



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

UTILIZAÇÃO DO LINTER HIDROLISADO
COMO FONTE DE ENERGIA

Emilia Gonçalves da Mota

Uberlândia
2009



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**UTILIZAÇÃO DE LINTER HIDROLISADO
COMO FONTE DE ENERGIA**

Emilia Gonçalves da Mota

**Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos necessários à obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química, área
de concentração e Desenvolvimento de
Processos Químicos.**

Uberlândia – MG

2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

M917u Mota, Emilia Gonçalves da, 1978-
Utilização de linter hidrolisado como fonte de energia / Emilia
Gonçalves da Mota. - 2009.
64 f. : il.

Orientador: José Roberto Delalibera Finzer.
Co-orientador: Eloízio Júlio Ribeiro.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Pro-
grama de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Briquetes - Teses. 2. Algodão - Sementes - Teses. 3. Resíduos or-
gânicos - Teses. I. Finzer, José Roberto Delalibera. II. Ribeiro, Eloízio
Júlio. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Gradua-
ção em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 662.81

Dedicatória

Dedico esse trabalho aos meus pais José Orlando e Maria da Glória (*in memoriam*).

Ao meu marido Claudio Manuel da Silva.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter dado-me capacidade, saúde e força nos momentos difíceis, levando-me a mais uma conquista pessoal e profissional.

Agradeço ao meu marido Claudio Manuel da Silva pela compreensão, carinho e apoio durante todo o tempo da realização desse trabalho e em todos os outros momentos da minha vida.

Agradeço minha família pelo apoio e motivação nas decisões de minha vida e em especial aos meus pais que sempre me apoiaram e me ajudaram ao longo desta caminhada.

Ao meu orientador Prof. José Roberto Delalibera Finzer, agradeço pela orientação, amizade, confiança e principalmente por acreditar na importância desse trabalho.

Ao Prof. Eloízio Júlio Ribeiro agradeço pela co-orientação científica e didática, atenção e amizade.

Ao Prof. Ubirajara Coutinho Filho agradeço pela atenção e contribuições para o aprimoramento dessa dissertação.

À Cotton Tecnologia de Sementes por ter dado o suporte para realização do trabalho e pela credibilidade depositada em nosso trabalho.

À MAEDA S.A agradeço pela disponibilidade dos equipamentos de briquetagem.

A Óxidos do Brasil pela concessão da bolsa de mestrado.

À Dr^a Marília Assunta Sfredo, por aceitar compôr a banca de defesa e por todas as contribuições para enriquecimento do trabalho.

Aos funcionários José Henrique, Silvino Joaquim, Cleide, Thiago, Zuleide, pela atenção e auxílio.

Aos meus grandes amigos Ricardo Corrêa e Rafael Dias pela amizade, incentivo e companheirismo.

Aos amigos do Mestrado e Doutorado em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia: Adriene, Alaine, Andréia, Davi, Flávia, José Luiz, Marcos, Mariana, Mauro, Ricardo Malagoni, Ricardo Pires, Sandra, Patrícia, e a todos os outros não citados, que também contribuíram, pela amizade e incentivo.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	ii
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
 CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	 01
 CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	 07
 2.1 O Linter.....	07
2.2 Deslintamento.....	08
2.2.1 Deslintamento Mecânico Industrial.....	09
2.2.2 Aplicações do Linter do Tipo 1, 2 e 3.....	10
2.3 Deslintamento para Indústria de Produção de Sementes.....	11
2.3.1 Processo por Flambagem.....	11
2.3.2 Processo de Deslintamento Químico.....	11
2.3.2.1 Processo Úmido via Ácido Concentrado.....	12
2.3.2.2 Processo Úmido via Ácido Diluído.....	12
2.3.2.3 Processo Seco via Gás.....	13
2.4 Resíduos.....	14
2.4.1 Resíduos Ligno-celulósicos.....	15
2.4.2 Processos Sustentáveis e suas Aplicações na Indústria.....	15
2.5 Briquetagem.....	16
2.5.1 Parâmetros de Emissões Gasosas.....	17
2.5.2 Avaliação da Qualidade dos Briquetes.....	17
2.5.3 Tipos de Briquetagem.....	18
2.5.3.1 Briquetagem com Aglutinantes.....	18
2.5.3.2 Briquetagem sem Aglutinantes.....	19
2.5.3.3 Briquetagem a Quente.....	19
2.6 Briquetagem de Resíduo Ligno-celulósico.....	20

2.6.1	Tipos de Equipamentos para Compactar Resíduos Ligno-celulósicos.....	20
2.6.2	Efeitos da Compactação.....	21
2.6.3	Vantagens do Briquete em Relação ao Resíduo em Forma Natural...	22
2.7	2.7.1 Usina de Briquetagem.....	23
	2.7.2 Custo do Briquete.....	24
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS.....		25
3.1	Materiais.....	32
3.1.1	Reagentes.....	32
3.1.2	Equipamentos.....	32
3.1.3	Vidrarias e Artefatos de Laboratório.....	33
3.1.4	Software.....	33
3.2	Métodos.....	34
3.2.1	Caracterização das Amostras.....	34
3.2.1.1	Granulometria do Linter Hidrolisado e Linter Neutralizado.....	34
3.2.1.2	Composição Química.....	35
3.2.1.3	Umidade Total do Linter.....	36
3.2.1.4	Densidade do Linter.....	36
3.2.1.5	Umidade Total dos Briquetes.....	36
3.2.1.6	Umidade de Higroscopia dos Briquetes.....	37
3.2.1.7	Densidade dos Briquetes.....	37
3.2.1.8	Teor de Material Volátil.....	37
3.2.1.9	Teor de Cinzas dos Briquetes.....	38
3.2.1.10	Teor de Carbono Fixo dos Briquetes.....	39
3.2.1.11	Teor de Enxofre dos Briquetes.....	40
3.2.1.12	Teor de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio dos Briquetes.....	40
3.2.1.13	Poder Calorífico Superior e Inferior dos Briquetes.....	40
3.2.1.14	Caracterização dos Gases da Combustão dos Briquetes.....	41
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		42

4.1	Resultados da Caracterização do Linter de Algodão.....	42
4.1.1	Análise Granulométrica.....	42
4.1.2	Umidade Total do Linter Hidrolisado, Linter Neutralizado e Linter Mecânico.....	44
4.1.3	Densidade do Linter Hidrolisado, Linter Neutralizado e Linter Mecânico.....	45
4.1.4	Análise Composicional.....	45
4.2	Resultados da Caracterização dos Briquetes.....	47
4.2.1	Umidade total e Umidade de Higroscopia.....	47
4.2.2	Densidade	47
4.2.3	Teor de Material Volátil.....	48
4.2.4	Teor de Cinzas.....	48
4.2.5	Teor de Carbono Fixo.....	49
4.2.6	Teor de Enxofre.....	50
4.2.7	Teor de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio.....	50
4.2.8	Poder Calorífico.....	51
4.2.9	Resultado dos Gases da Combustão.....	52
4.2.10	Cálculo do Teor de SO ₂ para o Briquete de Linter Neutralizado.....	53
4.2.10.1	Briquete de Linter Neutralizado.....	53
4.2.10.2	Queima do Briquete de Linter Neutralizado.....	53
5.1	Conclusões.....	59
5.2	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	61
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	(a) flor; (b) maçã; e (c) capulho.....	03
Figura 2.1	Síntese da celulose.....	07
Figura 2.2	Semente de algodão com linter.....	09
Figura 2.3	Linter do tipo 1.....	10
Figura 3.1	(a) tanque de armazenamento de ácido sulfúrico; (b) alimentação de sementes de algodão com linter.....	25
Figura 3.2	(a) Sementes com linter; (b) Dispositivo de mistura.....	26
Figura 3.3	(a) reatores; (b) esteira transportadora.....	27
Figura 3.4	(a) Semente deslintada; (b) processo de empacotamento.....	28
Figura 3.5	(a) ciclones; (b) resíduo gerado após o deslintamento.....	29
Figura 3.6	(a) linter hidrolisado; (b) linter neutralizado; e (c) linter mecânico.....	30
Figura 3.7	Esquema de funcionamento da briquetadeira.....	31
Figura 3.8	(a) briquetadeira; (b) cilindro para passagem do briquete.....	31
Figura 3.9	(a) Briquetes de linter hidrolisado; (b) briquete de linter neutralizado; (c) briquete de linter mecânico.....	32
Figura 3.10	Vista do Espectrômetro Sequencial de Fluorescência de Raios X.....	35
Figura 3.11	Vista do Forno Mufla.....	40
Figura 3.12	(a) Queima do briquete de linter mecânico; (b) Queima do briquete de linter neutralizado.....	41
Figura 4.1	Valores Preditos versus Valores observados.....	43
Figura 4.2	Valores Preditos versus Valores observados.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Composição média do caroço de algodão com e sem linter.....	8
Tabela 2.2	Parâmetros de emissões gasosas (mg/m^3).....	17
Tabela 2.3	Propriedades dos materiais, processos e equipamentos.....	18
Tabela 2.4	Tipos de aglutinantes.....	19
Tabela 2.5	Característica de alguns resíduos antes e após a compactação.....	22
Tabela 2.6	Comparação entre diversos briquetes com a lenha.....	22
Tabela 2.7	Teor de enxofre, poder calorífico superior e inferior do briquete de linter mecânico.....	23
Tabela 3.1	Diâmetros de peneiras utilizadas na determinação do diâmetro médio....	34
Tabela 4.1	Dados de peneiramento do linter hidrolisado.....	42
Tabela 4.2	Dados da regressão do peneiramento do linter hidrolisado.....	43
Tabela 4.3	Dados do peneiramento do linter neutralizado.....	43
Tabela 4.4	Dados da regressão do peneiramento do linter neutralizado.....	44
Tabela 4.5	Resultado da umidade do linter hidrolisado, neutralizado e mecânico.....	45
Tabela 4.6	Densidade do linter hidrolisado, neutralizado e mecânico.....	45
Tabela 4.7	Resultado da composição química do linter mecânico, hidrolisado e do linter neutralizado.....	46
Tabela 4.8	Resultados da umidade total e da umidade de higroscopia dos briquetes.	47
Tabela 4.9	Resultado da densidade dos briquetes.....	48
Tabela 4.10	Resultado do teor de matéria volátil.....	48
Tabela 4.11	Resultado do teor de cinzas.....	49
Tabela 4.12	Resultado do teor de carbono fixo.....	49
Tabela 4.13	Resultado do teor de enxofre.....	50
Tabela 4.14	Resultado do teor de carbono.....	50
Tabela 4.15	Resultado do teor de hidrogênio.....	51
Tabela 4.16	Resultado do teor de nitrogênio.....	51
Tabela 4.17	Resultado do poder calorífico superior.....	51
Tabela 4.18	Resultado do poder calorífico inferior.....	51
Tabela 4.19	Resultado da caracterização dos gases da queima do briquete de linter neutralizado e linter mecânico.....	52

RESUMO

Para obtenção do linter, proveniente de deslinteramento químico, foi utilizado ácido sulfúrico diluído, misturando-o com sementes de algodão oriundas do processo de descaroçamento. A retirada do linter aderido às sementes de algodão facilita o plantio, por possibilitar a fluidez adequada, o que evita excesso de sementes dispostas em um mesmo local no plantio. O processo de deslinteramento foi realizado na empresa Cotton Tecnologia de Sementes segundo as etapas: 1) mistura de ácido sulfúrico de concentração 11 a 12 % com as sementes com linter aderido; 2) transporte do material por elevador de canecas até uma rosca sem fim que alimenta um reator; 3) reação do linter com H_2SO_4 em reator de tambor rotativo perfurado no qual ocorre escoamento do ar aquecido à temperatura de $120^{\circ}C$, sendo o tempo de reação de 1 h e 15 minutos (nesta etapa o linter se desprende do tegumento da semente); 4) o linter hidrolisado é transportado pelo ar de exaustão e separado em um ciclone; 5) na descarga do ciclone o resíduo é transportado por uma rosca sem fim e reage com hidróxido de sódio a 5% adicionado na proporção de 20% em massa, ocorrendo a neutralização parcial do ácido sulfúrico. O linter neutralizado foi transformado em briquetes na empresa Maeda S.A (Itumbiara – GO). A análise granulométrica possibilitou quantificar o diâmetro médio de Sauter do linter hidrolisado e neutralizado que foram de 0,22 mm e 0,17 mm, respectivamente. A densidade do linter hidrolisado e neutralizado foram 630 kg/m^3 e 520 kg/m^3 , respectivamente e os briquetes elaborados tiveram as densidades, respectivas, 1480 kg/m^3 e 1580 kg/m^3 . Os briquetes de linter neutralizados foram analisados quimicamente, obtendo-se os resultados (base seca): 82,95% de matéria volátil; 16,57% de carbono fixo; 0,48% de cinzas; 0,25% de enxofre. O poder calorífico superior e inferior do briquete de linter neutralizado foram (base seca): 17.432 kJ/kg e 16.095 kJ/kg , respectivamente. Efetuou-se a queima do briquete, análise dos gases e cálculo da concentração de SO_2 ($172,4\text{ mg/m}^3$) emitido nos gases de combustão do briquete de linter neutralizado. Esta concentração foi inferior aos parâmetros do CONAMA (280 mg/m^3) e CETESB (262 mg/m^3) o que atende a legislação no Brasil.

