

#### **TEDDY DIOGO RIOS TERRA**

## VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DA MOINHA DE CARVÃO VEGETAL PELA ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT PARA A PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS COMPACTADOS

#### TEDDY DIOGO RIOS TERRA

# VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DA MOINHA DE CARVÃO VEGETAL PELA ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT PARA A PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS COMPACTADOS

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte Das exigências do Programa de Pósgraduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr<sup>a</sup>. Maria Lúcia Bianchi Orientadora

## Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Terra, Teddy Diogo Rios.

Valorização energética da moinha de carvão vegetal pela adição de lignina Kraft para a produção de combustíveis sólidos compactados. / Teddy Diogo Rios Terra. - 2023.

48 p.: il.

Orientador(a): Maria Lúcia Bianchi.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2023. Bibliografía.

1. Resíduo lignocelulósico. 2. Energia renovável. 3. Briquetes. I. Bianchi, Maria Lúcia. II. Título.

#### TEDDY DIOGO RIOS TERRA

## VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DA MOINHA DE CARVÃO VEGETAL PELA ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT PARA A PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS COMPACTADOS

## ENERGY VALORIZATION OF CHARCOAL GRIND BY ADDING KRAFT LIGNIN FOR THE PRODUCTION OF COMPACTED SOLID FUELS

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte Das exigências do Programa de Pósgraduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 01 de agosto de 2023.

Dr. Ananias Francisco Dias Júnior UFES
Dr. Edy Eime Pereira Baraúna UFMG
Dr. Matheus Felipe Freire Pego UFMG
Renato da Silva Vieira UFSJ

Prof. Dr<sup>a</sup>. Maria Lúcia Bianchi Orientadora

#### DEDICATÓRIA E AGRADECIMENTO

Primeiramente a Deus, por toda graça, proteção e pelo dom da vida, pois em meio a tantas dificuldades, não perdemos o ânimo.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Ciência e tecnologia da madeira, pela oportunidade concedida para realização do mestrado.

À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

Aos professores do Departamento de Ciência e Tecnologia da Madeira da UFLA, pelos ensinamentos transmitidos e harmoniosa convivência.

À professora Dra. Maria Lúcia Bianchi pela orientação, paciência, amizade, dedicação e seus ensinamentos que foram de grande relevância para a realização deste trabalho e meu crescimento profissional.

Aos Doutores: Renato da Silva Vieira, Ananias Francisco Dias Júnior, Augustus Caeser Franke Portella, Edy Eime Pereira Baraúna, pela amizade, companheirismo e ensinamentos, que foram de grande valia para a realização deste trabalho.

Aos amigos graduandos da CTM, pela amizade, companheirismo e preciosa ajuda na condução dos experimentos

Aos meus pais Maciel e Rita por serem meu alicerce e apoio sempre que duvidei de mim mesmo.

Aos meus irmãos pela amizade, companheirismo e mais uma infinidade de bons atributos que não caberia escrever aqui.

À minha esposa Maria Celes, por ser uma companheira incrível e admirável e por me apoiar e acompanhar nessa árdua caminhada.

À minha filha Sofia, por ser esse ser iluminado que abunda minha vida de felicidade, alegria e luz.

À UFES pela parceria e ao professor Ananias Francisco Dias Júnior e a todos do laboratório de energia da biomassa pela ajuda, colaboração e pela calorosa recepção.

À UFLA por nos proporcionar toda infraestrutura física e intelectual para nossa formação como profissionais e pessoas.

Enfim, quero agradecer a todas as pessoas com quem dividi bons momentos, especialmente meus colegas da pós-graduação, pelos conhecimentos compartilhados e fins de semana que estudamos juntos.

O salgueiro que se curva à tempestade frequentemente escapa melhor que o carvalho que resiste a ela; e assim em grandes calamidades, algumas vezes acontece de espíritos frívolos e levianos recuperarem sua elasticidade e presença de espírito mais rapidamente do que aqueles com caráter mais nobre.

Albert Schweitzer

#### **RESUMO**

O reaproveitamento de resíduos e subprodutos da atividade industrial é uma necessidade real para a sustentabilidade das atividades do segmento, assim, esse trabalho teve por objetivo avaliar a qualidade dos briquetes produzidos à partir do reaproveitamento de finos de carvão vegetal e lignina do processo Kraft, sob diferentes formulações. Foi determinada a química imediata, a densidade aparente, o poder calorífico superior e a resistência à compressão dos briquetes. Com base nos resultados obtidos, constatamos um comportamento inversamente proporcional entre o carbono fixo e os materiais voláteis, onde a variação do teor de lignina Kraft nos briquetes foi o fator determinante para esse comportamento. Observou-se ainda que o teor de lignina Kraft não influenciou na resistência mecânica, na densidade aparente e no poder calorífico superior dos briquetes. De forma geral, os briquetes produzidos a partir da moinha de carvão vegetal e da lignina Kraft apresentaram características de interesse para utilização bioenergética, porém recomendam-se estudos quali-quantitativos dos gases da combustão quando o intuito for uso para cocção de alimentos.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo lignocelulósico. Energia renovável. Briquetes. Bioenergia.

**ABSTRACT** 

The reuse of waste and by-products from industrial activity is a real necessity for the

sustainability of activities in this sector. The aim of this work was to evaluate the quality of

briquettes produced from the reuse of charcoal fines and lignin from the Kraft process, in

different formulations. The immediate chemistry, bulk density, calorific value and

compressive strength of the briquettes were determined. Based on the results obtained, we

found an inversely proportional behavior between fixed carbon and volatile materials, where

the variation in Kraft lignin content in the briquettes was the determining factor for this

behavior. It was also observed that the Kraft lignin content had no influence on the

mechanical strength, bulk density or calorific value of the briquettes. In general, the briquettes

produced from charcoal grindings and Kraft lignin showed interesting characteristics for

bioenergy use, but qualitative and quantitative studies of combustion gases are recommended

when the aim is to use them for cooking food.

**KEYWORDS:** Lignocellulosic waste. Renewable energy. Briquettes. Bioenergy.

#### LISTA DE FIGURAS

Figura 4. Poder calorífico dos constituintes da madeira.	16
Figura 5. 1: Moinha de carvão vegetal, 2: Lignina Kraft, 3: Mistura pronta,	, 4:
Carboximeticelulose.	19
Figura 6. Confecção dos briquetes em prensa termohidráulica.	21
Figura 7. Briquetes produzidos.	22
Figura 8. Determinação dos materiais voláteis de acordo com a NBR8112.	23
Figura 9. Determinação do teor de cinzas de acordo com a NBR8112	23
Figura 10. Determinação da resistência mecânica dos briquetes de acordo com a no	rma
COPANT 466.	25
Figura 11. Determinação do poder calorífico superior de acordo com a norma NBR 8633	26
LISTA DE TABELAS	
Tabela 1. Composição dos briquetes	20
Tabela 2. Análise Química Imediata dos briquetes (valores expressos em %).	28
Tabela 3. Densidade aparente (kg/m³±Desvio padrão) em função do processo de secage	m e
granulometria da moinha de carvão vegetal.	29
Tabela 4. Resistência Mecânica média entre os tratamentos (Kgf/cm2±Desvio Padrão)	em
função do processo de secagem e granulometria da moinha de carvão vegetal.	31
Tabela 5. Poder calorífico superior	32

### **SUMÁRIO**

1	IN	ΓRΟΙ	DUÇÃO	. 10
2	OB	JETI	VOS	. 11
	2.1	Obj	etivo Geral	. 11
	2.2	Obj	etivos específicos	. 12
3	RE	FER	ENCIAL TEÓRICO	. 12
	3.1	O c	arvão vegetal e a humanidade	. 12
	3.2	A p	rodução do carvão vegetal no Brasil	. 14
	3.3	A ii	ndústria de papel e celulose	. 15
	3.4	Brio	quetes no reaproveitamento de subprodutos	. 17
4	MA	ATER	RIAL E MÉTODOS	. 18
	4.1	Ma	terial utilizado	. 18
	4.1	.1	Confecção dos briquetes	. 19
	4.1	.2	Secagem	. 22
	4.1	.3	Análise química imediata	. 22
	4.1	.4	Determinação da densidade aparente por raios X	. 24
	4.1	.5	Ensaios de resistência mecânica	. 24
	4.1	.6	Poder calorífico superior	. 25
	4.1	.7	Análises estatísticas	. 26
5	RE	SUL'	TADOS E DISCUSSÃO	. 26
	5.1	Quí	mica Imediata	. 27
	5.2	Der	nsidade aparente	. 29
	5.3	Res	istência Mecânica	. 30
	5.4	Pod	ler calorífico superior	. 32
6	CC	NSII	DERAÇÕES FINAIS	. 34
7	RE	FERI	ÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	. 35

#### 1 INTRODUÇÃO

O reaproveitamento e o uso racional dos resíduos industriais tem se tornado uma necessidade cada vez mais evidente nos dias atuais. Com isso, a busca por alternativas que permitam tais ações, é de fundamental importância para que os impactos ambientais decorrentes das atividades industriais sejam minimizados. A biomassa florestal abrange todos os resíduos provenientes das atividades florestais, desde sua colheita e beneficiamento até os resíduos provenientes das indústrias de papel e celulose, produção de painéis, dentre outros inúmeros segmentos. Durante esses processos, a geração de resíduos representa desperdício na produção, uma vez que nem sempre são convertidos em uma nova fonte de renda. Além disso, quando mal manejados e descartados em locais impróprios, os resíduos podem se constituir em um passivo ambiental. Devido a isso, no ano de 2010 foi instituída a Política Nacional de Resíduos Sólidos, pela Lei nº 12.305, que determinam princípios, objetivos e diretrizes para uma gestão integrada e o gerenciamento ambientalmente adequado dos resíduos sólidos. Assim, a partir dessa premissa, as empresas precisam dar uma destinação ambientalmente adequada aos seus resíduos e subprodutos, necessitando criar novas alternativas de utilização para esses materiais (SETTE JR. et al., 2020).

