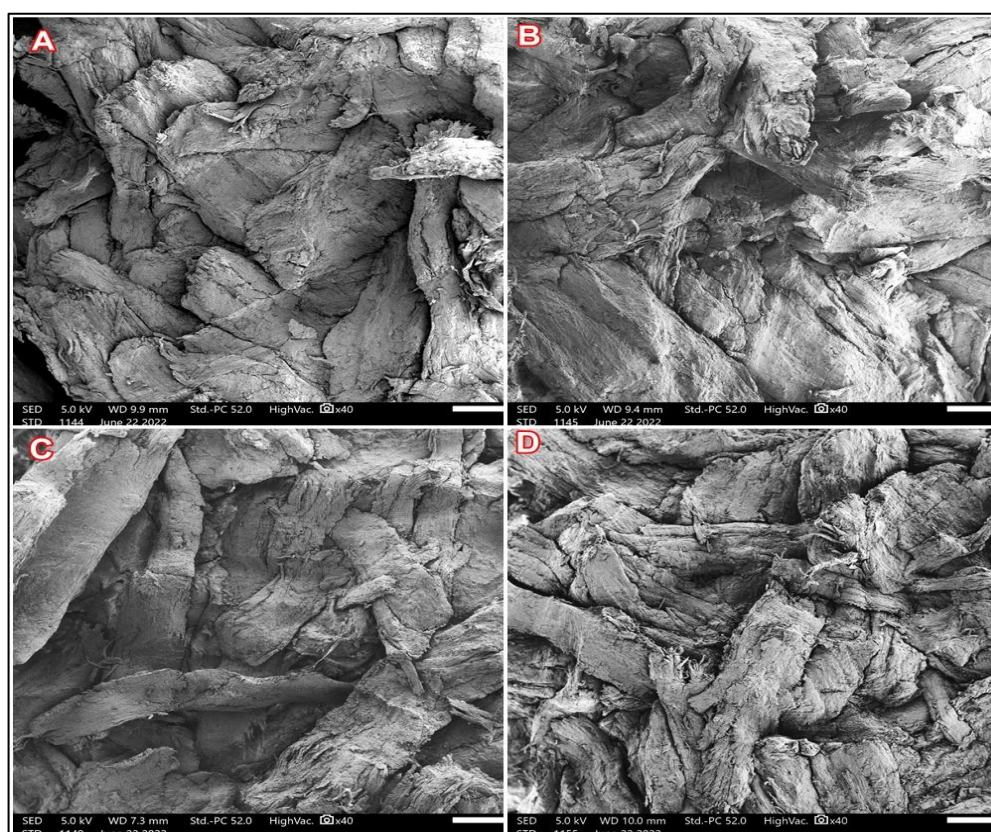


Figura 9 - Imagens originais obtidas por MEV com aumento de 40x. A) 100T10P. B) 100T12P. C) 90T10B10P. D) 90T10B12P.

Fonte: elaborada pelo autor.

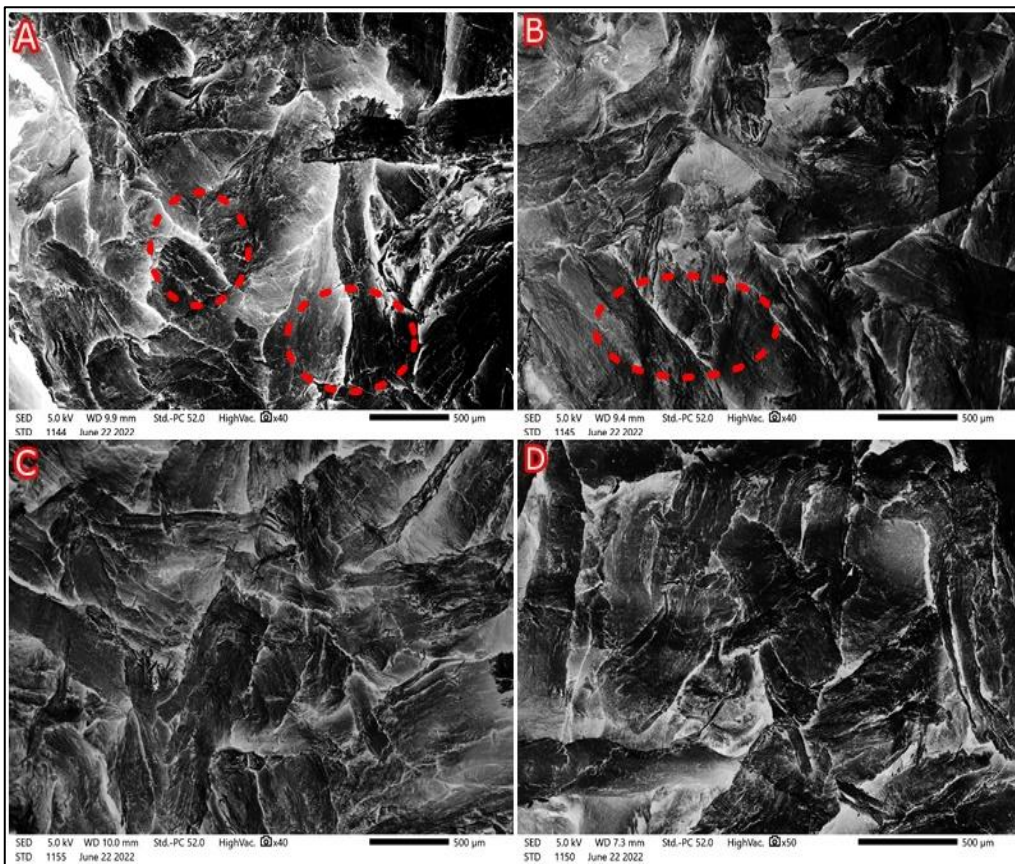


Figura 10 - Imagens obtidas por MEV tratadas com preto e branco invertido. A) 100T10P. B) 100T12P. C) 90T10B10P. D) 90T10B12P.