Palavras-chave: linter, deslinteramento químico, briquetes.

ABSTRACT

So as to obtain linter from cotton seeds originating from the chemical delinting process, diluted sulfuric acid was used. This was mixed with cotton seeds originating from the ginning process. The need for removal of the linter remaining on the cotton seeds facilitates sewing as this allows for adequate flow, and so avoids an excess of seeds being placed in the same spot during sewing. The delinting process was carried out at the *Cotton Tecnologia de Sementes Company* obeying the following stages: 1) mixture of sulfuric acid at concentration of 11 to 12% with the seeds covered with linter; 2) transport of material using conveyor buckets to a worm helix which feeds a reactor; 3) reaction of linter with H_2SO_4 in perforated rotating drum reactor in which the warm air flowing at a temperature of 120°C , while the reaction time is of 1 h and 15 minutes (at this stage the linter comes off the seed tegument or outer husk); 4) the hydrolyzed linter is transported by exhaust (exit) air and separated in a cyclone separator; 5) at the unloading of the cyclone separator the residue is transported by a worm helix and receives sodium hydroxide at 5 % in the proportion of 20 % mass, and so allowing for the partial neutralization of the sulfuric acid. The neutralized linter was transformed in briquettes at the Maeda S.A company (Itumbiara - GO). The screen analysis showed that the average Sauter diameter of the hydrolyzed and neutralized linter was 0,22 and 0,17 mm, respectively. The density of the hydrolyzed and neutralized linter was 630 kg/m^3 and 520 kg/m^3 , respectively and the briquettes developed had densities of 1480 kg/m^3 and 1580 kg/m^3 , respectively. The neutralized linter briquettes were analyzed chemically and the following results were obtained (dry base): 82,95 % of volatile matter; 16,57 % of fixed carbon; 0,48 % of ashes; 0,25 % of sulfur. The superior and inferior calorific value of the neutralized linter briquettes were (dry base): 17.432 kJ/kg and 16.095 kJ/kg, respectively. The briquettes were burned, the gases were analyzed and calculated the concentration of SO_2 ($172,4 \text{ mg/m}^3$) emitted in the combustion gases of the neutralized linter briquettes. This concentration was inferior to the CONAMA (280 mg/m^3) and CETESB (262 mg/m^3) parameters which places it within the Brazilian legislation requirements.

Key words: linter, chemical delinting, briquettes.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A evolução do consumo de energia elétrica representa um valioso indicativo do comportamento socioeconômico de uma sociedade. Aspectos como crescimento da produção industrial, evolução demográfica e inserção de novos hábitos de consumo estão intimamente ligados ao uso de eletricidade como insumo básico. Alguns dados que comprovam a tese: de 2005 a 2015, o PIB deverá crescer de R\$ 1,819 trilhão para R\$ 2,745 trilhões, a população brasileira passará dos atuais 182 milhões para mais de 202 milhões, e o PIB per capita deverá atingir a R\$ 13.560 ao ano, contra os atuais R\$ 9.967 anuais. Com base nessas perspectivas, estima-se que, no mesmo período, o consumo de energia elétrica do País passará de 374 TWh para 618 TWh. Já o consumo de eletricidade per capita, dos atuais 2.046 kWh/ano, chegará a 3.052 kWh/ano (ANEEL, 2008). Por isso, sem dúvida, o grande desafio para o século XXI será a geração de energia em quantidade suficiente para sustentar o vertiginoso crescimento globalizado.

Durante muitas décadas, o petróleo foi o grande propulsor da economia internacional, chegando a representar quase 50% do consumo mundial de energia primária, no início dos anos 1970. Embora declinante ao longo do tempo, sua participação nesse consumo representou cerca de 43%, segundo a Agência Internacional de Energia (2003), e deverá manter-se expressiva por várias décadas.

Além de predominante no setor de transportes, o petróleo ainda é o principal responsável pela geração de energia elétrica em diversos países do mundo. Apesar da expansão recente da hidroeletricidade e da diversificação das fontes de geração de energia elétrica verificada nas últimas décadas, o petróleo foi responsável por aproximadamente 7,9% de toda a eletricidade gerada no mundo (IEA, 2003).

A alta vertiginosa do preço do petróleo, considerado até então como a forma menos onerosa de energia, provocou uma corrida mundial ao desenvolvimento de fontes de energia alternativas. Milhões de dólares são gastos em pesquisas nesse setor, buscando soluções rápidas para a substituição econômica do petróleo.

Percebeu-se, então, a abundância de biomassa existente e disponível no planeta, hoje estimada em dois trilhões de toneladas. Isso corresponde a mais ou menos 3.000 EJ por ano, ou seja, oito vezes o consumo mundial de energia primária ao final da década de 90.

Do ponto de vista energético, biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica, vegetal ou animal, que pode ser utilizada na produção de energia. A biomassa é uma forma indireta de energia solar, convertida em energia química, através da fotossíntese, base dos processos biológicos de seres vivos (ANEEL, 2008). Nessa definição podem ser incluídos alguns resíduos de origem orgânica.

Resíduos são provenientes de processos de diversas atividades da comunidade e podem ser de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e ainda da varrição pública, incluindo-se, nesta definição, tudo o que resta dos sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou aqueles que exijam para isto soluções técnicas e economicamente viáveis de acordo com a melhor tecnologia disponível.

Os resíduos apresentam-se nos estados sólido, líquido e gasoso. O resíduo sólido industrial é bastante variado, podendo ser representado por cinzas, lodos, óleos, soluções alcalinas ou ácidas, plásticos, papel, madeira, fibras, borracha, metal, escórias, vidros, cerâmicas.

Muitos resíduos, gerados a partir de atividades econômicas e considerados indesejáveis pelas empresas que os produzem, possuem potencial para exploração econômica. Podem ser úteis para aumentar a eficiência dos processos no aproveitamento e redução de impactos sócio-ambientais e tem-se desenvolvido e aperfeiçoado tecnologias de conversões como gaseificação, compactação (briquetagem) e pirólise.

O linter, que são as fibras curtas aderidas a semente de algodão, remanescente do processo de descaroçamento do capulho do algodoeiro, em alguns casos, pode ser considerado como um resíduo industrial.

Durante o desenvolvimento vegetativo do algodoeiro (*Gossypium hirsutum* L.) são formadas as flores, as maçãs e finalmente os capulhos, de onde se extraem as fibras do algodoeiro, pelo processo denominado descaroçamento. As fibras são formadas a partir do alongamento das células da epiderme do óvulo, que após a fecundação inicia seu desenvolvimento culminando com a formação de nova semente. A semente de algodão apresenta em média, a seguinte composição: 12,5% de linter, 15,2% de óleo bruto, 46,7% de torta (resíduo da extração do óleo), 20,7% de casca e 4,9% de resíduos, produzidos no processo industrial (BELTRÃO, 2000).

A Figura 1.1 mostra a seqüência do desenvolvimento vegetativo do algodoeiro (*Gossypium hirsutum* L.).



(a)



(b)



(c)

Figura 1.1- (a) flor; (b) maçã; (c) capulho.

As fibras do algodoeiro, como as do linter, são constituídas essencialmente de celulose. São consideradas, economicamente as mais importantes, tendo larga aplicabilidade no uso cotidiano.

O linter, constituído por fibras curtas, com 3 a 12 mm, não é retirado no processo de beneficiamento do algodão, quando as fibras são separadas das sementes. É constituído praticamente por celulose, tendo ainda, em pequenas quantidades, pectinas, constituintes minerais, lipídeos (óleo e ceras) e resinas.

O linter de algodão é um subproduto da cotonicultura, de grande valor econômico. É utilizado para produção de celulose de variadíssima aplicação na indústria têxtil, eletrônica, tintas e vernizes. Na indústria bélica é componente fundamental na fabricação de explosivos. Destaca-se como principal componente na fabricação de papel moeda e, em geral, é utilizado para produção de algodão hidrófilo, tecidos cirúrgicos e absorventes. Na indústria alimentícia é utilizado para moldar os mais diversos tipos de embutidos.

Segundo o número de cortes processados no deslinteramento da semente, é chamado linter de primeiro corte, de segundo corte e de terceiro corte. O de primeiro corte, que apresenta fibras mais longas, é usado para fabricação de algodão hidrófilo (absorvente) e tecidos cirúrgicos. O linter de segundo e terceiro cortes são usados para fabricação de celulose.

Em 1992, a indústria brasileira de sementes introduziu uma nova tecnologia para produção de sementes de algodão, denominada Deslinteramento Químico de Sementes de Algodão, que revolucionou a cotonicultura nacional. Antes, toda a lavoura de algodão brasileira era plantada com sementes contendo linter, ou seja, as sementes continham essas fibras curtas, não retiradas do processo de descaroçamento. Isso dificultava muito o plantio porque não permitia necessária fluidez das sementes no momento da semeadura, ocasionando excesso de plantas germinadas. Era necessário, então, promover o desbaste, consistindo no arranque do excesso de plantas. Essa tecnologia permitiu que o Brasil com suas grandes áreas agricultáveis se tornasse, em menos de 10 anos, o quarto maior exportador mundial de fibras de algodão, gerando divisas superiores a US\$ 500 milhões anuais, além do suprimento interno de fibras, calculado em US\$ 1,5 bilhão (CONAB, 2007).

Essa nova tecnologia recomendada consiste em submeter as sementes com linter a um processo de hidrólise ácida, utilizando-se ácido sulfúrico diluído. Para tanto, as sementes são misturadas a uma solução de ácido sulfúrico diluído em água. Em seguida colocadas em um reator de mistura específico, submetidas ao aquecimento para evaporação da água de diluição e conseqüente concentração do ácido. Ao atingir a concentração de 98%, ocorre a

reação de hidrólise ácida. O linter nesse momento torna-se muito seco e quebradiço e desprende-se do tegumento da semente, sendo então separado por sucção. O linter produzido nesse processo é recolhido e armazenado em *big bags* para posterior utilização. O linter hidrolisado não se presta à utilização usual, por não possuir mais as características da celulose original e torna-se um resíduo industrial que necessita de cuidados especiais, como a sua correta neutralização, antes de ser depositado no meio ambiente.

A disposição de resíduos industriais é motivo de preocupação constante em todo o mundo e, cada vez mais, certificações legais são estabelecidas em conjunto com diversos países.

Um dos mais importantes é a Convenção da Basileia, adotada sob a égide da Organização das Nações Unidas, concluída em Basileia, Suíça, em 22 de março de 1989, e promulgada pelo governo brasileiro, através do Decreto nº 875, de 19 de julho de 1993.

O Brasil possui um bom elenco de leis ambientais, porém, nem sempre é dada a devida atenção ao seu cumprimento seja por desconhecimento das leis que regem a matéria ou por dificuldades operacionais ou econômicas. Em muitos casos, o custo do tratamento adequado dos resíduos industriais é tão elevado que chega a inviabilizar a atividade principal. No entanto, é necessário que as normas sejam conhecidas e cumpridas evitando-se a irreversível degradação futura do meio ambiente.