Nesse contexto, temos a produção do carvão vegetal, produto proveniente da carbonização da madeira que constitui uma atividade de relativo impacto ambiental e com expressiva produção de resíduos. Por se tratar de um produto oriundo de fontes renováveis, o carvão vegetal assume uma posição econômica e energética importante no Brasil, uma vez que somos os maiores produtores mundiais desse insumo, com aproximadamente um quarto da produção mundial. Em 2021, o setor siderúrgico brasileiro consumiu 11.260.000 m³ de carvão vegetal na produção de aço verde, com um crescimento de 10,32% em relação ao consumo de carvão vegetal de 2020 (SINDIFER, 2022). No Brasil, a produção do carvão vegetal é quase toda destinada ao setor siderúrgico, para a produção de ferro-gusa, aço e ferroligas. Durante sua produção, manuseio, transporte e utilização o carvão vegetal sofre um processo de degradação por meio da abrasão e choque, gerando um percentual considerável de finos, provenientes da sua capacidade natural de fragmentar-se em pequenas partículas, denominadas finos (ROUSSET et al., 2011; TERRA et al., 2019). Em decorrência disso, cerca de 25% da massa total do carvão vegetal é convertida em finos (DONATO et al., 2015; SILVA et al., 2021).

Sabendo que o carvão vegetal representa em torno de 60 a 70% do custo de produção do ferro gusa e que os finos abaixo de 6 mm não são carregados no alto forno. Com isso, é imprescindível que ocorram investimentos em novas metodologias que permitam reutilizar esses subprodutos com maior eficiência, o que pode acarretar em um considerável ganho econômico e ambiental ao setor (SINDIFER, 2022).

Assim como as indústrias de carvão vegetal, outro segmento de extrema importância do setor florestal e para a economia brasileira, é o de polpa celulósica. Onde, mais de 80% das empresas do segmento celulósico no Brasil utilizam o processo Kraft para a produção de polpa celulósica, que, apesar se ser o mais utilizado, gera uma quantidade expressiva de coprodutos e resíduos indesejáveis para o segmento. Dentre esses resíduos e coprodutos, temos o licor negro, que é um líquido escuro rico em lignina e sais inorgânicos que são recuperados. Esse lícor negro, depois de evaporado todo o seu conteúdo líquido, é queimado em um forno especial, a fim de gerar energia para a indústria, o que causa uma economia considerável para a indústria (MARTINS, 2016; SETTER et al., 2020). O gradativo aumento da produção de celulose e papel nos últimos anos (IBÁ, 2022), aumentou a geração de lignina e as fábricas não têm conseguido convertê-la em sua totalidade em energia, devido à limitada capacidade das caldeiras de recuperação (SANTOS, 2016).

O reaproveitamento dos subprodutos da atividade industrial é uma necessidade cada vez mais evidente e necessária nos dias atuais, a fim de se minimizar o desperdício e a pressão sobre o nosso ecossistema (RESENDE et al., 2021). Uma saída sustentável para reutilizar esses subprodutos está na produção de briquetes, que consiste na compactação de partículas de biomassa (serragem, maravalha, moinha de carvão, casca de arroz, etc.), com ou sem a adição de agente ligante e/ou temperatura, surge como uma alternativa viável para um melhor uso dos finos de carvão vegetal e da lignina Kraft, na produção de um biocombustível mais resistente e de melhor valor energético. Esse biocombustível sólido, se produzido com as características necessárias, pode ter um alto potencial de utilização em termoelétricas para a geração de energia, como agente redutor para a produção de ligas metálicas, ou para uso doméstico convencional, apresentando uma vasta aplicabilidade e maior valor agregado, inferindo a esses subprodutos uma destinação sustentável, ecologicamente correta e economicamente viável (SILVA et al., 2021).

#### 2 OBJETIVOS

#### 2.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência da adição da lignina Kraft aos finos de carvão vegetal para a confecção de briquetes.

#### 2.2 Objetivos específicos

- Analisar briquetes com diferentes concentrações de lignina Kraft e finos de carvão vegetal.
- Avaliar as características físicas, químicas e mecânicas dos briquetes produzidos.
- Quantificar a energia disponível em cada pré-tratamento dos briquetes.
- Determinar a potencialidade da carboximetilcelulose no processo de aglutinação entre a moinha de carvão vegetal e lignina Kraft.

#### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 O carvão vegetal e a humanidade

A relação entre a humanidade e o carvão vegetal não é algo recente, a utilização do carvão vegetal na cocção de alimentos ou como fármaco é datada desde os primórdios da nossa existência. No antigo Egito o carvão vegetal foi utilizado na filtragem de óleos e no tratamento de doenças. Já no Brasil, há registros de que os indígenas usavam o carvão vegetal associado a gorduras animais no tratamento de úlceras e como curativo em ferimentos (WARNES, 2008). O carvão vegetal é obtido por meio da pirólise da madeira, sob temperaturas superiores a 200° C, onde o oxigênio, tempo de queima e a temperatura do processo são controlados, permitindo assim, a degradação dos componentes da madeira, restando basicamente o carbono (SANTOS et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2015).

A produção de carvão vegetal em escala industrial no Brasil teve início no estado de Minas Gerais, nos anos de 1950 e 1960 devido à grande demanda por ligas metálicas que surgiu nesse período, decorrente do plano de metas do presidente Juscelino Kubitschek, chamado popularmente de 50 anos em 5, que tinha como meta principal, o aumentar os investimentos em diversos setores, estando a indústria e a construção entre eles. Foi nesse período que ocorreu a fundação da Companhia Siderúrgica Nacional, que fomentou a produção de aço no país, em decorrência de obras como a construção de Brasília, a Ponte da Amizade para o Paraguai, os metrôs do Rio e de São Paulo e a avenida Atlântica, no Rio (HAAG, 2011). Segundo Carneiro (2008), o sistema de produção de carvão vegetal mais

utilizado no Brasil é o de fonte interna de calor, fomentado por seu baixo custo de implantação e manutenção, o que acaba compensando seus baixos percentuais de rendimento gravimétrico. A qualidade do carvão vegetal é um fator que depende basicamente da composição da madeira, onde, madeiras mais densas apresentam um melhor rendimento na produção de carvão, existindo uma forte correlação entre a densidade básica da madeira e a densidade aparente do carvão vegetal, servindo como parâmetro de potencialidade energética para combustíveis de biomassa (BRITO E BARRICHELO, 1980; BRAND, 2010).

Em 2021, o estado de Minas Gerais ocupou a primeira colocação no ranking mundial na produção de ferro gusa a partir de carvão vegetal, conhecido como gusa verde (SINDIFER, 2022). O ferro gusa produzido com o carvão vegetal apresenta características físicas e estruturais superiores ao produzido com carvão mineral, o que acaba agregando valor ao produto (SILVA et al., 2021). Diferente do que acontece em outros países, o uso industrial do carvão vegetal ainda é largamente praticado no Brasil, sendo quase a totalidade da produção nacional destinada ao setor da siderurgia, para a produção de ferro-gusa, aço e ferro-ligas (MACHADO et al., 2010; BAILIS et al., 2013, SINDIFER, 2022).

O carvão vegetal ocupa uma posição de destaque na economia nacional, decorrente da sua grande importância para a siderurgia e para a indústria de cimentícia. O setor que detém sua maior demanda, é o setor siderúrgico, onde o carvão vegetal é utilizado como redutor e fornecedor de calor para a redução dos minérios de ferro, no processamento de ferro-gusa (TERRA et al., 2019). Este insumo também é amplamente consumido nas indústrias de cerâmica, de cimento, de alimentos e no setor doméstico (MARTINS et al., 2016). O setor residencial consome cerca de 9% da produção brasileira, seguido pelo setor comercial com 1,5%, representado por pizzarias, padarias e churrascarias (MACHADO et al., 2010; BAILIS et al., 2013; SILVA et al., 2021).