Fonte: próprio autor.

As imagens apresentadas na Figura 10 foram tratadas utilizando um filtro preto e branco invertido para melhorar a visualização dos espaços entre as partículas (Figura 9). Pode ser verificado (Figura 9 a e b) que em 100T10P há espaços maiores entre as partículas do que em 100T12P, uma diferença causada pela pressão de compactação que gerou maior adensamento das partículas. Nas imagens referentes a 90T10B10P e 90T10B12P (Figura 9 c e d) não foi possível verificar diferenças mais acentuadas, mas apenas uma clareza na imagem d, a qual foi causada por efeitos do próprio equipamento.

Diferenças mais explícitas no adensamento das partículas são mais visíveis em caso de compactação com temperaturas mais altas (FERREIRA *et al.*, 2020) do que as realizadas neste trabalho que foi fixada em 90°C, pois permitem que ocorra a formação de pontes sólidas devido a reações químicas e à cristalização de alguns componentes químicos da biomassa como a transição vítrea da lignina que ocorre mais precisamente em temperaturas maiores que as utilizadas neste trabalho (KALIYAN; MOREY, 2010).

3.5 Resistência à compressão diametral (RC)

Na Figura (11) estão apresentados os resultados dos ensaios de RC diametral para os tipos de briquetes e suas composições relacionadas.

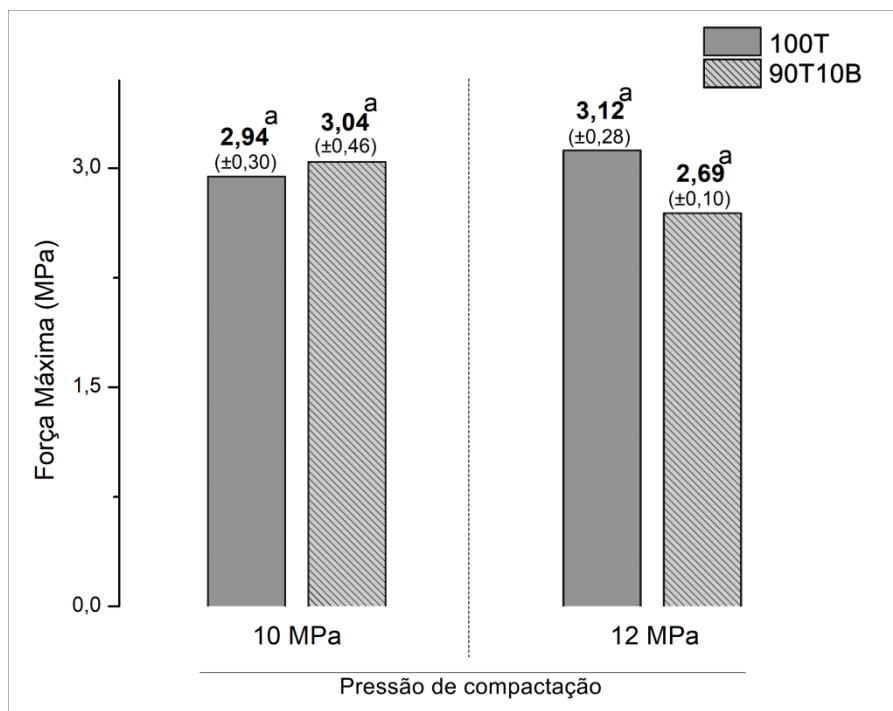


Figura 11 - Resistência à compressão dos briquetes onde a força máxima refere-se força exercida até a ruptura e P representa a pressão de compactação na briquetadeira. Valores entre parênteses correspondem às incertezas com 95% de probabilidade. As letras iguais em sobrescrito indicam médias que não diferem entre si de acordo com o teste de *Tukey*.

Fonte: próprio autor.

Os valores obtidos de RC apresentaram-se estatisticamente iguais. Isto demonstrou que não houve influência do fator pressão e do tipo de material utilizado na compactação. Entretanto, pode-se sugerir que o tipo de briquete 100T12P que apresentou o maior valor numérico de RC (3,12 MPa), a hipótese de que tenha ocorrido um maior preenchimento dos espaços vazios, resultando em maior aderência entre as partículas, fator que favorece a resistência mecânica do briquete (SANTOS *et al.*, 2019; OLIVEIRA, P.; TRUGILHO; OLIVEIRA, T., 2022). De acordo com Araque, Arzola e Gallego (2022), os espaços vazios do material compactado, são concentradores de tensão, o que favorece a ruptura do briquete.

O resultado mais elevado de resistência à compressão obtido neste trabalho está próximo do que foi alcançado em Oliveira *et al.* (2017) utilizando pinus e os no geral acompanham os trabalhos de Soares *et al.* (2018) e Oliveira, P.; Trugilho; Oliveira, T.