Para tanto, uma das iniciativas governamentais foi a criação da REBRAMAR, Rede Brasileira de Manejo Ambiental de Resíduos, instituída pela Portaria Normativa IBAMA Nº 45, de 29 de junho de 1995, publicada no Diário Oficial da União de 6 de julho do mesmo ano, cuja proposta é facilitar o intercâmbio, difusão e acesso dos membros da Rede aos conhecimentos e experiências que dizem respeito ao manejo de resíduos.

O ácido sulfúrico quando presente na forma residual de algum processo, é considerado como resíduo perigoso, de acordo com o Anexo I, na categoria Y34, classe H8, código CER 060101, do Catálogo Europeu de Resíduos, e como tal deve ser tratado antes de sua disposição ao meio ambiente.

Por ser um ácido forte é utilizado no processo de deslignamento químico de sementes de algodão. Atua como catalisador da reação de hidrólise ácida parcial que ocorre quando em contato com a fibra de algodão, constituída de celulose. O resultado final desse processo gera um resíduo, composto de celulose parcialmente hidrolisada, materiais inertes, pectinas, ceras e o ácido sulfúrico utilizado.

Estima-se que no Brasil são gastos, anualmente, na produção de sementes de algodão, 2.144.280 litros de ácido sulfúrico concentrado. Desses, cerca de 2.042.280 litros

residuais são dispostos diretamente no solo, em lagoas artificiais, sem tratamento adequado (COTTON, 2008).

Uma das formas de aproveitar o linter de algodão adequadamente e buscar uma nova fonte de energia alternativa seria fazer a briquetagem do mesmo.

A briquetagem é um processo de compactação de resíduos agrícolas, tais como casca de arroz, resíduos de algodão, madeira, bagaço de cana entre outros. Estas sobras transformadas em briquetes substituem com enormes vantagens a queima do óleo combustível e madeiras em fornalhas e lareiras.

Os briquetes podem ser produzidos em tamanhos uniformes para facilitar o transporte, embalagem, armazenagem e a alimentação em fornalhas. Reduz a poluição ambiental, pois gera menor quantidade de fuligem e cinzas do que o mesmo material queimado a granel. A baixa umidade dos briquetes garante um poder calorífico homogêneo. A redução de volume na compactação é da ordem de 4 a 10 vezes.

O objetivo principal deste trabalho é gerar informações para utilização do linter hidrolisado de algodão, na forma de briquetes, para a geração de energia térmica, possibilitando o uso racional e econômico do resíduo resultante do processo de deslintamento químico de sementes de algodão e a conseqüente não agressão ambiental ocasionada pela sua disposição ao meio ambiente.

Para execução do trabalho, a empresa Cotton Tecnologia de Sementes, sediada em Uberlândia, estabeleceu acordo de parceria com a Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, para o fornecimento do linter parcialmente hidrolisado, bem como o suporte para realização de análises necessárias para caracterizar os briquetes.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – O Linter

Durante o ciclo vegetativo do algodoeiro (*Gossypium hirsutum* L.), na floração, durante a antese, ocorre o início da formação da fibra do algodoeiro. Células da epiderme do óvulo mudam o padrão de crescimento dando início a um processo de alongação. Após, ocorre acumulação de celulose ou engrossamento da parede celular até a sua maturidade. A fase de formação da fibra perdura por aproximadamente 50 dias. A fibra do algodão tem inúmeras aplicações, principalmente nas indústrias têxteis e de papel, tem aproximadamente 35 mm de comprimento e, quando pura, possui alto teor de celulose $((C_6H_{10}O_5)_n)$, cerca de 98% (DELANGHE, 1986).

A celulose é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero (glicose) classificado como polissacarídeo. É um dos principais constituintes das paredes celulares das plantas. A Figura 2.1 apresenta a síntese da celulose.

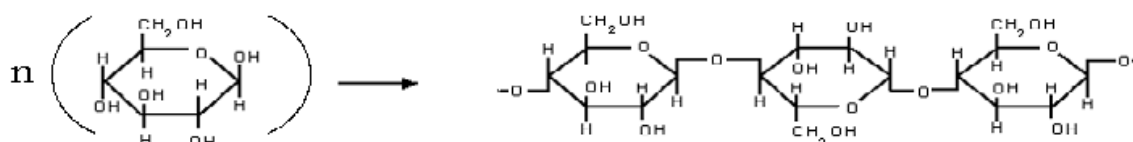


Figura 2.1 – Síntese da celulose.

Na fase de colheita do algodão, as sementes, no interior dos capulhos, encontram-se intimamente ligadas às fibras (CORRÊA, 1989). A separação dessas fibras das sementes é realizada através de máquinas dotadas de serras ou rolos em operação denominada descaroçamento. É a fase mais importante pós colheita, pois se trata do principal objetivo do cultivo de algodão, ou seja, a produção de fibra (CLAVIJO, 1990).

As sementes após o descaroçamento apresentam-se cobertas por grande quantidade de linter, camada fina de fibras curtas, com aproximadamente 3 a 12 mm de comprimento, aderidas ao tegumento, não retiradas no processo de descaroçamento do capulho do algodão. Quando se objetiva a produção de sementes de algodão, o linter constitui-se num agravante às

práticas de beneficiamento, por dificultar a fluidez do volume em processamento.

As sementes aderem-se umas às outras, formando aglomerados. Causa também dificuldades no armazenamento, por servir de abrigo para pragas e agentes patogênicos. Dificulta a semeadura, por impedir a uniformidade de distribuição das sementes, fazendo-se necessário o uso de uma quantidade maior de sementes, ou seja, número excessivo de plantas por área. A presença do linter reduz ainda a capacidade de absorção de água pela semente, retardando a germinação (VIEIRA & BELTRÃO, 1999).

Na Tabela 2.1 indica-se a composição média do caroço do algodão com a presença e a ausência do linter.

Tabela 2.1 - Composição média do caroço de algodão com e sem linter (CHERRY & LEFFLER, 1984).

Item	Caroço de algodão	
	Integral	Sem linter
Matéria seca %	91,6	90,0
Proteína Bruta %	22,5	25,0
Fibra em detergente ácido %	38,8	26,0
Fibra em detergente neutro %	47,2	37,0
Fibra Bruta %	29,5	17,2
Etrato etéreo %	17,8	23,8
Cinza %	3,8	4,5
Composição em minerais		
Cálcio %	0,14	0,12
Magnésio %	0,35	0,41
Fósforo %	0,56	0,54
Potássio %	1,14	1,18
Sódio %	0,008	0,01
Enxofre %	0,2	-
Cobre mg/kg	7,0	11,0
Ferro mg/kg	50,0	108,0
Manganês mg/kg	15,0	14,0
Molibdênio mg/kg	1,6	-
Zinco mg/kg	33,0	36,0

2.2 – Deslintamento

O beneficiamento (descaroçamento de algodão), o qual separa as fibras das sementes (caroço), não consegue remover a porção de fibras curtas aderidas às sementes, denominadas de linter.

A Figura 2.2 apresenta a semente de algodão com fibras curtas aderidas às sementes.



Figura 2.2 – Semente de algodão com linter.

O deslinteramento caracteriza-se na eliminação total ou parcial do linter presente na semente, através do emprego dos processos: mecânicos, por flambagem e químicos (BRUNETTA *et al.*, 2007).

Atualmente, toda semente de algodão utilizada para plantio no Brasil é obrigatoriamente deslinterada, conforme exigência da Portaria Ministerial nº 607, de 14 de dezembro de 2001.

2.2-1 – Deslinteramento Mecânico Industrial

O deslinteramento mecânico industrial é realizado como fase inicial do processo de produção de óleo de algodão. Consiste em repassar os caroços de algodão, já sem as fibras longas retiradas após a operação de descaroçamento, em novas máquinas de serras, muito similares aos descaroçadores. Nesse processo de deslinteramento fica ainda aderido na semente cerca de 1 a 2 % de linter.

O linter assim obtido é classificado conforme a Portaria do Ministério da Agricultura nº55, de 09/02/1990.

- a) linter de 1º corte;
- b) linter de 2º corte;
- c) linter de 3º corte.

O Artigo 33 da referida Portaria define os tipos de linter de 1 a 4, sendo o 1 - o superior - de perfeito estado, seco e de coloração clara e o 4, de bom estado, seco e de coloração mais escura. O linter que estiver fermentado, devido ao elevado teor de umidade,

será desclassificado.

A Figura 2.3 apresenta o linter do tipo 1, proveniente do deslinteramento mecânico industrial.



Figura 2.3 – Linter do tipo 1.

2.2-2 - Aplicações do Linter dos Tipos 1, 2 e 3

O linter de algodão pode ter várias aplicações (CHERRY & LEFFLER, 1984):

- Produção de celulose química de elevado conteúdo de β -celulose;
- Estofamento de automóveis, enchimentos de almofadas e colchões;
- Matéria básica para a elaboração do algodão hidrófilo (absorvente) e tecidos cirúrgicos;
- Na indústria bélica, empregado na preparação de pólvora e outros explosivos como o TNT (trinitrotolueno);
- Misturado com a lã para a fabricação de tecidos, variada aplicação na indústria têxtil;
- Utiliza-se de modo geral para moldar os mais diversos produtos elaborados pela indústria de embutidos;
- Fabricação de papel moeda;
- Fabricação de espessantes para a indústria alimentícia e de limpeza.

A matéria-prima para fabricação do algodão hidrófilo (de farmácia) é o linter puro, sem constituintes como lipídeos, ceras, alcanos, proteínas e substâncias pécicas, restando somente a celulose (polímero de glicose). Para obtenção deste produto, o linter natural é tratado via processo de digestão, onde as substâncias retromencionadas são solubilizadas (BELTRÃO, 2000).

O linter do Tipo 4 pode ser utilizado como fonte de energia e uma das formas de

valorizá-lo seria fazer a briquetagem do mesmo.

2.3 – Deslintamento para Indústria de Produção de Sementes

Tem-se tentado remover o linter das sementes, para a produção de sementes, através de vários processos. O mais antigo, foi o processo mecânico, agora consistindo em submeter as sementes a uma segunda ou terceira operação de descaroçamento, usando descaroçadores adaptados com serras finas e com menor espaçamento entre elas (BRUNETTA *et al.*, 2007).

O processo mecânico melhora a plantabilidade das sementes, porém não de forma suficiente e eficiente. Além disso, no deslintamento mecânico ocorrerem danos às sementes, facilitando a entrada de microrganismos, o que afeta a germinação, vigor e reduz a capacidade de armazenamento (PÁDUA & VIEIRA, 2001).

2.3.1- Processo por Flambagem

As limitações do processo mecânico levaram os pesquisadores a testarem outros métodos, como o deslintamento por flambagem, que consiste no escoamento das sementes por um túnel com chamas, provocando a queima do excesso de linter. Apesar de melhorar a plantabilidade ainda não é satisfatório com relação aos aspectos de beneficiamento e, quase sempre, danifica as sementes.

2.3.2 - Processos de Deslintamento Químico

O estudo para promover o deslintamento através de processos químicos com ácido diluído teve início nos Estados Unidos, na década de setenta.

Inicialmente, foram testados vários ácidos fortes capazes de promover a degradação da celulose do linter, sem afetar a qualidade das sementes. Concluiu-se como os mais adequados o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico (JONES, 1980 *apud* DELOUCHE, 1986). Os processos de deslintamento químico, realizados após o mecânico, são considerados rápidos e muito eficientes, pois desintegram completamente o linter (FAPAMIG, 1997).

No entanto, as práticas, se não perfeitamente conduzidas podem provocar alterações nas estruturas protetoras das sementes (CARVALHO & NAKAGAWA, 2000) ou constituindo-se via de acesso a microrganismos (MACHADO, 2000).

Os processos de deslintamento químico atualmente usados são denominados (DELOUCHE, 1986):

- Processo úmido via ácido sulfúrico;

- Processo úmido via ácido diluído;
- Processo seco via gás;

Em qualquer dos processos, o ácido utilizado participa como catalisador do processo da reação de hidrólise da celulose, não formando nenhum composto com o ácido.

2.3.2.1 - Processo Úmido Via Ácido Concentrado

Esse processo é relativamente simples, não requerendo equipamentos especiais para sua condução, embora exigindo extremo cuidado no manuseio do ácido sulfúrico concentrado e rigoroso controle do tempo de residência das sementes junto ao ácido.