No decorrer da produção do carvão vegetal, ocorre um expressivo acúmulo de resíduos, denominados como finos, que são oriundos das atividades do processo de obtenção desta fonte energética, que subsiste desde as etapas iniciais da produção, manuseio, peneiramento, carregamento, transporte até sua utilização final (DONATO et al., 2015). A geração de finos é um ocorre naturalmente, em decorrência da friabilidade intrínseca do carvão vegetal. Esse parâmetro de qualidade, está diretamente ligado à abrasão e choques mecânicos, aos quais o carvão fica exposto durante seu processo de obtenção. A capacidade de gerar finos (friabilidade) também é altamente afetada pela umidade, pelo diâmetro e pelo comprimento das peças de madeira utilizadas no processo de carbonização (DONATO et al.,

2015). O aumento no teor de finos é um sério problema, pois causa a obstrução da zona de combustão do alto-forno, mais especificamente nas ventaneiras que transferem o ar quente para a combustão, ocasionando um enorme prejuízo ao processo produtivo de ferro-gusa (PICANCIO et al. 2018).

A produção do carvão vegetal consiste na pirólise da madeira, onde ocorre a queima parcial da madeira, em temperaturas que podem variar entre 350 e 500 °C, na presença controlada de oxigênio, que tem por finalidade, aumentar o teor de carbono a partir de modificações de seus componentes. Fatores como presença de minerais na madeira, variações na temperatura de carbonização, oscilações das taxas de aquecimento e pressão afetam diretamente o rendimento gravimétrico e a qualidade do carvão produzido (SILVA et al., 2021).

No entanto, apesar dos avanços tecnológicos do setor carvoeiro no Brasil, a grande maioria dos processos de produção, ainda continuam sendo realizados em fornos rudimentares e por meio de processos e metodologias deficientes e ineficientes, que aliados à alta heterogeneidade do carvão vegetal, resultam em um produto com propriedades físicas e químicas extremamente variadas e indesejáveis, principalmente para setor da siderurgia (OLIVEIRA et al., 2015). Dentre os principais problemas relacionados ao controle de qualidade do processo produtivo do carvão vegetal, destacam-se a redução da resistência mecânica e a elevada taxa de friabilidade do produto final (DOS SANTOS, 2020).

É importante salientar que o Brasil é o único país que produz ferro-gusa a partir de carvão vegetal. Sendo que, o uso do carvão vegetal não contribui para a poluição ambiental, como ocorre com o coque siderúrgico, além de fomentar o aumento dos plantios para tais fins, diminuindo a pressão sobre as florestas nativas.

#### 3.2 A produção do carvão vegetal no Brasil

Segundo dados do Sindifer/Ibá (IBÁ, 2022), a produção de carvão vegetal nos estados de Minas Gerais e Espírito Santo chegou a 3,6 milhões de toneladas em 2021, o que revela aumento de 9,4% em relação a 2020. Assim, acompanhando o aumento da produção de carvão vegetal no Brasil, o consumo de carvão vegetal no setor da Siderurgia Ferro-gusa e Aço chegou a 4,25 milhões de toneladas, onde o setor de árvores cultivadas teve participação em 94% da produção de carvão vegetal. Entretanto, apesar dos constantes avanços tecnológicos no setor florestal, cerca de 60% da produção de carvão vegetal no Brasil ainda ocorre em fornos rudimentares de alvenaria, assim como no passado. Esse tipo de forno,

apesar de apresentar um baixo rendimento na produção de carvão vegetal, é amplamente utilizado, devido a sua facilidade de implantação e seu baixo custo, permitindo que ele possa ser implantado em locais próximos à fonte de matéria prima (lenha), otimizando e barateando o processo de produção do carvão vegetal (BRITO, 2010). Esse tipo de forno apresenta forma, tamanho e capacidade de produção variados, dependendo basicamente da região e mão de obra empregados, onde a cultura regional e o conhecimento empírico determinam a configuração de cada forno.

#### 3.3 A indústria de papel e celulose

A indústria de papel e celulose possui grande representatividade para a economia do Brasil e para o setor de base florestal, devido à geração de receitas, aos grandes investimentos, à geração de empregos diretos e indiretos e ao impacto sobre outros setores econômicos interligados à sua cadeia produtiva, abrangendo 46,5% de toda a atividade florestal no Brasil em 2021 (IBA, 2022).

Dentre os processos químicos de polpação, o Kraft é o mais utilizado pelas indústrias de celulose e papel, representando 90% de toda a produção mundial (ABIPEL, 2020). Para a obtenção da polpa celulósica, a madeira é transformada em cavacos, que são misturados com uma solução alcalina forte sob pressão e temperatura, com intuito de atacar e dissolver a lignina, formando ao final, a pasta celulósica.. No Brasil, cerca de 80% das indútrias desse segmento adotam essa metodologia (IBA, 2022), por ser mais versátil e por produzir uma polpa celulósica com boas propriedades visuais e mecânicas. Esse processo consiste no cozimento dos cavacos de madeira, a fim de separar as celulosese e hemiceluloses da lignina. Para o processo de deslignificação da madeira, é introduzido um agente químico no processo de cozimento. Esse agente químico é um composto aquoso à base de hidróxido e sulfeto de sódio, com um PH de 13-14, onde a pressão e o tempo de cozimento empregados no processo kraft, podem variar entre 7 e 10 bar e 0,5 a 2 horas, respectivamente. O hidróxido e o sulfeto de sódio atuam diretamente na deslignificação, atuando diretamente nas ligações éter da molécula de lignina. A quebra dessas ligações libera grupos hidroxila fenólicos, favorecendo a dissolução da mesma em meio alcalino (FRITOLI et al., 2016).

Após extraída a celulose pelo o processo kraft, o que temos é um resíduo aquoso rico em lignina, de natureza alcalina que contém a fração não celulósica da madeira, conhecido como licor negro. A lignina é um constituinte da parede celular das plantas, concentrada principalmente na lamela média, onde é depositada durante a lignificação dos tecidos,

conferindo-lhes resistência e rigidez (RINALDI et al., 2016). De natureza aromática, e formada por um sistema heterogêneo e ramificado de estruturas de fenilpropano unidas por ligações éter e carbono-carbono, a lignina Kraft é o principal componente orgânico do licor negro, sendo o principal subproduto da polpação Kraft da indústria de celulose (ZHU et al., 2015; SETTER et al., 2020).

Após a recuperação dos agentes químicos do lícor negro, empregados no processo kraft, o líquido residual acaba sendo queimado para a geração de energia, devido ao fato de o mesmo possuir um alto teor de lignina, e essa possuir um alto poder calorífico (Figura 1) e também por não se ter uma destinação mais adequada e responsável para esse subproduto que é produzido em grandes quantidades.



Figura 1. Poder calorífico dos constituintes da madeira.

Fonte: ABIPEL (2020).

Em 2019 foram produzidas 33 milhões de toneladas de licor negro no Brasil, destinadas sumariamente para a geração de energia nas fábricas de papel e celulose (EPE, 2019). Estima-se que entre 10 e 15 % desse licor negro possa ser destinado para a recuperação de lignina kraft sem prejudicar o uso do licor negro na produção de energia (LI et al., 2018; IBA, 2022). Em relação ao licor negro, seu produto de maior potencial do é a lignina Kraft, que pode ser empregada em inúmeros usos dentro da indústria química, que "ainda" não são comercialmente viáveis, tais como em fibras de carbono, poliuretano, adesivos, entre outros (GELLERSTEDT, 2015).

Alguns estudos reforçam o potencial uso da lignina para inúmeras aplicações, ao

apontarem seu uso como matéria-prima de novos e renováveis biopolímeros, biocompósitos e biocombustíveis, e que tende a aumentar à medida que novas pesquisas e aplicações tecnológicas são descobertas (SETTER et al., 2020).

Apesar da baixa reatividade, a lignina Kraft ainda é considerada por muitos autores, como o substituto mais promissor dos compostos fenólicos não renováveis, devido à sua grande abundância, disponibilidade imediata e baixo custo. Alguns autores como Setter *et al.* (2020), Boschetti *et al.* (2019), Berghel *et al.*(2013) utilizaram em seus respectivos trabalhos, a lignina kraft como aglomerante na confecção de briquetes em razão de sua capacidade termoplástica. Atualmente, ela vem sendo estudada em biorrefinarias, como matéria prima para obtenção de novos produtos. Assim, estudos que agreguem valor e destinação a esse subproduto são relevantemente importantes para o seu reaproveitamento nas indústrias.