(2022) que utilizaram sementes de açaí, com relação ao aumento da resistência à compressão com o aumento da pressão de compactação. Valores podem diferir bastante dependendo da biomassa e utilizando a mesma biomassa, como em Brand *et al.* (2019) que utilizou quatro espécies de bambu e obteve valores de resistência à compressão entre 4,68 e 5,82 MPa e Sette Jr. *et al.* (2017), o qual trabalho com uma espécie de bambu obteve o valor máximo de 2,30 MPa. Utilizando várias composições de casca e palha de arroz, Brand *et al.* (2017) encontrou números entre 2,59 e 3,73 MPa, diferença ocasionada, segundo o autor, pela distribuição granulométrica dos materiais utilizados. Valores elevados de RC também são encontrados em trabalhos como o de Gendek *et al.* (2018) que obteve 9,69 MPa utilizando resíduos de abeto e em Kizito *et al.* (2022) obteve 31,27 MPa utilizando resíduos de lodo fecal misturado com resíduos de casca de abacaxi.

Assim como em outros parâmetros de qualidade de briquetes, vários fatores combinados influenciam na resistência mecânica como tamanho das partículas, teor de umidade, parâmetros de compactação (tempo, temperatura e pressão), tipo de biomassa e a proporção a ser utilizada de cada biomassa em caso haja o uso de blendas, com ou sem função aglutinante (GENDEK *et al.*, 2018; AJIMOTOKAN *et al.*, 2019; NIÑO; ARZOLA; ARAQUE, 2020; AJITH KUMAR; RAMESH, 2022; IBITOYE *et al.*, 2022; KIZITO *et al.*, 2022; NASBEY; YAHYA; BUDI, 2022). Dessa forma, na combinação destes fatores, uma resistência à compressão desejável para o briquete é aquela que favoreça a estabilidade do biocombustível ao ser manipulado, armazenado e transportado, evitando perdas e conseqüentemente refletindo no aproveitamento energético (HUDA *et al.*, 2020; DRAGUSANU; LUNGULEASA; SPIRCHEZ, 2022).

Portanto, no que diz respeito ao briquete de resíduo da árvore de laranjeira, novos estudos são necessários para traçar um perfil completo desta biomassa, como diferentes granulometrias, pressões de compactação, temperatura e períodos de climatização e blendas com outras biomassas residuais.

3.6 Índice de combustão (ICOM)

Com os dados coletados foi possível determinar o ICOM, a temperatura máxima média (TMM) atingida de cada tipo de briquete produzido nas condições experimentais estabelecidas, bem como permitiu que fossem traçadas curvas-

médias “temperatura x tempo” e “porcentagem em massa consumida x tempo”. Os valores estão na Tabela (5) e as Figuras (12 e 13) trazem as curvas obtidas.

Tabela 5 - Valores médios encontrados do ICOM e TMM para os tipos de briquete (TB) nas condições experimentais estabelecidas. Os valores entre parênteses correspondem ao intervalo de confiança com 95% de probabilidade. As letras iguais em sobrescrito indicam igualdade estatística de acordo com o teste de *Tukey*.

TB	ICOM	TMM (°C)
100T10P	0,41 ^{(±0,15)a}	289 ^{(±52)a}
100T12P	0,16 ^{(±0,04)bc}	385 ^{(±24)bc}
90T10B10P	0,38 ^{(±0,13)abc}	355 ^{(±10)abc}
90T10B12P	0,15 ^{(±0,01)bc}	393 ^{(±17)bc}

Fonte: próprio autor.