Consiste-se em colocar as sementes em um tanque ou reator, juntamente com quantidade definida de ácido sulfúrico concentrado e promover agitação por aproximadamente três minutos. Nesse período ocorre a formação de produto com aspecto de mel, contendo linter degradado, ácido utilizado e glicose.

As sementes são então lavadas com abundância de água, preferencialmente contendo agente neutralizante de acidez, como hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio.

Como as sementes tornaram-se úmidas, devem então ser seca antes do beneficiamento.

Esse processo foi o mais utilizado nos Estados Unidos até 1970 e adotado no Brasil, em 1992, quando se iniciou essa prática no país. É ainda utilizado em países como a África e China.

Para que esse método possa ser utilizado sem causar problemas ambientais é necessário que se faça adequado tratamento do efluente gerado no deslinteramento antes de sua disposição no meio ambiente. Para cada tonelada de semente deslinterada, gera-se cerca de 1300 litros de resíduo líquido, composto, aproximadamente, de 1000 litros de água, 100 litros de celulose parcialmente hidrolisada e 186 litros de ácido sulfúrico.

Por essa razão, vem sendo preterido por ser inviável economicamente o correto tratamento desse grande volume de efluente (COTTON, 2008).

2.3.2.2 - Processo Úmido Via Ácido Diluído

Dowing (1997) pesquisador da empresa americana *Delta Pine Land Company* desenvolveu e patenteou, sob o nº 4064636 o processo de deslinteramento úmido via ácido diluído. O processo utiliza ácido sulfúrico diluído, em quantidades estequiométricas, necessárias à reação de hidrólise.

A grande motivação para o desenvolvimento desse novo processo foi justamente as crescentes exigências das leis ambientais em nível mundial.

Além de providenciar o perfeito beneficiamento das sementes e a conseqüente adequada plantabilidade, o processo utiliza 10 vezes menos ácido que o anterior e produz efluente sólido, de fácil neutralização e de valor econômico, prestando-se como fonte de matéria orgânica, componente de ração animal e potencial produção de etanol (COTTON, 2008).

O processo consiste inicialmente em promover a diluição, com água, do ácido sulfúrico concentrado (98,2%) para em torno de 10%. Em seguida, procede-se a mistura da solução com as sementes com linter em um dispositivo de mistura. As sementes são então conduzidas para um reator, constituído de tambor rotativo com passagem forçada de ar quente.

O ar quente promove a evaporação da água utilizada na diluição do ácido, ao mesmo tempo em que provoca a concentração do ácido aos níveis iniciais. Quando isso ocorre, verifica-se a hidrólise ácida da celulose e o conseqüente desprendimento do linter do tegumento da semente.

Por exaustão, o linter é retirado do reator, conduzido a um ciclone para posterior recolhimento em silos ou *big bags*. Esse linter contém parte do ácido sulfúrico utilizado na reação e, por isso, para sua disposição adequada no solo, como resíduo, deve ser total ou parcialmente neutralizado com CaCO_3 ou NaOH .

As sementes são descarregadas do reator, neutralizadas com carbonato de cálcio (CaCO_3) ou hidróxido de sódio (NaOH), beneficiadas e empacotadas.

Esse é o processo mais utilizado na maioria dos países que produzem sementes deslintadas, entre eles EUA e Austrália.

2.3.2.3 - Processo Seco Via Gás

Originalmente, foi preferido em regiões áridas onde a umidade relativa é baixa e o conteúdo de umidade das sementes na colheita é menor que 9%. As sementes com linter são dispostas, em bateladas, dentro de tambor rotativo especificamente construído e hermeticamente fechado. O tambor é aquecido externamente, até a temperatura de 60-70°C antes da alimentação do cloridreto de hidrogênio, dentro do tanque, na concentração de 0,5 a 2,0 por cento em peso relativo à quantidade de semente. O cloridreto de hidrogênio armazenado sob pressão, entra no tambor, na forma de gás, e penetra entre o linter. Após 5 a

20 minutos ocorre a hidrólise ácida da celulose. O tempo varia de acordo com a umidade, qualidade da semente, a temperatura do tambor e a quantidade de gás alimentado. A celulose assim parcialmente hidrolisada desprende-se do tegumento da semente.

O tambor é aberto para a descarga das sementes e do linter que agora se encontram misturados. Em seguida as sementes são separadas do linter e demais componentes indesejáveis (cascas e sementes quebradas) por máquinas específicas durante o beneficiamento.

As sementes, após o deslinteramento apresentam-se ácidas e devem ser neutralizadas, normalmente utilizando-se amônia. Esse processo requer sofisticados equipamentos e sua operação deve ser rigorosamente controlada, evitando-se danos às sementes, aos operadores do processo e também ao meio ambiente.

Devido principalmente aos danos que podem ser causados ao meio ambiente por vazamento não controlado de NH_3 e de HCl dentro das instalações, esse processo está sendo abolido.

2.4 - Resíduos

Considerando a Resolução CONAMA nº 313 de 29 de outubro de 2002, que dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais (MMA, 2008), no artigo 2º, entende-se que resíduo sólido industrial é todo resíduo que resulte de atividades industriais que se encontre nos estado sólido, semi-sólido e gasoso - quando contido, e líquido - cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública e em esgotos ou corpos d'água, ou exijam, para isso, soluções de melhor tecnologia disponível. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de águas residuais e aqueles gerados em equipamentos de controle de poluição.

Os resíduos industriais são classificados de acordo com a Norma NBR 10004 como:

- Resíduos perigosos (classe I): podem apresentar riscos à saúde pública e ao meio ambiente por causa de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, através da mortalidade ou morbidade, ou ainda provocam efeitos adversos ao meio ambiente quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.
- Resíduos não-inertes (classe II): incluem-se nesta classe os resíduos potencialmente biodegradáveis, combustíveis ou solúveis, com possibilidade de acarretar riscos à saúde ou ao meio ambiente, não se enquadrando nas classificações de resíduos Classe I.
- Resíduos inertes (Classe III): são aqueles que, por suas características intrínsecas, não oferecem riscos à saúde e ao meio ambiente, que, quando amostrados de forma representativa

e submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, a temperatura ambiente, não tem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água.

No Brasil são gerados cerca de 2,9 milhões de toneladas de resíduos sólidos e desses apenas 600 mil toneladas, 22% recebem tratamento adequado, conforme dados da Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais (ABETRE, 2008).

2.4.1 - Resíduos Ligno-Celulósicos

Os resíduos ligno-celulósicos são aqueles que apresentam na sua constituição a lignina e a celulose sendo, em sua maior parte, de origem vegetal, tais como: rejeitos oriundos da indústria madeireira, até mesmo móveis velhos e restos de madeira de demolições; resíduos de culturas agrícolas ou de beneficiamento de produtos agrícolas (QUIRINO, 1991b).

Geralmente apresentam baixa densidade, elevado teor de umidade e são dispersos geograficamente, encarecendo a coleta, o transporte e dificultando o aproveitamento energético. Apresentam, na maioria das vezes, uma grande diversidade de formas e granulometria. Portanto uma característica bastante comum dos resíduos é a sua heterogeneidade.

Os resíduos também podem estar associados a outros produtos químicos. Isso pode conferir a eles características de emissões contendo gases ou cinzas altamente tóxicos durante a valorização energética.

De acordo com o Catálogo Europeu de Resíduos-CER, Portaria nº 818/97, de 5 de setembro, em seu Anexo 1, efluente contendo ácido sulfúrico é classificado como Resíduo Perigoso, Categoria Y34, Classe H, Código CER 060101.

2.4.2 - Processos Sustentáveis e suas Aplicações na Indústria

A reciclagem ou o reaproveitamento dos resíduos é uma oportunidade de transformação de uma fonte de despesas em faturamento ou, pelos menos, redução dos gastos com deposição e armazenagem. A reciclagem ou o reaproveitamento de resíduos significa redução de custos e até novas oportunidades de negócio formando uma cadeia produtiva que reduz o volume de extração de matérias-primas, preservando os recursos naturais já limitados.

De acordo com o tipo, os resíduos podem ser (QUIRINO, 1991a):

- Eliminados: os resíduos são descartados sem tirar nenhum proveito;
- Recuperados: aproveitamento dos resíduos totais ou parciais, através de processos adequados reduzindo o volume destinado à eliminação;
- Valorizados: ligada a alguma ação de desenvolvimento e um processo tecnológico, de várias maneiras, reciclando, reutilizando ou regenerando. A indústria deve ser incentivada a abandonar a eliminação promovendo a recuperação com a valorização dos resíduos.

A redução de perdas de matérias primas no processo de transformação pode ser efetuada com melhor planejamento, prevendo, eliminando e administrando a produção de resíduos, reduzindo sua nocividade com outras formas como, por exemplo:

- Assegurar a reutilização, reciclagem e a valorização dos resíduos;
- Controlar a eliminação dos resíduos;
- Limitar a estocagem definitiva de somente os resíduos finais.

Um resíduo ligno-celulósico pode ainda ser reutilizado como matéria prima em processo diferente ao de origem, sendo transformado em partículas e tornando-se matérias aglomeradas como as placas. Outro aproveitamento desses resíduos é em forma de combustível sólido, utilizado diretamente no processo ou beneficiado com briquetagem, que é a compactação das partículas, formando-se briquetes e podendo tomar várias formas e medidas.

2.5- Briquetagem

O processo de briquetagem teve origem na Europa, ainda no início do século passado. Na atualidade, praticamente todos os tipos de resíduos orgânicos (biomassa) podem ser reutilizados para a produção de energia, com tecnologias sofisticadas.

No Brasil uma das primeiras iniciativas de utilização industrial do processo de briquetagem ocorreu no início da década de 60 na CSBM - Companhia Siderúrgica Belgo Mineira, na usina de João Monlevade, MG, com instalação de um equipamento da empresa alemã *Humboldt*, para a briquetagem de finos de carvão vegetal (CETEM, 2004).

A briquetagem consiste na aglomeração de partículas finas por meio de pressão, com auxílio ou não de um aglutinante, permitindo a obtenção de um produto não só compactado, mas também com forma, tamanho e parâmetros mecânicos adequados. A redução de volume do material, em alguns casos, além dos benefícios tecnológicos, permite que materiais finos possam ser transportados e armazenados de forma mais econômica (DEMIRBA, 1999).

Quirino e Brito (1991) consideram a briquetagem como uma forma muito eficiente

de aproveitamento da energia disponível na biomassa. Tais autores enfatizam esta eficiência levando em consideração que 1,00 m³ de briquetes contém pelo menos cinco vezes mais energia que 1,00 m³ do resíduo que deu origem na biomassa.

A recente preocupação ambiental, resultando em leis cada vez mais rígidas, fez com que a briquetagem ganhasse um novo impulso de aplicação na indústria. Hoje ela constitui-se numa excelente alternativa para a reutilização de rejeitos industriais, seja como fonte de energia, ou seja, como matéria prima (DEMIRBA, 1998).

2.5.1 Parâmetros de Emissões Gasosas

Os principais parâmetros controlados pelas agências internacionais de proteção do meio ambiente, bem como os parâmetros nacionais de emissões gasosas, estão listados na Tabela 2.2.

As principais agências de prevenção ao meio ambiente são:

- USEPA – *United States Environmental Protection Agency* (Agência Americana de Proteção Ambiental);
- IPPC – *European Commission Integrated Pollution Prevention and Control* (Comissão Europeia de Controle e Prevenção Integrado de Poluição);
- CCME – *Canadian Council of Minister of the Environment* (Conselho de Ministros de Meio Ambiente do Canadá);
- CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente;
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo.

Tabela 2.2- Parâmetros de emissões gasosas (mg/m³) (MACEDO, 2006).

	EPA	IPPC	CCME	CONAMA	CETESB
Óxidos de nitrogênio	201,0	200,0	400,0	560	375
Óxidos de enxofre	56,0	50,0	260,0	280	262
Material particulado	17,0	10,0	20,0	70,0	60
Monóxido de carbono	41,0	50,0	57,0	100,0	50

2.5.1 Avaliação da Qualidade dos Briquetes

Para a avaliação das propriedades físicas dos briquetes existem alguns ensaios padronizados e os mais utilizados são a resistência à compressão, ao impacto, à abrasão e à penetração de água (THOMS, 1999).