#### 3.4 Briquetes no reaproveitamento de subprodutos

Uma maneira de minimizar o desperdício e a pressão sobre o ambiente, está no reuso racional e eficiente dos subprodutos resultantes das atividades industriais. Nesse contexto, a briquetagem destaca-se pelo o seu alto potencial no reaproveitamento racional para resíduos lignocelulósicos. A utilização de biomassa vem se mostrando cada vez mais versátil e promissora para produção de briquetes e pellets, devido ao seu acesso e produção facilitados, de sua vasta disponibilidade no ambiente, além de não interferir na produção alimentícia (MARTINEZ *et al.*, 2019).

A briquetagem consiste na prensagem (densificação) de partículas, podendo ocorrer com ou sem a adição de ligante e temperatura. De acordo com CHEN *et al.* (2009), esse aumento da temperatuda torna a lignina plástica, atuando como um eficiente ligante natural das partículas durante o processo de compactação. Assim, a metodologia empregada do processo de briquetagem envolve a conversão de biomassa em biocombustíveis sólidos, concentrando energia e reduzindo de forma significativa o volume dos resíduos empregados no processo, os quais acabam sendo descartados de forma inadequada no meio ambiente, como nos lixões a céu aberto e/ou rejeitos agroflorestais (BONASSA *et al.*, 2018).

Inúmeras variáveis afetam diretamente a qualidade dos briquetes de biomassa. Fatores como tamanho de partícula, pressão, temperatura e umidade são parâmetros de grande importância na fabricação dos briquetes e no resultado final. Para o processo de briquetagem, o nível de umidade da biomassa empregada deva estar entre 10 e 15%, a fim de se evitar a

formação excessiva de vapor (YANK *et al.*, 2016). A temperatura e a pressão aplicada durante o processo dependem basicamente do tipo de material usado. Um dos fatores essenciais da briquetagem, é manter a pressão e temperatura de maneira constante e inalterada para melhor fundir os componentes lignocelulósicos, visto que estes biopolímeros alcançam a temperatura de transição vítrea entre 135 e 190°C (BAJWA *et al.*, 2018).

Em geral, os briquetes apresentam forma e tamanho superior aos pellets, com diâmetro variando entre 50 e 100 mm e altura entre 60 e 200 mm (BAJWA *et al.*, 2018). Já para o processo de briquetagem do carvão vegetal, o procedimento deve ser feito obrigatoriamente com o auxílio de algum agente ligante, a fim de proporcionar a coesão das partículas (finos), visto que, por se tratar de um material parcialmente carbonizado, o carvão vegetal não possui mais a lignina em sua composição, uma vez que esta, fora degradada durante a pirólise da madeira (BAJWA *et al.*, 2018).

Em princípio, qualquer material com propriedades ligantes pode ser utilizado como um aglutinante, e a escolha do material ligante deve ser realizada de modo que ele não prejudique ou afete as características energéticas dos briquetes, ou seja, diminuindo o seu poder calorífico ou aumentando seu teor de voláteis e cinzas, e não gere gastos que inviabilizem economicamente a produção comercial dos briquetes (FONTES *et al.*, 1984; ONAJI *et al.*, 1993; PEREIRA *et al.*, 2009; JÚNIOR *et al.*, 2016).

Uma das principais vantagens dos briquetes está na sua forma regular e constituição homogênea, manuseio e transporte otimizados, baixa igroscopicidade e elevada densidade energética, além de, poder ser produzido a partir de variados materiais residuais, como: madeira, serragem, cascas de arroz, de café, de coco e de banana, bagaços de cana-de-açúcar entre outros resíduos agrícolas e florestais em geral (ZHANG *et al.*, 2018; MARTINEZ *et al.*, 2019; CHUNGCHAROEN; SRISANG, 2020).

#### 4 MATERIAL E MÉTODOS

#### 4.1 Material utilizado

Os finos de carvão vegetal utilizados na confecção dos briquetes são oriundos de moinha de carvão vegetal de *Eucalyptus spp*. fornecidos pela Empresa Jamp Florestal, situada no Município de Dueré, no Estado do Tocantins. Os finos coletados foram padronizados em peneira classificatória com malha de 20 e 35 mesh. Como agente aglutinante empregou-se resíduo lignocelulósico (lignina Kraft) já seco e isolado da fração líquida do licor negro, fornecido pela indústria de papéis Suzano do Brasil, situada no Município de Barra do Piraí,

no Estado do Rio de Janeiro. Além da moinha de carvão vegetal e da lignina Kraft, utilizou-se também a carboximetilcelulose (Figura 5) como otimizador na aglutinação da lignina.



Figura 2. 1: Moinha de carvão vegetal, 2: Lignina Kraft, 3: Mistura pronta, 4: Carboximeticelulose.

Fonte: Acervo pessoal (2021)

#### 4.1.1 Confecção dos briquetes

Inicialmente, foi realizado um experimento piloto, com o intuito de se determinar os melhores parâmetros para a briquetagem da moinha de carvão vegetal e da lignina Kraft, a fim de se determinar uma metodologia eficiente e com o menor gasto possível de energia no processo. Na Tabela 1 estão apresentadas as composições dos briquetes das diferentes formulações empregadas. A mistura entre os finos de carvão vegetal, resíduo celulósico e a carboximetilcelulose foi feita manualmente em uma bacia plástica com o auxílio de uma espátula para homogeneização, resultando num material uniforme, com consistência que permite a formação dos briquetes. A briquetagem da mistura (moinha de carvão, lignina Kraft e carboximetilcelulose) foi feita em briquetadeira termohidráulica laboratorial, com temperatura de 100 °C, pressão de 1500 bar, tempo de compactação de 5 minutos e resfriamento de 1,5 minutos (Figura 6). Os parâmetros de briquetagem foram definidos experimentalmente a partir de testes preliminares de mistura (proporção de cada componente), tempo de prensagem e de resfriamento, onde foram escolhidos os briquetes que apresentaram maior resistência mecânica e estabilidade dimensional. A pressão exercida e a temperatura

empregada no processo teve como objetivo a plastilização da lignina, atuando como agente ligante das partículas de carvão vegetal durante a compactação. Para cada briquete utilizou-se 15g da mistura, obtendo-se, ao final, um briquete de aproximadamente 1 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro (Figura 7).

Tabela 1. Composição dos briquetes

	Composição do briquete			
Tratamentos*	Granulometria Moinha (%		%) Lignina (%)	
T1.1	20	50	50	
T1.2	20	60	40	
T1.3	20	66	34	
T2.1	35	50	50	
T2.2	35	60	40	
T2.3	35	66	34	

<sup>\*</sup>Um percentual de 4% de carboximetilcelulose (a 5 % de concentração) foi adicionado a todos os tratamentos, a fim de facilitar as interações entre as partículas da moinha e da lignina Kraft.



Figura 3. Confecção dos briquetes em prensa termohidráulica.



Figura 4. Briquetes produzidos.

#### 4.1.2 Secagem

A fim de se avaliar a influência do processo de secagem na estrutura dos briquetes, utilizamos a secagem em estufa e ao ar livre, onde, logo após a etapa de prensagem, metade dos briquetes produzidos em cada tratamento foi submetida à secagem em estufa a  $105 \pm 3$  °C por 48 h, sendo a outra metade submetida à secagem ao ar livre até a estabilização da umidade com o ambiente. Após o período de secagem, os briquetes foram pesados e transferidos para uma câmara climatizada com condições de umidade e temperatura controladas (umidade relativa de 65% e temperatura ambiente de 20 °C) por cerca de 30 dias, até apresentarem massa constante e estabilizarem com a umidade de equilíbrio.

#### 4.1.3 Análise química imediata

A umidade, o teor de materiais voláteis (Figura 8), o teor de cinzas (Figura 9) e de carbono fixo dos briquetes foram quantificados pela análise imediata de acordo com a NBR 8112 (ABNT, 1986). O teor de carbono fixo foi quantificado por diferença de massa.

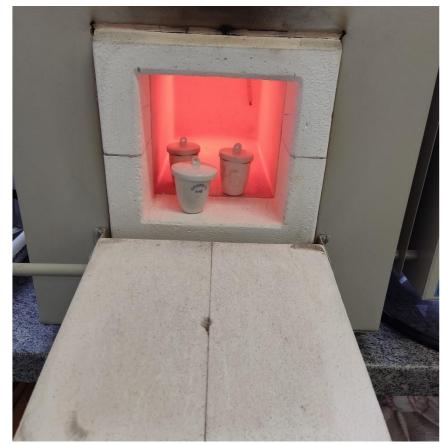


Figura 5. Determinação dos materiais voláteis de acordo com a NBR8112. Fonte: Acervo pessoal (2021).



Figura 6. Determinação do teor de cinzas de acordo com a NBR8112.

#### 4.1.4 Determinação da densidade aparente por raios X

Os briquetes foram lixados em ambas as faces até que se reduzisse sua espessura para 10 mm, padrão exigido pela norma. O espectro densitométrico com o perfil de densidade foi obtido no equipamento QTRS-01X (Quintek Measurement Systems – QMS Tree Ring System).