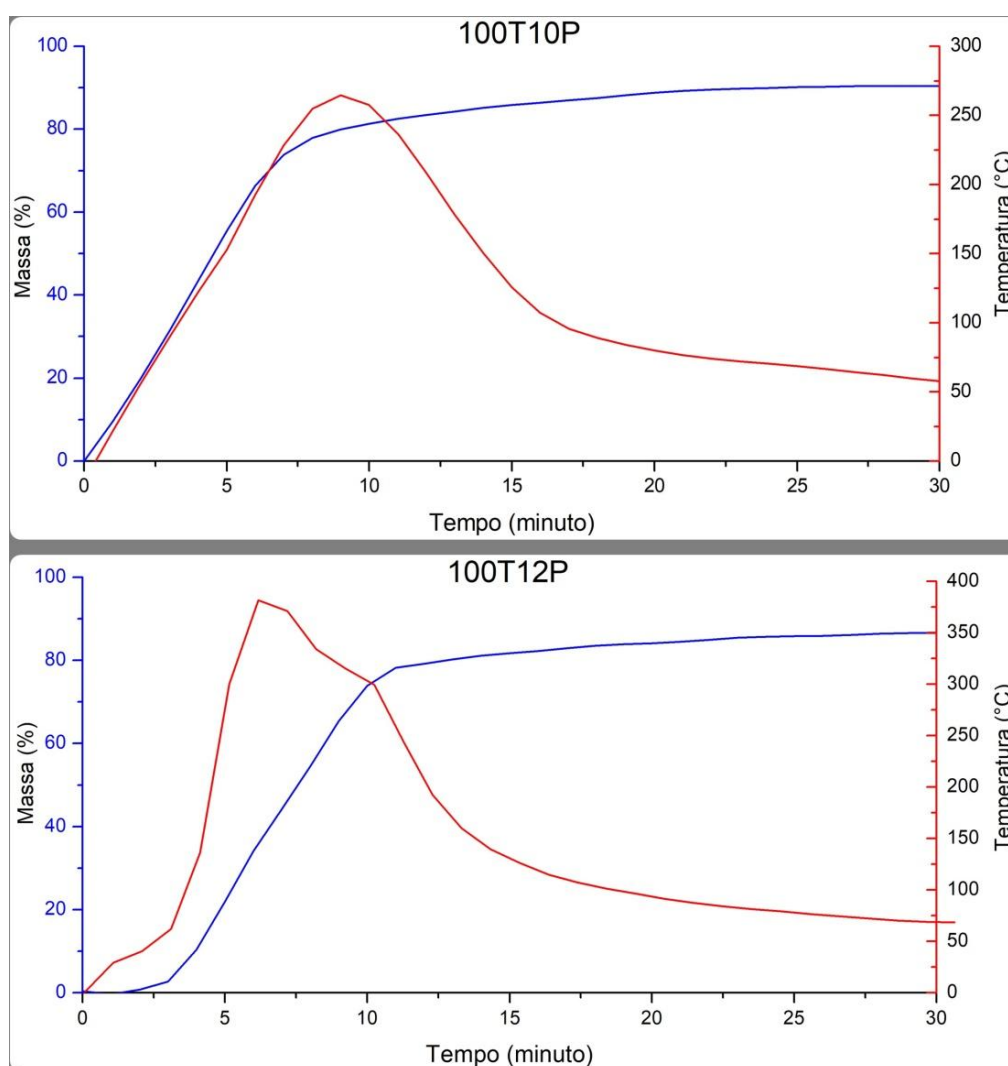


Figura 12 - Curvas médias dos tipos de briquetes. “Temperatura x tempo” e “porcentagem em massa consumida x tempo” para o material 100T.

Fonte: próprio autor.

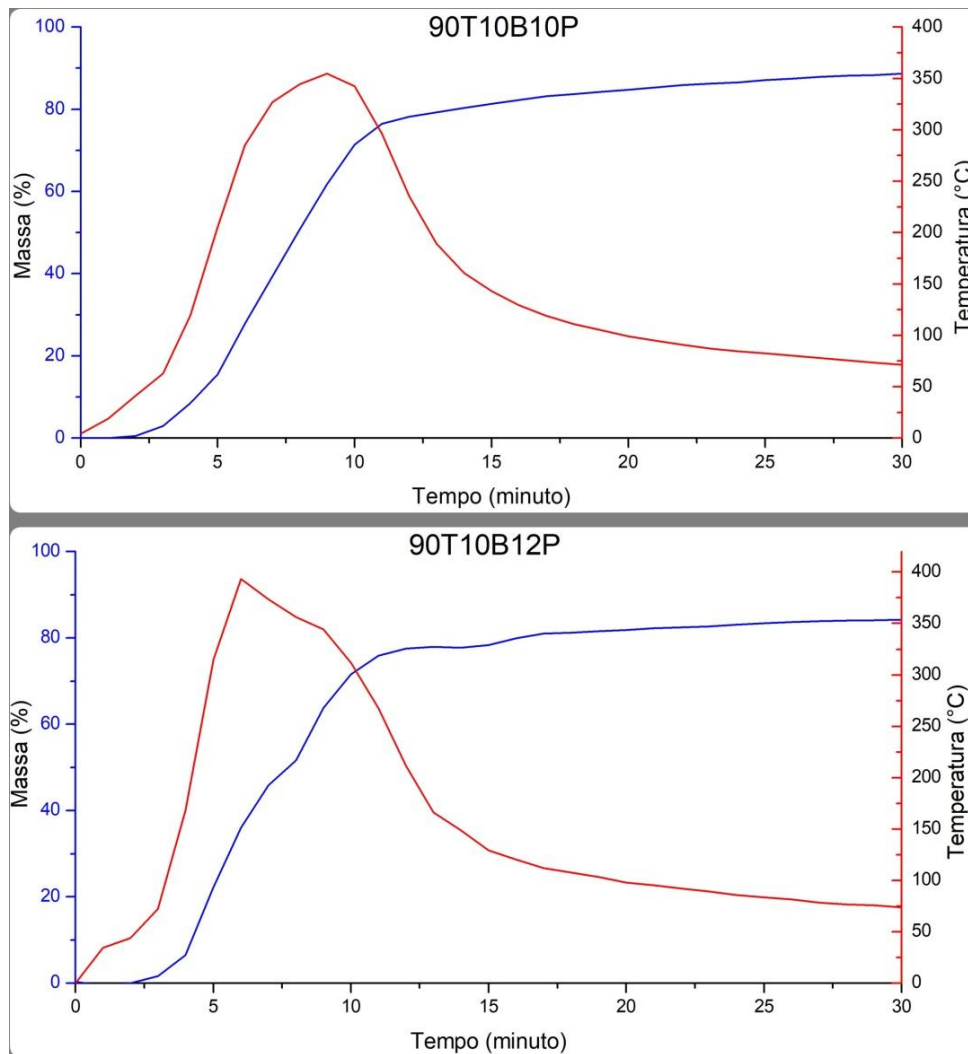


Figura 13 - Curvas médias dos tipos de briquetes. “Temperatura x tempo” e “porcentagem em massa consumida x tempo” para o material 90T10B.

Fonte: próprio autor.