As propriedades dos materiais, do processo e dos equipamentos responsáveis pela qualidade de um briquete são apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3- Propriedades dos materiais, processos e equipamentos (CETEM, 2004).

Propriedades dos materiais		
Propriedades geométricas das partículas	Tamanho de partícula Distribuição granulométrica Forma da partícula	Estrutura, Densidade
Propriedades mecânicas das partículas	Ângulo de repouso Ângulo de atrito interno	Tensão cisalhante, Tensão axial
Propriedades químicas das partículas	Contaminação superficial, Natureza da fase gasosa, Fenômeno de superfície, Coesão entre as partículas e adesão à superfície externa	Fenômeno eletrostático, Energia superficial
Propriedades estruturais dos sólidos	Deslocamentos Estrutura cristalina	Geometria molecular, Densidade
Propriedades mecânicas dos sólidos	Tensão cisalhante, Tensão axial, Resistência à compressão	Limite de escoamento, Módulo de elasticidade, Dureza
Propriedades químicas dos sólidos	Atrito, Composição Impurezas	Tipo de ligação química Método de preparação
Condições de Processo		
Pressão, Taxa de deformação, Velocidade dos rolos, Temperatura, Teor de umidade, Aglutinantes, Lubrificantes		
Característica do Equipamento:		
Rolos	Diâmetro, Tamanho e forma das cavidades dos briquetes, Composição dos rolos	
Alimentador	Efeitos da pressão, Pré-compressão dos materiais no alimentador	
Sistema Hidráulico	Rigidez dos rolos	
Mancais	Orientação dos rolos, Localização	
Estrutura	Rigidez dos rolos	

2.5.3 - Tipos de Briquetagem

2.5.3.1 - Briquetagens com aglutinantes

Os briquetes produzidos com aglutinantes são normalmente comprimidos em baixas pressões, de modo a evitar uma nova fragmentação das partículas. Os aglutinantes são utilizados quando o material a ser aglomerado não possui resistência à compressão e ao impacto, após a compactação. Além de permitirem uma maior adesão das partículas finas, os aglutinantes podem aumentar ou diminuir as propriedades coqueificantes do material a ser briquetado. Os aglutinantes podem ser divididos de acordo com sua função na mistura. Podem ser do tipo: matriz, filme ou químicos.

- Matriz: os aglutinantes do tipo matriz envolvem completamente as partículas formando uma matriz contínua.
- Filme: apresentam função parecida com as colas adesivas e dependem, principalmente, da evaporação de água ou de algum solvente para desenvolver uma maior resistência mecânica.
- Químicos: podem ser utilizados tanto como matriz ou como filme. Um bom exemplo são os aglutinantes químicos utilizados em areia de fundição.

A Tabela 2.4 apresenta exemplos de tipos diferentes de aglutinantes.

Tabela 2.4 - Tipos de aglutinantes (Ministério Ciência e Tecnologia, 2008).

Tipo Matriz	Tipo Filme	Aglutinantes Químicos
Alcatrão	Água	Ca(OH)_2 + melaço
Asfalto de petróleo	Silicato de sódio	Silicato de sódio + CO_2
Cimento Portland	Lignosulfonatos	Epóxies

2.5.3.2 - Briquetagem sem Aglutinantes

Quando é necessário produzir briquetes sem aglutinantes, o sucesso da operação depende de como ocorreu a cominuição ou a deformação plástica das partículas. Tal dependência deve-se à necessidade das partículas estarem situadas o mais próximo possível uma das outras, compensando assim a ausência de uma substância aglutinante. Muitos materiais orgânicos e inorgânicos podem ser briquetados sem a utilização de aglutinantes.

As variáveis mais importantes na produção de briquetes sem aglutinantes são a umidade do material, capacidade de compressão das partículas, porosidade do briquete e o tratamento térmico posterior à briquetagem.

2.5.3.3 - Briquetagem a Quente

A briquetagem a quente é utilizada quando o material a ser aglomerado apresenta uma resistência mecânica elevada. Para que possam ser utilizadas pressões menores na compactação das partículas finas, é necessário que seja alcançado o regime plástico do material. O limite superior da temperatura na briquetagem a quente é definido pela temperatura capaz de fundir as partículas do conjunto.

A briquetagem a quente também é fortemente influenciada pelo tratamento térmico utilizado logo após a compactação. Alguns materiais necessitam de um resfriamento térmico

lento, em tambores, com materiais resfriados, de modo a recuperar parte do seu calor sensível. Esse processo é utilizado para permitir a recristalização do briquete, aliviando as tensões internas geradas durante a deformação plástica (CETEM, 2004).

2.6 - Briquetagem de Resíduos Ligno-Celulósicos

Em 1981, a FAO (*Food Agriculture Organization*) diagnosticava que aproximadamente 30% do território brasileiro encontrava-se em situação de crise com relação à disponibilidade de lenha. Isto significa que os recursos desse material eram inferiores às necessidades, obrigando a sociedade a uma exploração florestal excessiva. Esta exploração, superior à capacidade de reposição da floresta, faz com que a lenha não seja uma fonte renovável. No Brasil existe grande volume de resíduos agroindustriais de natureza ligno-celulósica, mas ainda com baixo índice de aproveitamento.

A densificação do resíduo ligno-celulósico consiste na compactação a elevadas pressões, o que provoca a elevação da temperatura do processo da ordem de 100°C. O aumento provocará a plastificação da lignina, substância que atua como elemento aglomerante. Isto justifica a não utilização de aglomerante (resinas, ceras). Para que a aglomeração tenha sucesso, é necessário que a umidade do resíduo esteja compreendida entre 8 e 15% e que o tamanho da partícula esteja entre 5 e 10 mm (LIPPEL, 2008).

O diâmetro ideal dos briquetes para a queima das cadeiras e fornos em geral está entre 83 mm e 93 mm e comprimento entre 250 e 400 mm. Diâmetro de 63 mm são bem aceitos em estufas, fogões com alimentação automática, grelhas, churrasqueiras (LIPPEL, 2008).

2.6.1 - Tipos de Equipamentos para Compactar Resíduos Ligno-celulósicos

Existem cinco tipos de equipamentos ou princípios básicos de compactação de resíduos ligno-celulósicos (CETEM, 2004).

- a) Prensa extrusora de pistão mecânico: tecnologia desenvolvida desde o princípio do século e bastante conhecida no mundo. Um pistão ligado excentricamente a um grande volante de força material a ser compactado dentro de um tronco de cone.
- b) Prensa extrusora de rosca sem fim: seu princípio mecânico é semelhante às marombas da indústria cerâmica. É um equipamento de fácil manutenção e de investimento favorável se comparado aos outros tipos produzidos no exterior.

- c) Prensa Hidráulica: equipamento que usa um pistão acionado hidráulicamente. O material a ser compactado é alimentado lateralmente por uma rosca sem fim. Uma peça frontal ao êmbolo abre e expulsa o briquete quando se atinge a pressão desejada. Não é um processo extrusivo e a pressão aplicada é menor que em outros métodos, produzindo briquetes de menor densidade.
- d) Peletizadora: é o princípio dos equipamentos de produção de ração animal, onde há necessidade de injeção de vapor para aquecer o material processado. No Brasil existem vários fabricantes desse equipamento para ração. Estes equipamentos vêm sendo experimentados para compactação de resíduos com resultados razoáveis. Operando com bagaço, produz peletes de diâmetro igual a 10 mm e 30 a 40 mm de comprimento, densidade relativa de 120 kg/m^3 e densidade a granel de 550 kg/m^3 (COPERSUCAR, 1991).
- e) Enfardadeira: como o próprio nome indica, o equipamento comprime a massa do resíduo, elevando a densidade. Não existe pré-secagem do material. É um equipamento já produzido no Brasil, usado para ração e enfardamento de bagaço de cana.

É importante comparar estes processos com relação à exigência de umidade do resíduo, em função do consumo de energia na secagem. As extrusoras de rosca e a de pistão mecânico trabalham com material de 10-12% de umidade. As de pistão hidráulico aceitam material com 18-20% de conteúdo de umidade. As peletizadoras trabalham com resíduos com até 20% de conteúdo de umidade, usando pressões de 80 a 320 kg/cm^2 . De qualquer maneira, a umidade que permanece no briquete após as prensagens virá reduzir seu poder calorífico.

2.6.2 - Efeitos da Compactação

Excetuando-se as máquinas de enfardamento e as prensas de pistão hidráulico, as demais trabalham com altas pressões (acima de 1.000 kgf/cm^2), produzindo calor pela fricção da extrusão. Esses dois fatores são essenciais para vencer a flexibilidade das fibras dos resíduos ligno-celulósicos, conseguindo promover e manter o empacotamento do material.

Com essas prensas obtêm-se, em geral, densidades acima de 1 g/cm^3 . O resíduo muito seco, abaixo da umidade indicada, prejudica o empacotamento do material ou produz um briquete que não tem estabilidade, desfazendo-se quanto estocado ou transportado.

A Tabela 2.5 indica a característica de alguns resíduos antes e após compactação.

Tabela 2.5 - Característica de alguns resíduos antes e após compactação (Adaptado LPF-IBAMA, 2001).

Tipo de Resíduo	Umidade (%)	Densidade aparente (kg/m³)	Densidade Briquete (kg/m³)	PC (kJ/kg)
Palha de milho	9,8	33	910	14944,0 *
Pó de serra	11,5	274	1220	20427,7
Casca de arroz	11,6	150	1280	15613,8
Fábrica de Compensado	13,5	132	830	18518,9

* poder calorífico superior

Os resíduos briquetados, pela exigência da baixa umidade do processo e pela elevada densidade aparente, são menos higroscópicos e muito mais resistentes à deterioração ou a fermentação do que os resíduos na condição natural, facilitando a estocagem e o transporte. Verifica-se que os resíduos ao serem briquetados apresentam um aumento de densidade em torno de 5 a 28 vezes.

A homogeneidade da forma e a granulometria regularizam e melhoram a eficiência da queima. Por outro lado, facilitam as operações de manuseio, transporte e alimentação de caldeiras, possibilitando a mecanização.

Na Tabela 2.6, pode-se verificar uma comparação entre os valores de poder calorífico e umidade de diversos briquetes com a lenha.

Tabela 2.6 - Comparação entre diversos briquetes com a lenha (Adaptado BRINOP, 2008)

Material	Casca de Arroz	Algodão (Resíduos)	Maravalha e pó-de-serra <i>Eucalipto</i>	Lenha Comercial
PC (kJ/kg)	15906,8	17999,8	18837,0	7116,2-10465
Umidade (%)	11	12	11	25-45

2.6.3 Vantagens do briquete em relação ao resíduo em forma natural

As vantagens do briquete em relação ao resíduo em sua forma natural são (BRINOP, 2008):

- Maior poder calorífico;
- Menor umidade;
- Pouca produção de cinza, fuligem e pouca fumaça;

- Facilidade de manuseio;
- Menor espaço de armazenagem;
- Pouca poluição;
- Produto considerado ecologicamente correto, pois evita desmatamento;
- Regularidade térmica;
- Comercialização por quilo ou tonelada;
- Seu alto poder calorífico proporciona grande economia em padarias, caldeiras industriais, fornos de pizzarias, cerâmicas, lareiras, secadores de cereais, saunas;
- Substituto eficiente e mais econômico do óleo BPF em caldeiras industriais, a gás ou a energia elétrica;
- Utilizável em qualquer equipamento em que se use lenha, sem necessidade de qualquer adaptação.

Órgãos governamentais vêm exigindo a redução de enxofre emitido na atmosfera, pois o enxofre emitido durante a queima de combustíveis é considerado um grave problema ambiental e econômico devido a sua ação corrosiva e a formação de gases tóxicos como SO_x, causando chuvas ácidas (PARTATA, 2007).

Na Tabela 2.7 apresenta os valores de poder calorífico e teor de enxofre do briquete de linter natural ou extraído mecanicamente.

Tabela 2.7 - Teor de enxofre, poder calorífico superior e inferior do briquete de linter mecânico (MAEDA, 2005).