Inicialmente, os briquetes foram climatizados em ambiente com umidade e temperatura controlada. Em seguida, as amostras foram posicionadas em suporte metálico e transferidas para o compartimento interno blindado do equipamento, seguindo-se a sua calibração e a varredura contínua ao longo de todo o diâmetro da amostra por um feixe de raios X colimado, onde a densidade foi determinada ponto a ponto, a cada 40 µm ao longo do diâmetro da amostra, segundo o procedimento com calibração adaptada de Castro (2011).

Os valores obtidos pela digitalização da amostra foram transformados em densidade por meio do software QMS, que gerou os gráficos dos perfis de densidade aparente do material.

#### 4.1.5 Ensaios de resistência mecânica

Para determinação da Resistência à Compressão Diametral, na direção perpendicular ao eixo de compactação dos briquetes, seguindo as orientações da norma COPANT 466 (30:1-006) (COPANT, 1972), utilizando-se uma máquina universal de ensaios da marca Contenco - UMC 300, com a capacidade de 30 t. Empregando uma célula de carga de 10 toneladas-força, com carregamento de 0,03 cm min<sup>-1</sup>, aplicada no sentido diametral dos briquetes. Ao final, registrou-se, portanto, a Carga Máxima de Ruptura (N) de cada briquete, sendo o valor final da RCD dividido pelo comprimento do briquete (mm) (Figura 10).

Os ensaios foram realizados em triplicata para cada um dos 12 tratamentos avaliados.



Figura 7. Determinação da resistência mecânica dos briquetes de acordo com a norma COPANT 466.

#### 4.1.6 Poder calorífico superior

De acordo com a American Society for Testing Materials (ASTM), o poder calorífico superior em volume constante determina a quantidade de calor liberado pela queima completa de algum combustível sólido ou líquido em volume constante. Para a determinação do poder calorífico superior, é necessário o uso de uma bomba calorimétrica, que contém oxigênio, nas seguintes condições:

- Pressão inicial do oxigénio de 20 a 40 atm.
- Produtos na forma de cinzas.
- Humidade presente no combustível.
- Água em estado líquido.

Para a determinação do poder calorífico superior (PCS) dos briquetes produzidos, utilizou-se uma bomba calorimétrica modelo Ika C200 (Figura 11), seguindo os

procedimentos descritos pela norma NBR 8633 (ABNT, 1984).

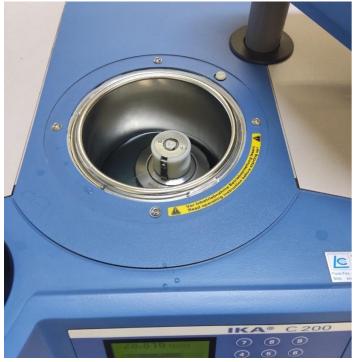


Figura 8. Determinação do poder calorífico superior de acordo com a norma NBR 8633.

Fonte: Acervo pessoal (2021).

#### 4.1.7 Análises estatísticas

A interpretação estatística dos resultados foi feita por meio de análise de variância, onde a comparação entre os tratamentos foi analisada por meio do teste F, a 5% de significância. Os dados foram expressos como os valores médios das três repetições por análise. Após a análise de variância, as médias, quando significativas, foram comparadas pelo teste de Tukey a um nível de 5% de significância, considerando um delineamento inteiramente casualizado (DIC). As análises foram feitas com o auxílio do software Sisvar.

Nos ensaios de análise química imediata e poder calorífico não foram considerados a granulometria da moinha de carvão vegetal devido as exigencias da norma e nem os diferentes procedimentos de secagem dos briquetes, visto que, nesses ensaios específicos, a umidade é retirada da amostra antes do procedimento.

Foi determinado, também, o coeficiente de correlação linear entre os resultados obtidos nos ensaios de densidade aparente e resistência a compressão diametral.

#### 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1 Química Imediata

A análise química imediata dos briquetes nos permite determinar os teores de umidade, carbono fixo, materiais voláteis e cinzas para cada tratamento, conforme listado na Tabela 2. Essa análise é primordial para a avaliação energética dos briquetes, pois são variáveis que influenciam diretamente no seu desempenho energético, onde, quanto maior o seu teor de carbono fixo e menores os teores de materiais voláteis e cinzas, maior será o potencial calorífico do combustível, isto porque a queima acontece de maneira mais lenta e eficiente (LOUREIRO et al., 2021). Entretanto, o aumento excessivo do seu teor de carbono fixo reduzirá seu volume, sendo necessário uma ponderação para seus teores, a fim de mantêlos entre 70 e 75%, valores esses, recomendados pela literatura como desejáveis para um uso eficiente do carvão vegetal na termo redução siderúrgica (FIGUEIRÓ et al., 2019). Em comparação com nossos resultados, os valores obtidos para os teores de carbono fixo não atendem à recomendação da literatura, uma vez que, a lignina Kraft empregada na confecção dos briquetes apresentou um elevado teor de materiais voláteis, mostrando-se como o principal influenciador para a redução dos teores de carbono fixo dos briquetes produzidos.

Os materiais voláteis são responsáveis pela estabilidade da liberação de energia e velocidade de queima do carvão vegetal, além de estarem relacionados diretamente com a permeabilidade de carga de carvão no alto forno (JUIZO et al., 2017). De acordo com a literatura, valores desejáveis de teores de materiais voláteis para o uso siderúrgico do carvão vegetal devem estar na faixa de 20 a 25% (SANTOS et al., 2017). Assim como no parágrafo anterior, notamos a influência da lignina Kraft na relação entre os teores de materiais voláteis e do carbono fixo, entretanto, vale ressaltar que a redução dos teores de lignina Kraft abaixo de 34% na composição dos briquetes prejudica diretamente a aglutinação das partículas, uma vez que a moinha de carvão vegetal é constituída basicamente por moléculas de carbono, e que não se mantém unidas apenas com o processo de termoprensagem.

A presença de um elevado teor de cinzas no carvão vegetal, pode causar uma diminuição considerável no seu poder calorifico, em virtude de os minerais absorverem parte da energia liberada durante a queima, além de causar desgastes nos altos-fornos e prejudicar diretamente a qualidade do ferro-gusa, uma vez que a presença de minerais na composição das ligas metálicas pode ocasionar a formação de trincas e fissuras.

Observando a Tabela 2, podemos notar que o percentual de cinzas e carbono fixo elevaram-se, a medida que aumentou-se a quantidade de moinha de carvão vegetal nas amostras.

	Tabela 2. Análise (	Duímica Imedia	ta dos briquetes	(valores ex	pressos em %).
--	---------------------	----------------	------------------	-------------	----------------

Tratamentos				Umidad	le (Base)
(Moinha/Lignin a)	Cinzas	Voláteis	Carbono fixo	Seca	Úmida
T1 (50/50)	3,968 <sup>ab</sup>	40,903 <sup>a</sup>	55,127 <sup>ab</sup>	11,048 a	9,949 <sup>a</sup>
T2 (60/40)	4,147 <sup>bc</sup>	40,345 <sup>b</sup>	55,506 <sup>bc</sup>	13,378 b	11,800 b
T3 (66/34)	4,087°	35,509 <sup>c</sup>	60,381°	15,037 c	13,071 c
Lignina (0/100)	$2,278^{d}$	62,852 <sup>d</sup>	$34,989^{d}$	-	9,563 <sup>ad</sup>
Moinha (100/0)	3,317 <sup>e</sup>	23,678 <sup>e</sup>	73,034 <sup>e</sup>	-	17,588 e

Médias seguidas de letras diferentes, na coluna, diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5% de significância.

TERRA et al. (2017) e BRAND et al. (2015) em estudos de química imediata do carvão de *Eucalyptus spp*. encontraram para os teores de cinzas os valores médios de 1,7% e 1,96 respectivamente, média essa, muito abaixo da encontrada em nossa moinha (3,31%), sendo esse, um fator que influencia diretamente no desempenho energético do material. Esse elevado teor de cinzas encontrados em nossa moinha de carvão vegetal, pode ser explicado pela presença de agentes contaminantes (minerais) na moinha que foi coletada no fundo do forno, provavelmente provenientes do piso dos fornos e do pátio de estoque, sendo necessário evitar essa contaminação nas carvoarias, quando a moinha for destinada para a confecção de briquetes (PEREIRA et al., 2013).

BRAND et al. (2015), em estudos com carvão vegetal, encontraram valores médios de 33% para materiais voláteis, bem acima dos resultados obtidos em nosso experimento (Tabela 2). O fato de a lignina ter apresentado um alto teor de materiais voláteis pode explicar o motivo de nossos briquetes apresentarem um aumento exponencial do teor de materiais voláteis e uma diminuição do carbono fixo, quando elevamos o percentual de lignina Kraft na

<sup>\*</sup>Um percentual fixo de 4% de carboximetilcelulose (a 5 % de concentração) foi adicionado a todos os tratamentos.

sua composição. Essa variável é de grande importância, já que, o teor de materiais voláteis está ligado diretamente à combustibilidade do material, onde o mesmo exerce influência direta no poder calorífico dos briquetes, pois o hidrogênio possui um poder calorífico de 34 cal/kg, enquanto que, o do carbono fixo é de 7,9 cal/kg..