Os maiores valores de ICOM foram atingidos nos TB's 100T10P e 90T10B10P, embora o segundo tenha obtido valores estatisticamente iguais aos demais briquetes. Os briquetes com maior valor de ICOM foram produzidos com a menor pressão estabelecida, o que demonstrou que o aumento da pressão de compactação não beneficiou a qualidade do briquete em termos de índice de combustão de acordo com o ensaio. Isso vem de encontro em que, ao exercer mais pressão, os briquetes teriam menos ar contido no seu interior e em consequência disto, menos porosidade resultando em menos umidade devido a maior aglutinação esperada entre as partículas (MUAZU; STEGEMANN, 2017; NUREK *et al.*, 2019; DO VALE; CHAVES, 2021; IBITOYE *et al.*, 2020). Entretanto, de acordo com Eze *et al.* (2021), a maior incidência de poros, em alguma medida, contribui para a combustão dos briquetes e para Spadim *et al.* (2020) e Kpalo e Theophilus (2022) ocorre a diminuição de oxigênio entre as partículas com elevadas pressões de

compactação, o que justamente ocorreu no presente trabalho, onde os briquetes menos compactados alcançaram os maiores índices de combustão nas condições experimentais estabelecidas.

Os maiores valores obtidos de ICOM no presente trabalho estão semelhantes aos que foram obtidos por Spadim *et al.* (2020) em três das quatro biomassas estudadas pelos autores; casca de algodão (0,43), bagaço de cana-de-açúcar (0,46) e madeira de pinus (0,49); sendo menor que o obtido para madeira de toco de eucalipto (0,55). Amorim *et al.* (2015), utilizando três biomassas, obtiveram valores de ICOM menores dos que os valores supracitados; serragem de *Pinus* sp. (0,36), serragem de violeta (0,33) e serragem de Ipê Roxo (0,40).

Com relação à TMM, da mesma forma que no ICOM, os valores obtidos apresentaram a mesma condição estatística. No entanto, quanto aos valores, o TB 100T10P apresentou a menor TMM, igualmente em 90T10B10P. Entretanto, como é mostrado na Figura (12), ao atingir a máxima temperatura, as curvas dos TB's produzidos na pressão de 10 MPa possuem uma "suavidade", o que demonstra uma manutenção das maiores temperaturas possíveis por mais tempo, o que foi determinante para que esses TB's obterem os maior valor de ICOM. Entretanto, Paula *et al.* (2011), sugerem que temperaturas mais elevadas ocorrem com valores de ICOM maiores, o que não ocorreu no presente trabalho.

4 CONCLUSÃO

Este estudo demonstrou que os briquetes produzidos com resíduos da árvore da laranjeira (*Citrus sinensis*) apresentaram qualidades desejáveis para o aproveitamento energético nas condições de compactação propostas, sem a necessidade de aglutinantes, elevadas temperaturas e pressões. Os biocombustíveis sólidos produzidos apresentaram pouco esfarelamento, baixo ganho de umidade, bom adensamento das partículas, adequada resistência mecânica e combustibilidade dentro dos níveis desejáveis descritos em diversos estudos. Assim como em todas as pesquisas, muitas respostas precisariam ser respondidas e novos estudos devem ser realizados de maneira a propor a combinação dos vários fatores que influenciam nas propriedades dos briquetes, como outros tamanhos de partículas, pressões e temperaturas de compactação, além de outras metodologias quanto ao estudo da combustão e os gases liberados no processo de queima.

REFERÊNCIAS

ADU-POKU, K.A. *et al.* Characterization of fuel and mechanical properties of charred agricultural wastes: Experimental and statistical studies. **Energy Reports**, v. 8, p. 4319-4331, 2022.

AFSAL, A. *et al.* Experimental investigations on combustion characteristics of fuel briquettes made from vegetable market waste and saw dust. **Materials Today: Proceedings**, v. 33, parte 7, p. 3826-3831. 2020.

AJIMOTOKAN, H.A. *et al.* Physico-mechanical Properties of Composite Briquettes from Corncob and Rice Husk. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 4, n. 3, p. 159–165, 2019.

AJITH KUMAR, T.T.; RAMESH, S.T. Sustainable production of cashew nutshell briquettes: experimental assessment and optimization of factors affecting the physical and fuel characteristics. **Biomass Conversion and Biorefinery**, jan., 2022.

ALVES, M.B.F. *et al.* Produção e caracterização de biocombustível sólido a partir de resíduos orgânicos sem tratamento térmico. **Brazilian Journal of Development**, v. 8 n. 2, p. 8925-8945, fev., 2022.

AMORIM, F.S. *et al.* Produção de briquetes a partir de espécies florestais. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 4, p. 34-41, 2015.

ARANSIOLA, E.F. *et al.* Effect of binder type, binder concentration and compacting pressure on some physical properties of carbonized corncob briquette. **Energy Reports**, v. 5, p. 909-918, 2019.

ARAQUE, O.; ARZOLA, N.; GALLEGU, L. Mechanical Behavior of Briquettes Made from a Mixture of Sawdust and Rice Husks for Commercialization. **Resources**, v. 11, ed. 3, 2022.

BALASUBRAMANI, P. *et al.* Biomass briquette manufacturing system model for environment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 686, n. 25, p. 859-865, 2016.

BELO, R.S.; ONILUDE, M.A. Effects of critical extrusion factors on quality of high-density briquettes produced from sawdust admixture. **Materials Today: Proceedings**, v. 38, p. 949-957, 2021.

BOT, B.V. *et al.* Energetic and economic analysis of biomass briquettes production from agricultural residues. **Applied Energy**, v. 321, set., 2022.

BRAND, M.A. *et al.* Potential of bamboo species for the production of briquettes. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 49, 2019.

BRAND, M.A. *et al.* Production of briquettes as a tool to optimize the use of waste from rice cultivation and industrial processing. **Renewable Energy**, v. 111, p. 116-123, out., 2017.

COSTA JUNIOR, D.S. *et al.* Caracterização Física de Briquetes produzidos a partir de resíduos de Bambu (*Bambusa vulgaris*) e serragem de Angelim Vermelho (*Dinizia excelsa* Ducke). In: **Congresso Internacional de Ciências Agrárias**, 2, Natal-RN, 2017. Anais.