Linter mecânico	PCS (kJ/kg)	PCI (kJ/kg)	Enxofre (%)
	17996,6	16996,8	0,17

2.7 - Usina de Briquetagem

Todos os tipos de resíduos orgânicos podem ser briquetados, necessitando apenas de serem colocados numa distribuição granulométrica e num teor de umidade adequado ao processo de compactação, por exemplo, resíduos da indústria de couro e também os resíduos urbanos de podas de árvores e jardins públicos.

Uma usina de briquetagem é muito simples, necessitando-se de uma linha de produção que conta além de uma prensa, com um secador no início do processo, o que permite utilizar resíduos úmidos. Quando o resíduo é de tamanho maior como pontas de

madeira serrada, casca das toras utiliza-se também no início da linha de briquetagem um picador industrial.

Em uma linha de briquetagem utilizando resíduos úmidos, parte deles pode ser consumida na fornalha do secador para secar os resíduos, antes da prensagem.

2.7.1 - Custo do briquete

Utiliza-se o princípio da equivalência energética do óleo combustível ou da lenha, que são substituídos geralmente pelo briquete de resíduo (COPERSUCAR, 1991). Basta considerar o poder calorífico do briquete e sua eficiência de queima em caldeiras e relacionar estes valores ao óleo combustível.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

O linter parcialmente hidrolisado e neutralizado utilizado para a realização do presente trabalho foi obtido na empresa Cotton Tecnologia de Sementes, com sede em Uberlândia-MG. O linter mecânico do Tipo 4, é proveniente da empresa Maeda S.A., com sede em Itumbiara, GO.

A empresa Cotton Tecnologia de Sementes, constituída em 1992, foi a pioneira no Brasil no processo de deslintamento químico de sementes de algodão. No início, a empresa procedia ao deslintamento utilizando ácido sulfúrico concentrado, processo que promovia a hidrólise total da celulose, gerando um efluente líquido pastoso, de difícil tratamento antes de sua disposição no meio ambiente. A partir de 2003, a empresa adotou o processo de deslintamento denominado ácido diluído, que hidrolisa parcialmente a celulose contida no linter e gera um efluente sólido em forma de pó. O processo desenvolve-se a partir de várias etapas, iniciando-se pela preparação da solução contendo ácido sulfúrico.

Em tanques especiais de polietileno, o ácido sulfúrico, com concentração inicial de 98,2%, é diluído, em água pura, até a concentração de 11 a 12 %, medida com sensor Electrodeless Conductivity Analyzer, marca GLI HACH. Em seguida, a solução é bombeada ao dispositivo de mistura (*mixer*) e as sementes de algodão recobertas com linter são alimentadas ao misturador através de uma rosca sem fim. Esse procedimento desenvolve-se de forma contínua e perdura por aproximadamente 1 minuto. A Figura 3.1 mostra o tanque de armazenamento de ácido sulfúrico e a alimentação de sementes com linter no misturador.



(a)



(b)

Figura 3.1- (a) Tanque de armazenamento de ácido sulfúrico; (b) alimentação de caroços de algodão com linter.

A Figura 3.2 apresenta as sementes com linter dentro do alimentador e em seguida o processo de umedecimento das sementes com a solução. O dispositivo é fechado e foi aberto somente para tirar a fotografia.



(a)



(b)

Figura 3.2 - (a) Sementes com linter; (b) Dispositivo de mistura.

Em seguida, através de um transportador de canecas, as sementes umedecidas com solução são transportadas até uma rosca sem fim que alimenta o reator. O reator consiste de um tambor rotativo perfurado, dentro de uma câmara hermeticamente fechada, pela qual atravessa ar quente, aquecido por um sistema de queimador a gás, com potência de 250.000 kcal/h da marca SET POINT. O ar é succionado por exaustor, com motor de 40 cv,

que está acoplado a um ciclone com 7 m de altura e 1,5 m de diâmetro.

Após alimentação do reator, a água contida na solução misturada às sementes começa a evaporar-se a medida que o ar quente escoar em seu interior. A temperatura inicial do ar de entrada no reator é de 120°C e a de saída é de 48°C. O processo perdura por aproximadamente 1 hora e 15 minutos.

A Figura 3.3 a seguir apresenta os reatores que são dispostos em paralelo onde ocorre o deslincamento químico com ácido sulfúrico diluído e em seguida as sementes deslincadas sendo transportadas para as fases seguinte do beneficiamento.



(a)



(b)

Figura 3.3 – (a) reatores; (b) esteira transportadora.

É importante notar que a temperatura na massa de sementes, em nenhum momento durante o processo, excede 55°C, evitando-se, dessa forma, não injuriar as sementes.

O processo de deslinteramento, efetivamente, ocorre quando o ácido contido na solução inicial concentra-se e atinge 98,2%. Nesse momento, ocorre a hidrólise ácida parcial da celulose do linter que se desprende do tegumento da semente.

A Figura 3.4 apresenta a semente deslinterada e o processo de empacotamento da semente sem linter. Após o empacotamento a semente deslinterada será transportada para o armazenamento e em seguida utilizada para plantio.



(a)



(b)

Figura 3.4 – (a) semente deslinterada; (b) processo de empacotamento.

Através das perfurações do tambor, o linter hidrolisado é arrastado pelo ar de exaustão, passa pelo ciclone e é recolhido por rosca sem fim.

A Figura 3.5 apresenta os ciclones e o resíduo gerado após o deslinteramento químico pelo processo ácido diluído.



(a)



(b)

Figura 3.5 – (a) ciclones; (b) resíduo gerado após o deslinteramento.

Durante o transporte na rosca sem fim, solução de hidróxido de sódio a 5% é adicionada ao linter, na proporção de 20% em massa, solução/linter, com o objetivo de promover a neutralização parcial do ácido sulfúrico contido no linter.

As amostras de linter hidrolisado e linter neutralizado provenientes do deslinteramento químico com ácido diluído e o linter mecânico do Tipo 4, proveniente do deslinteramento mecânico foram coletadas e acondicionadas em sacos plásticos e armazenadas para realização

das análises e posterior fabricação dos briquetes.

A Figura 3.6 apresenta as amostras de linter hidrolisado, linter neutralizado e linter mecânico, resíduos em estudo.



Figura 3.6 - (a) linter hidrolisado; (b) linter neutralizado; e (c) linter mecânico.

Os briquetes foram fabricados na empresa Maeda S.A., com sede em Itumbiara GO, que disponibilizou a briquetadeira do tipo prensa extrusora de pistão mecânico, marca BIOMAX, Modelo B-85/210.

As amostras do linter mecânico e linter neutralizado antes de serem compactados receberam vapor de água para ficarem com a umidade desejada em torno de 8 a 15 %. O linter hidrolisado por ser muito úmido passou inicialmente por uma pré-secagem antes de ser compactado. Na Figura 3.7 pode-se observar o esquema de funcionamento da briquetadeira utilizada para a fabricação dos briquetes em estudo.

Inicialmente ocorre a pré-compactação que tem a finalidade de diminuir o volume e conduzir os resíduos até a câmara de alimentação, onde serão compactados pelo pistão. As principais partes que compõem a pré-compactação são a hélice (01), o funil (02) e a câmara de alimentação (03).

O resíduo pré-compactado que se encontra na câmara de alimentação (03) é empurrado pelo pistão (05) através de uma matriz cônica (04), em um movimento contínuo de vai e vem. O movimento de vai e vem do pistão é realizado por um sistema de manivela, acoplado a um volante (07) com elevada energia cinética, o que proporciona um trabalho contínuo e suave de compactação. O resíduo que atravessa a matriz cônica, a cada golpe do pistão, gera um aumento de temperatura devido ao atrito criado pela grande pressão. Esta alta temperatura do resíduo causa a destruição da elasticidade natural das fibras, formando um novo produto com características diferentes, que é o briquete.

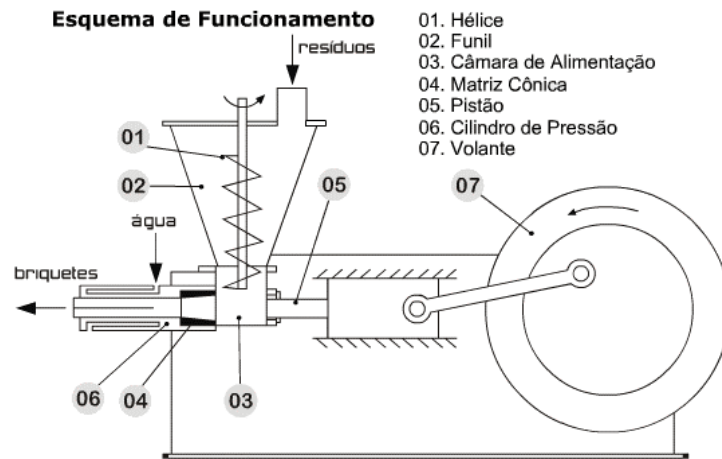


Figura 3.7 – Esquema de funcionamento da briquetadeira.

A Figura 3.8 apresenta a briquetadeira de pistão mecânico utilizada para a fabricação dos briquetes e o cilindro por onde passam os briquetes.



(a)



(b)

Figura 3.8 – (a) Briquetadeira; (b) Cilindro para passagem do briquete.

A Figura 3.9 apresenta os briquetes de linter hidrolisado, linter neutralizado e linter mecânico.

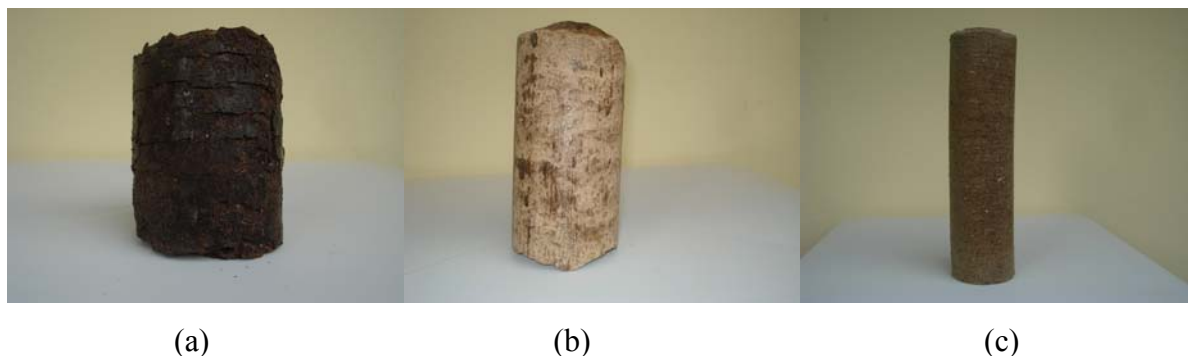


Figura 3.9 - (a) Briquete de linter hidrolisado; (b) Briquete de linter neutralizado; (c) Briquete de linter mecânico.

3.1 – Materiais

A seguir serão apresentados os materiais utilizados neste trabalho.

3.1.1 – Reagentes

Para a realização do trabalho foram utilizados os seguintes reagentes e materiais:

- Linter hidrolisado, linter neutralizado e linter mecânico;
- Briquete de linter hidrolisado, neutralizado e mecânico;
- Tolueno;
- Medidor de pH;
- Ácido sulfúrico;
- Hidróxido de sódio;
- Acetona;
- Água destilada;
- Béquer;
- Picnômetro.

3.1.2 – Equipamentos

Os equipamentos a seguir serviram como infra-estrutura para a realização do presente trabalho.

- Fogão a lenha gerador de energia elétrica;
- Analisador de gases de combustão (TEXTO – Modelo 330-2);

- Indicador e Transmissor de Temperatura (WATLOW – Modelo SD31);
- Computador para aquisição de dados;
- Serra Hidráulica (ALJE);
- Briquetadeira (BIOMAX.- Modelo B-85/210);
- Deslintadeira;
- Forno mufla, com temperatura controlável até 1200 °C (QUIMIS);
- Estufa com temperatura controlável até 300 °C (BIOMATIC);
- Balança analítica (SCIEN TECH – Modelo AS 210 – precisão de 0,0001 g);
- Balança com sensibilidade 0,01 g e capacidade 3 kg (BALMAK);
- Sistema vibratório com peneiras;
- Peneiras: 10, 16, 32, 65, 115, 150, 200 e 270 mesh;
- Termômetros com resolução 0,002 °C;
- Cromatógrafo;
- Equipamento de fluorescência de raios X por dispersão de comprimentos de onda (Panalytical – Modelo AXIOS Advanced).