Nota-se na Tabela 2, que conforme o teor de lignina Kraft aumenta, o teor de umidade diminui, em decorrência da característica hidrofóbica da lignina. Os briquetes com 50% de lignina em sua composição apresentaram valores estatisticamente superiores de umidade se comparados aos briquetes com apenas 34% de lignina em sua composição. O maior teor de umidade pode acarretar uma série de problemas na utilização das biomassas na produção de energia, como uma elevada produção de fumaça, o que pode limitar seu uso na cocção, pois pode afetar o sabor dos alimentos. Além disso, a umidade aumenta o consumo de energia no processo de combustão, pois parte dessa energia é utilizada para remover a umidade inicial do carvão, retardando sua ignição e afetando sua combustibilidade (OLIVEIRA et al., 2019).

#### 5.2 Densidade aparente

A densidade aparente é uma característica de grande importância para o carvão vegetal, pois implica diretamente sobre o seu desempenho energético, operacional e financeiro nas indústrias. A densidade média aparente dos briquetes variou apenas em função da granulometria da moinha empregada na confecção dos briquetes, em que, os briquetes com menor ganulometria (30 mesh) apresentaram maior densidade, independentemente do processo de secagem ou do percentual de lignina utilizados, conforme podemos observar na Tabela 3.

Tabela 3. Densidade aparente (kg/m³±Desvio padrão) em função do processo de secagem e granulometria da moinha de carvão vegetal.

			Seca	gem	
		ao Ai	r livre	em I	Estufa
Tratamentos		Granulometria da moinha Granulometria da i		ria da moinha	
Moinha (%)	Lignina (%)	20 mesh	30 mesh	20 mesh	30 mesh
50	50	892,31±0,62 <sup>a</sup>	995,72±0,58 <sup>A</sup>	885,60±0,63 <sup>a</sup>	989,62±0,51 <sup>A</sup>
60	40	866,82±1,08a	964,05±1,78 <sup>A</sup>	861,03±0,18 <sup>a</sup>	957,35±0,68 <sup>A</sup>

66 34  $820,65\pm0,55^{a}$   $923,24\pm1,86^{A}$   $819,96\pm0,73^{a}$   $917,52\pm0,60^{A}$ 

Médias seguidas de letras minúsculas e maiúsculas diferentes, diferenciam os tratamentos quanto a granulometria e diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5% de significância.

A densidade do carvão vegetal possui relação direta com a umidade, resistência mecânica e friabilidade, sendo uma variável de difícil controle no processo de carbonização da madeira, diferentemente dos briquetes de carvão vegetal, que podem ter essa variável alterada pelo processo de compactação, que permite otimizar a gestão dos estoques, o seu armazenamento e transporte.

BRAND et al. (2015) e COSTA et al. (2017), em seus respectivos trabalhos encontraram densidades acima de 400 kg/m³ para carvão vegetal, valores bem abaixo dos encontrados para a densidade dos briquetes estudados em nosso trabalho, por se tratar de um material densificado pela compactação característica do processo de briquetagem.

Apesar de não existir diferenças significativas do ponto de vista estatístico entre as granulometrias da moinha de carvão vegetal e do processo de secagem empregado, os resultados se mostraram promissores, já que, a densidade apresenta uma relação direta com a umidade, resistência mecânica e friabilidade dos briquetes, ou seja, essa variável pode ajudar na gestão dos estoques, otimizando assim, toda a cadeia de produção, armazenamento, transporte e utilização dos briquetes, uma vez que, como os briquetes apresentam densidade superior ao carvão vegetal, logo ocupam menos espaço.

#### 5.3 Resistência Mecânica

Um dos problemas mais severos do carvão vegetal está na sua friabilidade, um fenômeno que ocorre de forma natural e recorrente desde as atividades de manuseio, transporte e armazenamento, acarretando perdas econômicas consideráveis para seus setores de utilização, girando em torno de 25% do valor total do carvão vegetal. Dessa maneira, produzir briquetes com melhores propriedades mecânicas permitirá reaproveitar essa porção do carvão vegetal que foi transformado em finos, diminuindo as perdas e permitindo a criação de um insumo energético onde seu manuseio e transporte possam ocorrer de forma mais segura e com menores perdas, diminuindo assim, o valor de custo do carvão vegetal em sua

aplicação.

Com base nos resultados da Tabela 4, podemos observar que o percentual de lignina Kraft não influenciou a resistência mecânica entre os tratamentos. Apenas o processo de secagem e a granulometria da moinha utilizada influenciaram nos resultados, onde as amostras secas ao ar livre e com moinha na granulometria de 30 mesh apresentaram os melhores resultados para a resistência mecânica dos corpos de prova.

Tabela 4. Resistência Mecânica média entre os tratamentos (Kgf/cm2±Desvio Padrão) em função do processo de secagem e granulometria da moinha de carvão vegetal.

		_	Seca	gem	
		ao Ai	livre	em I	Estufa
Tratar	nentos	Granulometr	Granulometria da moinha		ria da moinha
Moinha (%)	Lignina (%)	20 mesh	30 mesh	20 mesh	30 mesh
50	50	6,042±0,048 <sup>a</sup>	8,045±0,125 <sup>A</sup>	4,103±0,001 <sup>b</sup>	$7,226\pm0,006^{B}$
60	40	3,841±0,006 a	$7,043\pm0,012^{A}$	$2,901\pm0,006^{b}$	$6,534\pm0,012^{B}$
66	34	2,861±0,009 a	5,466±0,007 <sup>A</sup>	2,333±0,012 <sup>b</sup>	$4,691\pm0,017^{B}$

Médias seguidas de letras minúsculas e maiúsculas diferentes, diferenciam os tratamentos quanto a granulometria e diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5% de significância.

No teste de Shapiro-Wilk também se confirmou uma distribuição normal de todas as amostras coletadas. A menor resistência mecânica dos briquetes pode ser justificada pela liberação forçada dos gases voláteis e da umidade contidos do interior dos corpos de prova, onde, durante o processo de secagem, ocasionalmente promovem trincas e rachaduras para a saída dos gases (OLIVEIRA et al., 1982). VIEIRA et al. (2020), confeccionaram briquetes utilizando moinha de carvão vegetal com fécula de mandioca e cal virgem como aglutinantes, encontrando os seguintes resultados em seu trabalho: corpos de prova com fécula de mandioca apresentaram resistência mecânica de 11,00 kgf/cm², dentro da faixa ideal para o setor de siderúrgico, que é de >10 Kgf/cm², já para os briquetes produzidos utilizando o cal virgem como aglutinante, sua resistência mecânica foi de apenas 2,88 Kgf/cm², valor muito

abaixo da faixa ideal recomendada. Comparando os nossos resultados com a faixa recomendada pelo setor siderúrgico, observamos que nosso melhor resultado (8,045 Kgf/cm²) não atingiu o limite mínimo de 10 Kgf/cm². Entretanto, apesar dos resultados não diferirem estatisticamente, existe uma tendência de aumento da resistência com o aumento da porcentagem de lignina no briquete, necessitando novos estudos, empregando outras concentrações e substituindo a carboximetilcelulose por outros agentes aglutinantes, a fim de se melhorar as suas propriedades mecânicas.

#### **5.4 Poder calorífico superior**

A quantidade de energia liberada por um combustível é um dos principais indicativos de qualidade para seu uso energético, porém, vale ressaltar que o PCS é um resultado teórico. Assim, o PCS consiste na soma da energia liberada na forma de calor e a energia gasta na vaporização da água que se forma numa reação de oxidação.

De acordo com a Tabela 5, o poder calorífico superior não apresentou diferença do ponto de vista estatístico entre as composições utilizadas na confecção dos briquetes. Esses resultados sugerem os finos de carvão vegetal como uma fonte de carbono fixo para ser incorporada a biocombustíveis sólidos, visando uma melhoria das suas propriedades energéticas.

Tabela 5. Poder calorífico superior

Moinha (%)	Lignina (%)	PCS (MJ/Kg)
50	50	27,1990 <sup>a</sup>
60	40	27,3230 <sup>a</sup>
66	34	27,7030 a
Lignina	25,8090 <sup>b</sup>	
Moi	28,8130 °	

Médias seguidas de letras diferentes, na coluna, diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5% de significância.

BRAND et al. (2015) em estudos com carvão vegetal encontraram valores médios de 26,963 MJ/Kg para o PCS, que, quando comparados com os nossos resultados, nos mostra uma tendência de aumento dessa variável quando aumentamos sua densidade energética,

reforçando a potencialidade de uso dos briquetes para a produção de energia, seja em siderúrgicas, termelétricas, segmento cimentício, cerâmico, etc. Logo, o elevado PCS do combustível e sua alta densidade, resultam em uma maximização da densidade energética dos briquetes, sendo esta variável de grande importância para se quantificar a energia calorífica estocada em uma carga.