DAVIES, R.M.; ABOLUDE, D.S. Ignition and Burning Rate of Water Hyacinth Briquettes. **Journal of Scientific Research & Reports**, v. 2, n. 1, p. 111-120, 2013.

VALE, A.T.; CHAVES, B.A. Bambu como combustível sólido. In: ZUFFO, A.M.; AGUILERA, J.G. **Pesquisas Agrárias e Ambientais**, v. 7. (*E-book*). Belo Horizonte-MG: Pantanal editora, 2021, p. 7-17.

DRAGO, A.A. *et al.* Briquettes produced from the mixture of agro-industrial residues composed of eucalyptus sawdust with turnip or corn cob cake. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 45. 2022.

DRAGUSANU, V.; LUNGULEASA, A.; SPIRCHEZ, C. Evaluation of the Physical, Mechanical, and Calorific Properties of Briquettes with or without a Hollow Made of Wheat (*Triticum aestivum* L.) Straw Waste. **Applied Sciences**, v. 12, n. 23, 2022.

EZE, N.O. *et al.* Fabrication, characterization, mechanical and combustion properties of bio-briquettes derived from agro-wastes of bush mangonut shell and sugarcane bagasse. **Asian Journal of Energy Transformation and Conservation**, v. 5, n. 1, p. 8-18, 2021.

FERNANDEZ, B.O. *et al.* Características Mecânicas e Energéticas de Briquetes Produzidos a partir de Diferentes Tipos de Biomassa. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 29-38, 2017.

FERNANDEZ, B.O. *et al.* Qualidade de Briquetes de Cana-de-Açúcar Produzidos com Aglutinante Amido de Milho. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 1, p. 142-154, janeiro, 2018.

FERREIRA, V.R.S. *et al.* Produção e avaliação de briquetes de *Schizolobium parahyba* var. *amazonicum* (Huber ex Ducke) Barneby. **Scientia Forestalis**, v. 48, n. 128, 2020.

FERRONATO, N. *et al.* Biomass and cardboard waste-based briquettes for heating and cooking: Thermal efficiency and emissions analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 375, nov., 2022.

GADELHA, A.M.T. *et al.* Biomassas com potencial energético para briquetagem: Comparativo na densidade. *In: Congresso técnico-científico da Engenharia e da Agronomia (on line)*, 7, 2021. Anais.

GANESAN, S.; VEDAGIRI, P. "Production of sustainable biomass briquettes from de-oiled cashewnut Shell". **Materials Today: Proceedings**, v. 68, n. 6, p. 2484-2492, 2022.

HANSTED, A.L.S. *et al.* Comparative analyses of fast growing species in different moisture content for high quality solid fuel production. **Fuel**, v. 184, p. 180-184, 2016.

HUDA, S. *et al.* The Effect of Compacting Pressure On Physical And Thermal Properties of Cocoa Pod Briquette. **International Journal of Mechanical Engineering**, v. 7, n. 12, p. 7-10, 2020.

IBITOYE, S.E. *et al.* Combustion, Physical, and Mechanical Characterization of Composites Fuel Briquettes from Carbonized Banana Stalk and Corncob. **International Journal of Renewable Energy Development**, v. 11, n. 2, p. 435-447, 2022.

KABAŞ, O. *et al.* Quality Assessment of Biofuel Briquettes Obtained from Greenhouse Waste Using a Mobile Prototype Briquetting Machine with PTO Drive. **Energies**, v. 15, n. 22, 2022.

KALIYAN, N.; MOREY, R.V. Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass. **Bioresource Technology**, v. 201, p. 1082-1090, 2010.

KIZITO, S. *et al.* Biofuel characteristics of non-charred briquettes from dried fecal sludge blended with food market waste: Suggesting a waste-to-biofuel enterprise as a win-win strategy to solve energy and sanitation problems in slums settlements. **Waste Management**, v. 140, p. 173-182, 2022.

KPALO, S.Y. *et al.* Evaluation of hybrid briquettes from corncob and oil palm trunk bark in a domestic cooking application for rural communities in Nigeria. **Journal of Cleaner Production**. Vol. 284, fevereiro, 2021.

KPALO, S.Y.; THEOPHILUS, M. Effect of Compression Pressure on the Strength and Fuel Properties of Maize Cob Briquettes. **International Journal of Renewable Energy and its Commercialization**, v. 8, n. 1, 2022.

LUBWAMA, M.; YIGA, V.A. Development of groundnut shells and bagasse briquettes as sustainable fuel sources for domestic cooking applications in Uganda. **Renewable Energy**, v. 111, p. 532-542, 2017.

LUBWAMA, M. *et al.* Physical and combustion properties of agricultural residue bio-char bio-composite briquettes as sustainable domestic energy sources. **Renewable Energy**, v. 148, p. 1002-1016, 2020.

LUNGULEASA, A. *et al.* Selected properties of briquettes made from blends of bamboo and beech biomass. **Turkish Journal of Agriculture and Forestry**, v. 45, n. 4, p. 389-401, 2021.

MAGNAGO, R.F. *et al.* Briquettes of citrus peel and rice husk. **Journal of Cleaner Production**, v. 276, 2020.

NAKASHIMA, G.T. *et al.* Briquetes produzidos a partir do aproveitamento de resíduos provenientes do aterro de resíduos inertes da cidade de Sorocaba. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 7, n. 2, p. 231-243, 2018.