3.1.3 – Vidrarias e artefatos de laboratório

As vidrarias e artefatos de laboratório necessários para realização dos ensaios foram as seguintes:

- Dessecador;
- Papel indicador de pH;
- Ímã;
- Luva de amianto;
- Pinça metálica de cabo longo;
- Garras e suporte;
- Ferramentas;
- Vidraria e porcelanas laboratoriais em geral.

3.1.4 – *Software*

Com as informações da distribuição granulométrica foi feita uma regressão não linear utilizando o *software* STATISTICA® 5.0, para estimar parâmetros do modelo RRB Rosin-Rammler-Bennett (ROSIN & RAMMLER, 1933 *apud* PERRY & CHILTON, 1980; BENNETT, 1936 *apud* PERRY & CHILTON, 1980).

3.2 – Métodos

São descritas a seguir as metodologias utilizadas neste trabalho.

3.2.1– Caracterização das Amostras

Foram realizadas inicialmente as análises de caracterização do resíduo. Em seguida foram feitas análises para a caracterização dos briquetes, a fim de verificar a possibilidade de utilizar os briquetes de linter proveniente do deslntamento químico como combustível. Foram analisados principalmente o teor de enxofre, poder calorífico, gases liberados na combustão, cinzas, carbono fixo, umidade e a densidade antes e após a compactação.

3.2.1.1 – Granulometria do Linter Hidrolisado e Linter Neutralizado

O diâmetro médio das partículas do linter hidrolisado e do linter neutralizado, resíduo gerado pela Cotton Tecnologia de Sementes, foi determinado pela técnica de peneiramento, realizada no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

As amostras foram colocadas em um conjunto de peneiras de aberturas mostradas na Tabela 3.1, acopladas em um agitador de princípio magnético e mantidas sob agitação durante 20 minutos. Em seguida foi determinada a massa contida em cada peneira por quantificação da massa.

Tabela 3.1 – Diâmetro de peneiras utilizadas na determinação do diâmetro médio (linter hidrolisado e linter neutralizado).

Abertura (Mesh)	Abertura (mm)
10	1,68
16	1,00
32	0,50
65	0,21
115	0,13
150	0,11
200	0,07
270	0,05

Por peneiramento, o diâmetro médio das partículas do linter hidrolisado e do linter neutralizado foi obtido a partir do modelo do diâmetro médio de Sauter, que é muito usado para representar uma distribuição de tamanho, mostrado na Equação 3.1:

$$d_{ps} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta x}{d_p}} \quad (3.1)$$

Sendo que:

Δx : fração retida na peneira.

d_p : diâmetro médio da peneira.

d_{ps} : diâmetro médio de Sauter.

3.2.1.2 - Composição Química

Uma análise química semi-quantitativa das amostras de linter mecânico, linter hidrolisado e linter neutralizado foi realizada por Fluorescência de Raios - X (FRX). A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, e foi utilizado o Espectrômetro Sequencial de Fluorescência de Raios X modelo Axios Advanced da Panalytical.

A Figura 3.10 apresenta uma vista do Espectrômetro Sequencial de Fluorescência de raios X em que foram realizadas as análises semi-quantitativas para determinar a composição química das três amostras de linter de algodão.



Figura 3.10 – Vista do Espectrômetro Sequencial de Fluorescência de Raios X (SILVA, 2007).

3.2.1.3 – Umidade Total do Linter

Os testes de umidade total das amostras de linter mecânico, linter hidrolisado e linter neutralizado, foram realizados no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, pelo método de secagem. Utilizou-se 3 g de cada amostra, que foram colocadas na estufa na temperatura de 105°C, até massa constante. Em seguida estas amostras foram transferidas para o dessecador, onde permaneceram por 40 minutos. Após esse tempo fez-se a pesagem. A umidade total foi obtida em porcentagem e determinada por diferença de massa. A massa residual que ficou no cadinho até massa constante e por 40 minutos no dessecador, foi subtraída da massa inicial de 3 g.

3.2.1.4 - Densidade do Linter

A determinação da densidade das amostras de linter mecânico, linter hidrolisado e linter neutralizado, foram realizadas no Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Para obtenção da densidade de partículas sólidas utiliza-se, mais comumente, o método de picnometria. Esse método consiste na determinação da densidade aparente de materiais sólidos por meio da medição indireta da massa e do volume do sólido em balão volumétrico de fundo chato (picnômetro), utilizando água ou outro líquido. A escolha do líquido depende da interação existente entre o sólido e o líquido, pois deve-se evitar um líquido que seja facilmente absorvido pelo sólido, influenciando na determinação da densidade do sólido em questão. O tolueno foi o líquido utilizado para a determinação da densidade do linter hidrolisado, linter neutralizado e linter mecânico.

3.2.1.5 – Umidade Total dos Briquetes

Os testes de umidade total das amostras dos briquetes de linter mecânico, linter hidrolisado e linter neutralizado, foram realizados no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, pelo método de secagem. Utilizou-se 3 g de cada amostra, que foram colocadas na estufa em uma temperatura de 105°C, por um tempo de 24 horas. Em seguida estas amostras foram transferidas para o dessecador, onde permaneciam durante 40 minutos. Posteriormente fez-se a pesagem. A umidade total foi obtida em porcentagem e determinada por diferença de massa. A massa

residual que ficou no cadinho até massa constante e por 40 minutos no dessecador foi subtraída da massa inicial. O resultado é a umidade em massa.

3.2.1.6 - Umidade de Análise ou de Higroscopia dos Briquetes

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em sua Norma Brasileira NBR 8293 Carvão Mineral – Determinação de Umidade, de dezembro de 1983, prevê um procedimento para a determinação da umidade de higroscopia através da evaporação da água existente no carvão e conseqüente perda de massa da amostra, quando esta é submetida a rígido controle de fluxo de ar, temperatura e tempo. A umidade de higroscopia é a água absorvida pelo carvão seco durante sua manipulação para análise. Esta norma foi usada para amostras de briquetes de linter mecânico, linter hidrolisado e linter neutralizado, em que foi pesado 1 g da amostra no pesa-filtro e levado à estufa a uma temperatura de 105°C a 110°C, por 40 minutos. Retirou-se o pesa filtro e o deixou por mais 20 minutos no dessecador e posteriormente foi determinada a massa. A umidade de higroscopia foi determinada pela Equação (3.2) e foi realizada no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

$$U_A = \left[\frac{(m_{11} - m_{12})}{(m_{11} - m_{10})} \right] \cdot 100 \quad (3.2)$$

Sendo que:

U_A = % umidade de análise.

m_{10} = massa do pesa-filtro com tampa, vazio.

m_{11} = massa da amostra mais massa do pesa-filtro com tampa, antes do aquecimento.

m_{12} = massa da amostra mais massa de pesa-filtro com tampa, após o aquecimento.

3.2.1.7 - Densidade dos Briquetes

A análise de densidade dos briquetes foi realizada com a finalidade de observar o efeito da compactação. A densidade foi quantificada medindo-se a massa dos briquetes e o volume medido pela geometria. A análise foi realizada no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2.1.8 – Teor de Matérias Voláteis dos Briquetes

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em sua Norma Brasileira

NBR 8290 Carvão Mineral – Determinação do Teor de Matérias Voláteis, de dezembro de 1983, prevê um procedimento para a determinação de matérias voláteis. O método se baseia na determinação dos voláteis, desprendidos durante o aquecimento em forno elétrico na ausência de oxigênio, sob rígido controle da massa da amostra, tempo e temperatura. Esta norma foi usada para amostras de linter mecânico, linter hidrolisado e linter neutralizado. Foram colocados nos cadinhos aproximadamente 1g da amostra e em seguida os cadinhos foram transferidos ao forno mufla à temperatura de $950^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$, dispostos na proximidade da porta, após cerca de 2 minutos, posicionou-se os recipientes no interior do forno mufla com a porta fechada, onde permaneceram por 5 minutos. Os cadinhos foram colocados no dessecador onde permaneceram até o resfriamento. O teor de matérias voláteis é determinado através da massa pela Equações (3.3) e (3.4). A análise foi realizada pelo Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) do Rio de Janeiro.

$$\% \text{ matéria volátil (base úmida)} = \left[\frac{(m_1 - m_2)}{(m_1)} \right] \cdot (100 - U_A) \quad (3.3)$$

$$\% \text{ matéria volátil (base seca)} = \left[\frac{\% \text{ M.V. (base úmida)}}{(100 - U_A)} \right] \cdot 100 \quad (3.4)$$

Sendo que:

m_1 = massa da amostra, em gramas

m_2 = massa do resíduo após aquecimento, em gramas

U_A = percentagem de umidade de análise ou de higroscopia

3.2.1.9 – Teor de Cinzas dos Briquetes

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em sua Norma Brasileira NBR 8289 Carvão Mineral – Determinação do Teor de Cinzas, de dezembro de 1983, prevê um procedimento para a determinação de cinzas em carvão. O método se baseia na determinação da massa do resíduo, resultante da combustão dos componentes orgânicos e oxidação dos inorgânicos da amostra em forno mufla, sob rígido controle de massa, temperatura, tempo e atmosfera. Esta norma foi usada para amostras dos briquetes de linter mecânico, linter hidrolisado e linter neutralizado. Foram colocados nos cadinhos aproximadamente 1 g da amostra e em seguida os cadinhos foram transferidos para o forno mufla à temperatura de $775^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$, próximos a entrada com a porta ligeiramente aberta,

após cerca de 2 minutos, posicionou-se os recipientes no interior do forno mufla com a porta fechada, onde permaneceram por 60 minutos. Após a combustão completa os cadinhos foram colocados no dessecador onde permaneceram até o resfriamento da amostra. O teor de cinza foi determinado através da massa pela Equações 3.5 e 3.6. A análise foi realizada pelo Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) do Rio de Janeiro.

$$\% \text{ cinzas (base úmida)} = \left(\frac{m_2}{m_1} \right) \cdot 100 \quad (3.5)$$

$$\% \text{ cinzas (base seca)} = \left[\frac{\% \text{ cinzas (base úmida)}}{(100 - U_A)} \right] \cdot 100 \quad (3.6)$$

Sendo que:

m_1 = massa da amostra, em gramas

m_2 = massa do resíduo após a queima, em gramas

U_A = percentagem de umidade de análise ou de higroscopia

3.2.1.10 – Teor de Carbono Fixo dos Briquetes

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em sua Norma Brasileira NBR 8299 Carvão Mineral – Determinação do Carbono Fixo, de dezembro de 1983, prevê um procedimento para a determinação do teor de carbono fixo. Foram realizados testes para amostras dos briquetes do linter mecânico, linter hidrolisado e linter neutralizado.

O método se baseia na determinação do teor de carbono fixo em base seca através de cálculos, a partir do somatório dos teores de cinza e matéria volátil da amostra. A análise foi realizada pelo Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) do Rio de Janeiro.

A Figura 3.11 apresenta a foto do forno mufla, onde foram realizadas as análises de teor de cinzas, matéria volátil, carbono fixo.



Figura 3.11 – Vista do Forno Mufla (www.machine.com.br).

3.2.1.11 – Teor de Enxofre dos Briquetes

Uma análise para determinação do teor de enxofre foi feita nas amostras dos briquetes de linter mecânico, linter hidrolisado e linter neutralizado seguindo a norma (ASTM D- 4239) e foi realizada pelo Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) do Rio de Janeiro.

3.2.2.12 – Teor de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio dos Briquetes

Uma análise elementar foi realizada para determinar a composição química das amostras, seguindo a norma (ASTM D- 5373). O Laboratório de combustíveis e Lubrificantes do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) do Rio de Janeiro realizou a análise.

Os elementos avaliados na análise elementar são aqueles que podem sofrer gaseificação e liberar ou absorver calor durante as etapas das reações de combustão. O resultado da análise permite calcular o poder calorífico superior e inferior.

3.2.2.13 – Determinação do Poder Calorífico Superior e Inferior dos Briquetes

A análise para determinação do poder calorífico foi realizada nas amostras dos três briquetes em estudo seguindo a norma (ASTM D- 1989) e foi realizada pelo Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) do Rio de Janeiro.