#### 6 IMPLICAÇÕES PRÁTICAS E DIFICULDADES DA PESQUISA

A lignina Kraft da indústria de papel e celulose é atualmente empregada como combustível para a produção de energia dentro da própria indústria, tendo em vista seu elevado potencial energético. Porém, com o gradativo aumento da produtividade de papael e celulose no Brasil, a produção de licor negro gerado ultrapassa a capacidade de queima na caldeira de recuperação, onde o excedente acaba se tornando um resíduo para a indústria (BOSCHETTI et al., 2019). Entretando, recuperar a lignina contida no licor negro não é uma tarefa assim tão fácil, necessitando de novos estudos e pesquisas na área, a fim de se otimizar e simplificar o processo, tornando-o viável ecológico e economicamente.

Um dos maiores impedimentos do uso da lignina Kraft está na presença de agentes contaminantes em sua composição, decorrentes do processo Kraft, que utiliza hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. De forma exploratória, em nossas amostras de lignina foi detectado a presença de enxofre, cálcio, alumínio e magnésio, por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) (Gráfico 1). Assim, a presença de sais minerais como o magnésio, sódio, cálcio, potássio, enxofre, influenciam diretamente na produção de cinzas que interferem diretamente no desempenho energético dos briquetes, além de, produzirem gases nocivos à saúde humana quando volatilizados, impossibilitando que esses briquetes possam ser utilizados em escala residencial, seja para cocção de alimentos ou em lareiras para aquecimento de residências.

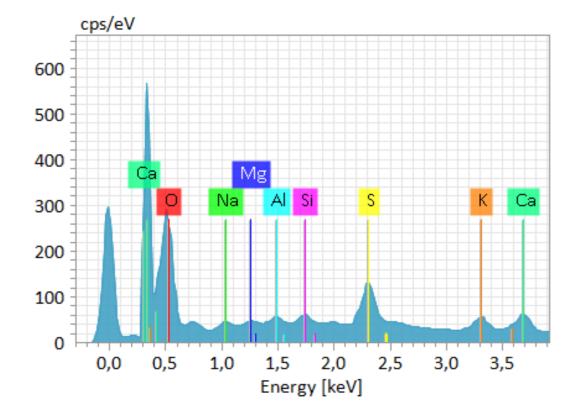


Gráfico 1. Presença de contaminantes na lignina kraft.

#### 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A moinha de carvão vegetal juntamente com a lignina Kraft mostraram-se promissoras para o processo de briquetagem, necessitando mais estudos em relação ao processo de aglutinação entre ambas.

A granulometria da moinha é uma importante característica da biomassa, pois interfere diretamente no processo de briquetagem.

A presença de agentes contaminantes nas matérias primas utilizadas podem afetar diretamente a aplicabilidade e o desempenho energético dos briquetes.

A densidade dos briquetes não foi afetada por nenhuma das variáveis analisadas, independentemente do teor de lignina, granulometria da moinha de carvão vegetal ou do processo de secagem.

O processo de secagem afetou diretamente a resistência mecânica dos briquetes, onde os briquetes secos ao ar livre apresentaram os melhores resultados, sendo que, a dispensa de secagem em estufa dos briquetes culmina na diminuição de gastos no processo.

Assim, conclui-se que a moinha de carvão vegetal juntamente com a lignina Kraft apresentaram resultados satisfatórios para a produção de briquetes.

#### 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPEL - Brazilian Pellets Association Industrial, Disponível em: <a href="http://www.abipel.com.br/">http://www.abipel.com.br/</a>. Acesso em: 18/04/2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8112: carvão vegetal: análise imediata. Rio de Janeiro, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6922**: carvão vegetal: determinação da massa específica (densidade do granel). Rio de Janeiro, 1981.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112**: carvão vegetal: análise imediata. Rio de Janeiro, 1983. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633**: carvão vegetal: determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1984. 13 p.

American Society For Testing Materials. (2004). ASTM E711-87: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter. Philadelphia: ASTM International, 8p.

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

BAILIS, R. et al. Innovation in charcoal production: a comparative life-cycle assessment of two kiln technologies in Brazil. **Energy for Sustainable Development**, v.17. n.2, p.189-200, 2013.

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

BONASSA, G.; SCHNEIDER, L.T.; CANEVER, V. B.; CREMONEZ, P. A.; FRIGO, E. P.; DIETER, J.; TELEKEN, J. G. Scenarios and prospects of solid biofuel use in Brazil. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Netherlands, v. 82, p. 2365–2378, 2018. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.075.

BOSCHETTI, W. T. N.; CARVALHO, A. M. M. L.; CARNEIRO, A. C. O. SANTOS, L. C.; POYARES, L. B. Q. Potential of kraft lignin as an additive in briquette production. Nordic Pulp & Paper Research Journal, v. 34, n. 1, p. 147-152, 2019. DOI: 10.1515/npprj-2018-0002.

BRAND, M. A. Energia de biomassa florestal. Rio de Janeiro: Interciência, 2010. 131 p.

BRITO, J. O. **Princípios de produção e utilização de carvão vegetal de madeira**. Documentos florestais, v. 9. p. 1-19, mai. 1990.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Correlações entre as características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão: 2. densidade da madeira x densidade do carvão. IPEF, Piracicaba, v. 1, n. 20, p. 101-113, jun. 1980.

CARNEIRO, A. C. O et al. Pirólise lenta da madeira para produção de carvão vegetal. In: SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. Bioenergia & Biorrefinaria: Cana-de-Açúcar & Espécies Florestais. Viçosa, MG: Os Editores, 2013. p. 429-457

CARNEIRO, A. C. O. **Produção de carvão vegetal: Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal**. Universidade Federal de Viçosa, 2008. (Apostila de curso ministrado: UFV).

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

CHEN, L. J.; XING, L.; HANA, L. Renewable energy from agro-residues in China: solid biofuels and briquetting technology. Renewable & Sustainable Energy Reviews, Oxford, U.K., v. 13, n. 9, p. 2689-2695, Dec. 2009.

CHUNGCHAROEN, T; SRISANG, N. Preparation and characterization of fuel briquettes made from dual agricultural waste: Cashew nut shells and areca nuts. Journal of Cleaner Production, Netherlands, v. 256, p. 120434, 2020.

COPANT - COMISIÓN PANAMERICANA DE NORMAS TÉCNICAS. Copant 466 - Maderas: método de determinación de la compresión perpendicular al grano. La Paz, 1972.

DERMIBAS, A. Properties of charcoal derived from hazelnut shell and the production of briquettes using pyrolytic oil. Energy, v.24, p.141-150, 1999.

DOAT, J.; PETROFF, O. Carbonization of tropical woods. Experimental tests and industrial perspectives. **Bois Forêts des Tropiques.** Paris, 1975. p. 55-72.

DONATO, D. B. et al. Propriedades de briquetes obtidos de finos de carvão vegetal. Brazilian Journal of Wood Science, v.6, n.2, p.107-111, 2015.

DOS SANTOS, I. S. Análise física de carvão vegetal produzido e submetido à diferentes taxas de resfriamento para uso na siderurgia. Ciência Florestal, v. 10, p. 469-481, 2020.

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

FERREIRA, O.C. Emissão de gases de efeito estufa na produção e consumo do carvão vegetal. n. 21. 2000. Disponível em: http://ecen.com/eee21/emiscar2.htm. Acesso em: outubro de 2013.

FIGUEIRÓ, C. G.; CARNEIRO, A. C. O.; SANTOS, G. R.; CARNEIRO, A. P. S.; FIALHO, L. F.; MAGALHÃES, M. A.; SILVA, C. M. S.; CASTRO, V. R. Caracterização do carvão vegetal produzido em fornos retangulares industriais. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**. ISSN (on line) 1981-0997. v.14, n.3, e 5659, 2019. Recife - PE, UFRPE. DOI:10.5039/agraria.v14i3a5659

FOELKEL, C. Ecoeficiência e produção mais limpam para a indústria de celulose e papel de eucalipto. Eucalyptus Online Book. Capítulo 09. 86 pp. (2008)

FONTES, P.J.P.; QUIRINO, W.F.; PASTORE, J.R.F.; FILGUEIRAS, S.M.S. Aglutinante para briquetagem de carvão vegetal. Brasília: Laboratório de Produtos Florestais,

Departamento de Pesquisas, Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, 1984. p.1-5.

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

FRITOLI, C. L.; KRUGER, E.; CARVALHO, S. K. P. História do papel: panorama evolutivo das técnicas de produção e implicações para sua preservação. RICI: R. Ibero-amer. Ci, Brasília, v. 9, n. 2, p. 475-502, 2016.