NASBEY, H.; YAHYA, L.A.; BUDI, A.S. Optimization of the Mechanical Properties of Coconut Shell Briquettes with a Tapioca Flour Adhesive. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 2377, 2022.

NIÑO, A.; ARZOLA, N.; ARAQUE, O. Experimental Study on the Mechanical Properties of Biomass Briquettes from a Mixture of Rice Husk and Pine Sawdust. **Energies**, v. 13, n. 5, 2020.

NUREK, T. *et al.* The effect of temperature and moisture on the chosen parameters of briquettes made of shredded logging residues. **Biomass and Bioenergy**, v. 130, setembro, 2019.

NUREK, T. *et al.* The Impact of Fractional Composition on the Mechanical Properties of Agglomerated Logging Residues. **Sustainability**, v. 12, n. 15, 2020.

OBI, O.F. Evaluation of the effect of palm oil mill sludge on the properties of sawdust briquette. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 1749-1758, 2015.

OKOT, D.K.; BILSBORROW, P.E.; PHAN, A.N. Effects of operating parameters on maize COB briquette quality. **Biomass and Bioenergy**, v. 112, p. 61-72, 2018.
OLIVEIRA, L.H. *et al.* Aproveitamento de resíduos madeireiros de Pinus sp. com diferentes granulometrias para a produção de briquetes. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 40, n. 30, p. 683-691, 2017.

OLIVEIRA, P.R.S.; TRUGILHO, P.F.; OLIVEIRA, T.J.P. Briquettes of acai seeds: characterization of the biomass and influence of the parameters of production temperature and pressure in the physical-mechanical and energy quality. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 6, p. 8549-8558, 2022.

MOREIRA, B.R.A. *et al.* Avaliação das propriedades físicas do briquete de biomassa, destinado ao cultivo de cogumelos comestíveis e medicinais. *In: Encontro Internacional de Ciências Agrárias e Tecnológicas. Crise: tecnologias para a superação de desafios no setor agrário*, 1, 2016, Dracena-SP. Anais. p. 220-229.

MUAZU, R.I.; STEGEMANN, J.A. Biosolids and microalgae as alternative binders for biomass fuel briquetting. **Fuel**, v. 194, n. 15, p. 339-347, 2017.

OKWARA, W.; NYAANGA, D.; KABOK, P.; NYAANGA, J. Effect of Process Techniques on Three Feedstocks Mix on Briquette Performance Properties. **Journal of Energy, Environmental & Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 1-8, 2022.

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

POWROSCHNIK, D.Z. *et al.* Physical, Chemical and Mechanical Properties of Two-Age *Bambusa tuldoidea* Briquettes. **Environmental sciences proceedings**, v. 3, n. 1, 2021.

QUIRINO, W. F.; BRITO, J. O. Características e índice de combustão de briquetes de carvão vegetal. Brasília,DF: **LPF**, 1991. (Série Técnica).

SAEED, A.A.H. *et al.* Moisture Content Impact on Properties of Briquette Produced from Rice Husk Waste. **Sustainability**, v. 13, n. 6, 2021.

SANTOS, R.C. *et al.* Efeito da variabilidade de resíduos madeireiros na produção e qualidade de briquetes. **Advances in Forestry Science**, v.6, n.1, p.529-534, 2019.

SETTE JÚNIOR, C. R. *et al.* Characterization of biomass, charcoal, and briquette of *Phyllostachys aurea* Carr. Ex A. & C. **Scientia Forestalis**, v. 45, n. 116, p. 619-628, 2017.

SETTE JR, C.R. *et al.* Energy enhancement of the eucalyptus bark by briquette production. **Industrial Crops and Products**, v. 122, p. 209-213, 2018.

SETTER, C. *et al.* Influence of particle size on the physico-mechanical and energy properties of briquettes produced with coffee husks. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 8215-8223, 2021.

SOARES, J.L.L. *et al.* Efeitos da resistência do açai como combustível sólido, mediante o processo de briquetagem. *In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica*, 10, 2018, Salvador-BA. Anais.

SONG, X. *et al.* Investigation on the properties of the bio-briquette fuel prepared from hydrothermal pretreated cotton stalk and wood sawdust. **Renewable Energy**, v. 151, p. 184-191, maio, 2020.

SOUZA, C.O. *et al.* Qualidade dos resíduos madeireiros de mogno-africano e eucalipto para briquetagem. **Ciência Florestal**, Santa Maria-RS, v. 32, n. 2, p. 637-652, 2022.

SOUZA, F.; DO VALE, A.T. Densidade energética de briquetes de biomassa lignocelulósica e sua relação com os parâmetros de briquetagem. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 6, n. 88, p. 405-413, 2016.

SPADIM, E.R. *et al.* Determinação do índice de combustão e da taxa de queima de briquetes de resíduos lignocelulósicos por meio de um aplicativo de computador com coleta de dados automatizada. **Energia na Agricultura**, v. 35, n. 4, p. 531-548, 2020.

SILVA, L.F. *et al.* Produção de briquetes a partir de resíduo úmido de cervejaria. *In: Congresso Brasileiro de Energia Solar*, 8, 2020, Fortaleza-CE.

TEJEN, I. *et al.* Valorization of Vine Tendrils Resulted from Pruning as Densified Solid Biomass Fuel (Briquettes). **Processes**, v. 9, n. 8, 2021.

TOMERELI, J.O.P. *et al.* Caracterização Química e Energética de Epicarpo Residual do Pinhão Manso (*Jatropha curcas* L.) e Briquete Produzido. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, p. 942-952, 2017.

VALE, A.T.; CHAVES, B.A. Bambu como combustível sólido. *In*: ZUFFO, A.M.; AGUILERA, J.G. **Pesquisas Agrárias e Ambientais**, v. 7, Belo Horizonte-MG: Pantanal editora, 2021, p. 7-17. (*E-book*).

YAMAJI, F.M. *et al.* Análise do comportamento higroscópico de briquetes. **Revista Energia na Agricultura**, v. 28, n. 21, p. 11-15, 2013.

YANG, I. *et al.* Densification of torrefied *Pinus radiata* sawdust as a solid biofuel: Effect of key variables on the durability and hydrophobicity of briquettes. **Fuel Processing Technology**, v. 214, 2021.

ZEPEDA-CEPEDA, C.O. *et al.* Effect of Sawdust Particle Size on Physical, Mechanical, and Energetic Properties of *Pinus durangensis* Briquettes. **Applied Sciences**, v. 11, n. 9, 2021.

CONCLUSÃO GERAL

Os resultados obtidos neste estudo para a caracterização química e energética da madeira da laranjeira demonstraram que as quantidades dos principais componentes químicos, o baixo teor de cinzas e umidade, são próximas dos teores correspondentes ao eucalipto que é a principal biomassa utilizada para fins energéticos, logo, é viável a utilização desta biomassa para fins energéticos, sendo que a compactação é a forma mais indicada para o melhor aproveitamento do resíduo.

Na compactação, o resíduo estudado apresentou bom rendimento nas condições propostas. Os briquetes apresentaram elevada densidade energética, boa resistência à compressão, lento ganho de umidade e elevadas temperaturas atingidas em testes de combustão em todos os tipos produzidos, além de pouco esfarelamento gerando baixa perda mássica.

Novos parâmetros de produção de briquetes como outras pressões de compactação e temperaturas, tamanho das partículas, condições de armazenamento e climatização; estudos quanto às características de combustão específicas para uso prático em fornos domésticos, emissão de gases tóxicos, utilização de outras partes da árvore como galhos, raízes e resíduos do fruto e estudos quanto ao aspecto econômico que permeia o processo, já que é necessário o uso de maquinários e dessa forma gasto energético para produzir algo que gera energia; todos esses elementos devem ser analisados.

APÊNDICE B – Ficha utilizada nos ensaios de ICOM

Ensaio de Combustibilidade em briquetes

Tipo de briquete/repetição:			Tipo de briquete/repetição:		
Massa inicial dos briquetes:			Massa inicial dos briquetes:		
Massa de álcool etílico:			Massa de álcool etílico:		
Tempo (minuto)	Temperatura (°C)	Massa dos briquetes (g)	Tempo (minuto)	Temperatura (°C)	Massa dos briquetes (g)
1			1		
2			2		
3			3		
4			4		
5			5		
6			6		
7			7		
8			8		
9			9		
10			10		
11			11		
12			12		
13			13		
14			14		
15			15		
16			16		
17			17		
18			18		
19			19		
20			20		
21			21		
22			22		
23			23		
24			24		
25			25		
26			26		
27			27		
28			28		
29			29		
30			30		

APÊNDICE C - Determinação de alfa-celulose e hemiceluloses

Os experimentos tiveram início com a determinação da holocelulose e prosseguiram com as análises de alfa-celulose e hemiceluloses.

Para a determinação de celulose (alfa-celulose) pesou-se o cadinho de *Gooch* como porosidade grau 1, capacidade de 50 mL previamente seco em estufa durante 4 horas (MC). Utilizou-se 0,5 g da massa de holocelulose obtida do procedimento anterior (MH). Transferiu-se a amostra para um almofariz e colocou-se 8 mL de solução de Hidróxido de Sódio 17,5%, deixando agir em repouso por 2 minutos e por mais 8 minutos utilizando o pistilo para macerar. Transferiu-se o conteúdo do almofariz para o cadinho, lavando com água destilada em abundância, tendo o auxílio de uma bomba de vácuo até não apresentar mais basicidade, o que foi conferido utilizando uma solução alcoólica de fenolftaleína 1%. Após esta última etapa, os cadinhos foram colocados na estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 18 horas.

O teor de alfa-celulose (TA) foi calculado de acordo com a Equação (1) e o corrigido (TA_C) utilizando a Equação (2). Através dos cálculos anteriores, foi possível obter o teor de hemiceluloses (The) pela Equação (3). Os dados obtidos estão na Tabela (1).

$$\text{TA}(\%) = \frac{\text{MF}-\text{MC}}{\text{MH}} \quad (1)$$

$$\text{TA}_C(\%) = \frac{\text{TH}_C \cdot \text{TA}}{100} \quad (2)$$

$$\text{The}(\%) = \text{TH}_C - \text{TA}_C \quad (3)$$

Tabela 1 - Resultados obtidos para alfa-celulose e hemiceluloses. O sobrescrito entre parênteses corresponde ao intervalo de confiança com 95% de probabilidade. Letras iguais indicam igualdade estatística de acordo com o teste de *Tukey*.

Composição	TA_C (%)	The (%)
100T	38,1 ^{(±0,37)a}	34,0 ^{(±0,22)a}
90T10B	37,7 ^{(±0,59)a}	33,0 ^{(±0,43)a}
100B	28,8 ^{(±1,89)b}	27,6 ^{(±1,89)b}

Fonte: próprio autor.

APÊNDICE D – Imagens da briquetadeira e briquetes produzidos