HAAG, C. Uma cidade feita de suor e aço, A Companhia Siderúrgica Nacional foi o teste inicial do desenvolvimentismo. Pesquisa FAPESP, São Paulo, ed. 180, p. 82-87, 2011.

IBA – Indústria Brasileira de Árvores, Relatório Anual, 2022, Disponível em: <a href="https://www.iba.org/publicacoes/relatorios">https://www.iba.org/publicacoes/relatorios</a>

JUIZO, C.G.F.; LIMA, M.R.; SILVA, D.A. Qualidade da casca e da madeira de nove espécies de eucalipto para produção de carvão vegetal. Revista Brasileira de Ciências Agrárias, v.12, n.3, p.386-390. 2017. https://doi.org/10.5039/agraria.v12i3a5461.

JÚNIOR, A. F. D.; ANDRADE, A. M.; CARVALHO, A. M.; BENÍCIO, E. L.; BRITO, J. O. Produção de briquetes de moinha de carvão vegetal e resíduos lignocelulósicos visando uso bioenergético. Scientia Forestalis, Piracicaba, v. 44, n. 110, p. 453-462, junho 2016. DOI: dx.doi.org/10.18671/scifor.v44n110.18

JUVILLAR, J. B. **Tecnologia de transformação da madeira em carvão**. In: FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS CETEC. Uso da madeira para fins energéticos. Belo Horizonte, 1980. p. 67-82.

KOSKELA, A.; SUOPAJÄRVI, H.; FABRITIUS, T. Interaction between coal and lignin briquettes in co-carbonization. Fuel, v. 324, p. 124823, 2022.

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

LOUREIRO, B. A., ASSIS, M. R., MELO, I. C. N. A., OLIVEIRA, A. F. C. F., & TRUGILHO, P. F. (2021). Rendimento gravimétrico da carbonização e caracterização qualitativa do carvão vegetal em clones de híbridos de Corymbia spp para uso industrial. Ciência Florestal, 31(1), 214–232. https://doi.org/10.5902/1980509836120

MACHADO, J. G. M. S.; OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. F. Reactivity of brazilian coal, charcoal, imported coal and blends aiming to their injection into blast furnaces. Material Research, v.13, n.3, p.287-292, 2010.

MARTINEZ, C. L. M.; SERMYAGINA, E.; CARNEIRO, A. de C. O.; VAKKILAINEN, E.; CARDOSO, M. Production and characterization of coffee-pine wood residue briquettes as an alternative fuel for local firing systems in Brazil. Biomass and Bioenergy, United Kingdom, v. 123, p. 70–77, 2019.

MARTINS, Mariana Provedel. Produção e avaliação de briquetes de finos de carvão vegetal compactados com resíduo celulósico proveniente da indústria de papel e celulose1. Revista Árvore, v. 40, n. 1, p. 173-180, 2016.

MEIRA, A. M. Diagnóstico Socioambiental e Tecnológico da Produção de Carvão Vegetal do Município de Pedra Bela Estado de São Paulo. Piracicaba- SP. ESALQ/USP. 99p. 2002

MUYLAERT, M. S.; SALA, J.; FREITAS, M. A. V. The charcoal's production in Brazil process efficiency and environmental effects. Renewable Energy, v.16, n.1-4, p.1037-1040, 1999.

OLIVEIRA, E. Correlação entre parâmetros de qualidade da madeira e do carvão de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden. 1988. 47 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1988.

OLIVEIRA, J. B.; FILHO, A. V.; MENDES, M.G.; GOMES, P.A. Produção de carvão vegetal – aspectos técnicos. In: FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS CETEC. **Produção e utilização de carvão vegetal.** Belo Horizonte, 1982. p.59-74.

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

OLIVEIRA, A. F. et al. Análise de qualidade do carvão para consumo doméstico de quatro municípios do Estado do Paraná. Revista Brasileira de Energias Renováveis, vol. 4, p.102-111, 2015.

OLIVEIRA, R. S., DA SILVA, L. F. F., ANDRADE, F. W. C., TRUGILHO, P. F., DE PAULA PROTÁSIO, T., GOULART, S. L. Qualidade do carvão vegetal comercializado no Sudeste Paraense para cocção de alimentos. Revista de Ciências Agrárias: Amazonian Journal of Agricultural and Environmental Sciences, 62, 2019.

ONAJI, P.B.; SIEMONS, R.V. Production of charcoal briquettes from cotton stalks in Malawi: Methodology for feasibility studies using experiences in Sudan. Biomass and Bioenergy, v.4, p.199-211, 1993.

PAINEL FLORESTAL. Carvão vegetal na produção de ferro gusa só acontece no Brasil. Disponível em: <a href="http://www.painelflorestal.com.br/noticias/mercado/carvao-vegetal-na-producao-de-ferro-gusa-so-acontece-no-brasil">http://www.painelflorestal.com.br/noticias/mercado/carvao-vegetal-na-producao-de-ferro-gusa-so-acontece-no-brasil</a>. Acesso em: janeiro de 2014.

PEREIRA, F.A.; CARNEIRO, A.C.O.; VITAL, B.R.; DELLA LUCIA, R.M.; ATRICIO JÚNIOR, W.; BIANCHE, J.J. **Propriedades físico-químicas de briquetes aglutinados com adesivo de sódio**. Floresta e Ambiente, v.16, n.1, p.23-29, 2009.

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

RESENDE, D. R.; ARAUJO, E. S.; LOURENÇO, M. S.; ZIDANES, U. L.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F.; MORI, F. A. Potencial energético dos resíduos do processamento de café combinados com finos de carvão vegetal. Research, Society and Development, v. 10, n. 15, e326101523012, 2021

REZENDE, J.B.; SANTOS, A.C.D. A cadeia produtiva do carvão vegetal em Minas Gerais: pontos críticos e potencialidades. Viçosa: EPAMIG. Boletim Técnico, 2010.

SANTOS, M. A. S. Parâmetros da qualidade do carvão vegetal para uso em alto-forno. In: **Fórum Nacional de carvão vegetal.** Belo Horizonte, 2008. Disponível em: <a href="http://www.painelflorestal.com.br/exibeNews.php?id=1784">http://www.painelflorestal.com.br/exibeNews.php?id=1784</a>>. Acesso em: 12 de novembro de 2013.

SANTOS, S.F.O.M.; PIEKARSKI, C.M.; UGAYA, C.M.L.; DONATO, D.B.; BRAGHINI, A.; FRANCISCO, A.C.; CARVALHO, A.M.M.L. Life cycle analysis of charcoal production in masonry kilns with and without carbonization process generated gas combustion. Sustainability, v.9, n.9, e1558, 2017. https://doi.org/10.3390/su9091558.

SETTE JR, C. R.; MORAES, M. D. A.; CONEGLIAN, A.; RIBEIRO, R. M.; HANSTED, A. L. S.; YAMAJI, F. M.; Forest harvest by products: use of waste as energy. Waste Management 2020, 114, 196.

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

SILVA, R. L.; SEYE, O.; PATELLY JR, J. R. Carvão vegetal de madeiras nativas do Cerrado em aplicações siderúrgicas e energéticas. Revista em Agronegócio e Meio Ambiente, Maringá (PR). DOI:10.17765/2176-9168. 2021. v14. n4 e 8364 e-ISSN: 2176-9168.

SINDIFER, SINDICATO DA INDÚSTRIA DE FERRO NO ESTADO DE MINAS GERAIS. Anuário estatístico, 2022. Disponível em <a href="http://sindifer.com.br/sndfr/anuario-estatistico/#dearflip-df\_4075/1/">http://sindifer.com.br/sndfr/anuario-estatistico/#dearflip-df\_4075/1/</a>. Acesso em: dezembro de 2022.

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

TERRA, T. D. R.; VIEIRA, R. S.; BARAÚNA, E. E. P. Prediction of Properties of Sclerolobium paniculatum and Qualea grandiflora Charcoal. FLORAM, vol.26, e20160072, 2019. DOI: 0.1590/2179-8087.007216. e-ISSN 2179-8087.

VIEIRA, J. S. C.; DA SILVA NASCIMENTO, N.; CASTRO, W. S. **Produção e** caracterização física e mecânica de briquetes obtidos de carvão vegetal. RQI – Revista de química Industrial, 767ª edição, p. 58-67, 2º trimestre 2020.

VITAL, B. R.; ANDRADE, A. M.; VALENTE, O. F.; CAMPOS, J. C. C. Influência da casca no rendimento e na qualidade do Carvão vegetal de *Eucalyptus grandis*. IPEF, Piracicaba, v. 41/42, n. 5, p. 44-49, 1989.

WARNES, A. Savage barbecue: race, culture and the invention of america's first food. Geórgia: Library, 2008. 201 p.

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

ZHANG, G.; SUN, Y.; XU, Y. Review of briquette binders and briquetting mechanism. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Netherlands, v. 82, p. 477–487, 2018. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.072.

ZHENG, W. et al. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 181, n. 1/3, p. 121- 6, 2010.