Dentro do conceito de poder calorífico, o poder calorífico superior (PCS), como resultantes do processo de combustão temos a produção de cinzas, gases de dióxido de carbono, dióxido de enxofre, nitrogênio e considerando a formação de vapor de água condensado e o poder calorífico inferior (PCI), que considera a produção das mesmas

substâncias da definição anterior, porém toda água produzida está no estado de vapor.

3.2.2.14 - Caracterização dos Gases da Combustão dos Briquetes

A acumulação de gás carbônico na atmosfera, principal responsável pelo aquecimento anormal da crosta terrestre, tem aumentado acentuadamente. Por esta razão foi realizada a análise da caracterização dos gases da queima dos briquetes em estudo para verificar os teores de CO, CO₂ e compostos organovoláteis, no sentido de estudar os efeitos da queima de briquetes.

A análise para caracterização dos gases da combustão dos briquetes foi realizada pelo Laboratório de Gases Combustíveis do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) do Rio de Janeiro.

Os gases de combustão foram gerados em um fogão a lenha gerador de energia elétrica (modelo experimental) provido de uma chaminé de 4 polegadas de diâmetro, onde foram realizadas as medidas.

Experimentalmente a composição dos gases de exaustão foi determinada utilizando o Analisador de Gases de Combustão Marca TESTO – Modelo 330-2.

As amostras do briquete de linter mecânico e briquete de linter neutralizado foram queimadas na fornalha do fogão apresentadas na Figura 3.12.



(a)



(b)

Figura 3.12 – (a) Queima do briquete de linter mecânico; (b) Queima do briquete de linter neutralizado.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Resultados da Caracterização do Linter de Algodão

4.1.1 – Análise Granulométrica

Foi realizada uma caracterização inicial do linter hidrolisado e do linter neutralizado, resíduos gerados pela Cotton Tecnologia de Sementes, proveniente do processo de Deslintamento Químico da Semente de Algodão.

Para obter a granulometria dos resíduos foi feito o peneiramento de 102 g de cada linter. A análise granulométrica do linter mecânico não é possível ser realizada por peneiramento devido a sua constituição física constituída por fibras que se aglomeram, não ocorrendo a passagem das mesmas pelas aberturas das peneiras. Os resultados do peneiramento do linter hidrolisado encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Dados de peneiramento do linter hidrolisado

Sistema Tyler (Mesh)	Massa retida (g)	Fração retida (Δx)	D (mm) *	X **
-10 +16	15,3	0,151	1,34	0,849
-16 +32	8,6	0,085	0,75	0,764
-32 +65	27,0	0,267	0,36	0,498
-65 +115	27,4	0,270	0,17	0,227
-115+150	0,9	0,009	0,12	0,218
-150+200	5,5	0,054	0,09	0,164
-200 +270	13,3	0,131	0,06	0,033
-270	3,3	0,033	0,03	0,000

* representa a dimensão característica que no caso é a média do espaçamento da abertura de peneira.

** corresponde à fração em massa de partículas com diâmetro menor que D.

Para a distribuição granulométrica existem os modelos clássicos de distribuição granulométrica, sendo que o modelo RRB Rosin-Rammler-Bennett (ROSIN & RAMMLER, 1933 *apud* PERRY & CHILTON, 1980; BENNETT, 1936 *apud* PERRY & CHILTON, 1980) dado pela Equação 4.1, foi testado para ajuste dos dados experimentais. Os resultados da regressão, com quadrado do coeficiente de correlação e parâmetros do modelo n e D', são apresentados na Tabela 4.2.

$$X = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d_p}{D'} \right)^n \right] \quad (4.1)$$

Tabela 4.2 – Dados da regressão do peneiramento do linter hidrolisado.

Parâmetros		Coefficiente de Correlação
D' (mm)	n	R ²
0,56 ± 0,05	1,02 ± 0,1	98,1

O ajuste do modelo (RRB) foi verificado pela análise dos resíduos, apresentada na Figura 4.1, na qual foi verificado que o valor observado experimentalmente se adequou bem ao valor predito pelo modelo. Através do ajuste RRB, obteve-se o parâmetro D' = 0,56 mm, que representa que 63,2 % das partículas têm diâmetro menor que 0,56 mm.

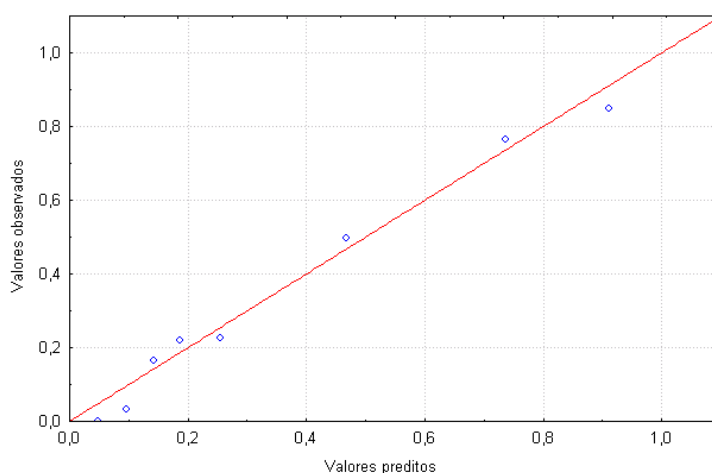


Figura 4.1 – Valores preditos versus valores observados para o modelo RRB.

O diâmetro médio de Sauter do linter hidrolisado, quantificado com os resultados de distribuição granulométrica por peneiramento, foi de 0,22 mm.

Os resultados do peneiramento do linter neutralizado encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Dados do peneiramento do linter neutralizado.

Sistema Tyler (Mesh)	Massa retida (g)	Fração retida (x)	D (mm)*	X**
-10+16	13,3	0,133	1,34	0,866
-16+32	25,4	0,254	0,75	0,612
-32+65	11,4	0,114	0,36	0,498
-65+115	20,2	0,202	0,17	0,296
-115+150	0,8	0,008	0,12	0,288
-150+200	6,9	0,069	0,09	0,219
-200+270	9,4	0,094	0,06	0,125
-270	12,5	0,125	0,03	0,000

* representa a dimensão característica que no caso é a média do espaçamento da abertura de peneira.

** corresponde à fração em massa de partículas com diâmetro menor que D.

Tabela 4.4 – Dados da regressão do peneiramento do linter neutralizado.

Parâmetros		Coefficiente de Correlação
D' (mm)	n	R ²
0,64 ± 0,07	0,74 ± 0,07	97,5

O ajuste ao modelo (RRB) também foi verificado pela análise dos resíduos, apresentada na Figura 4.2, na qual foi verificado que o valor observado experimentalmente se adequou bem ao valor predito pelo modelo. Através do ajuste RRB, obteve-se então o parâmetro $D' = 0,64$ mm, que representa que 63,2% das partículas têm diâmetro menor que 0,64 mm.

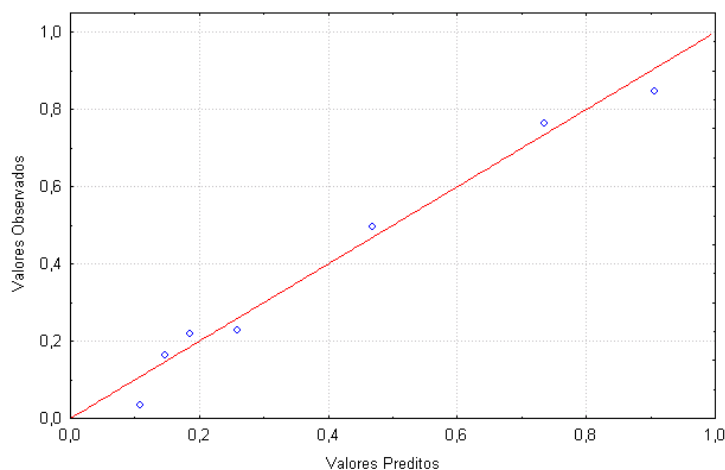


Figura 4.2 – Valores preditos versus valores observados para o modelo RRB.

O diâmetro médio de Sauter do linter neutralizado, quantificado com os resultados de distribuição granulométrica por peneiramento, foi de 0,17 mm.

Os dados mostram que após ter sido realizada a neutralização as partículas tiveram uma redução de tamanho. Provavelmente a neutralização pode atuar no sentido de reduzir o tamanho das partículas.

4.1.2 – Umidade Total do Linter Hidrolisado, Linter Neutralizado e Linter Mecânico.

Através da Tabela 4.5 verifica-se que os valores da umidade total das amostras de linter neutralizado e linter mecânico são menores do que os do linter hidrolisado. Para a fabricação dos briquetes é necessário que a umidade esteja em torno de 8 a 15% (LIPPEL, 2008). Verifica-se que ao utilizar o linter hidrolisado para fabricar os briquetes é preciso primeiramente que este resíduo passe por um secador. Já os resíduos de linter mecânico e

linter neutralizado precisam antes de ser alimentados na briquetadeira, receberem vapor de água para chegar à umidade necessária.

Tabela 4.5 – Resultados da umidade do linter hidrolisado, linter neutralizado e linter mecânico.

Amostra	Umidade Total (%)
Linter hidrolisado	26,5
Linter neutralizado	7,1
Linter mecânico	5,4

4.1.3 – Densidade do Linter Hidrolisado, Linter Neutralizado e Linter Mecânico.

Os resultados da densidade estão apresentados na Tabela 4.6. Foi determinada a densidade dos resíduos antes e após a compactação, com a finalidade de comparar os efeitos da compactação do produto. Verifica-se que o linter mecânico antes da compactação apresentou o menor valor de densidade (0,49 kg/m³).

Tabela 4.6 – Resultados da densidade do linter hidrolisado, linter neutralizado e linter mecânico.

Amostra	Densidade (g/cm³)
Linter hidrolisado	0,63
Linter neutralizado	0,52
Linter mecânico	0,49

4.1.4 – Análise Composicional

Para verificar a possibilidade de emissões de dioxinas e furanos durante a queima dos resíduos em estudo foi realizada a análise composicional, nas amostras de linter hidrolisado, linter neutralizado e linter mecânico. Dioxinas e furanos são primariamente subprodutos de processos industriais. Uma série de condições pode contribuir para suas formações, como a presença de organoclorados ou outros compostos contendo cloro.

Dioxinas são compostos tricíclicos e halogenados (que são formados por dois anéis

benzênicos ligados por dois oxigênios), apresentam toxicidade aguda e crônica. Os furanos são compostos semelhantes às dioxinas, que se diferem por possuírem um oxigênio a menos (PARTATA, 2007).

Foram identificadas as principais impurezas contidas nas amostras de linter hidrolisado, linter neutralizado e linter mecânico, através de análises de Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X, uma análise semi-quantitativa e que não expressa as percentagens da amostra total. A composição química dos resíduos, foi determinada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) e encontra-se na Tabela 4.7. As percentagens citadas são baseadas somente nos compostos que a fluorescência consegue identificar. Os resultados estão expressos na maioria em base de óxidos. No linter hidrolisado e no neutralizado não foi detectado Cl. Portanto, a possibilidade de emissões de dioxinas e furanos é restrita.

Tabela 4.7 – Resultados da composição química do linter mecânico, linter hidrolisado e linter neutralizado, em base calcinada (LCT, USP).

Amostra	Linter mecânico (%)	Linter hidrolisado (%)	Linter neutralizado (%)
Na₂O	nd*	0,32	0,73
MgO	4,43	1,46	0,42
Al₂O₃	0,76	0,16	2,09
SiO₂	8,99	2,44	28,2
P₂O₅	5,90	1,33	5,56
SO₃	5,25	73,4	19,0
Cl	1,37	nd*	nd*
K₂O	32,3	13,9	2,72
CaO	10,1	2,14	3,99
TiO₂	0,46	nd*	1,45
Cr₂O₃	1,65	0,28	1,39
MnO	nd*	0,09	0,18
Fe₂O₃	28,3	4,40	33,0
NiO	nd*	nd*	0,53
ZnO	0,33	0,04	0,31
As₂O₃	0,09	nd*	0,15
ZrO₂	nd*	nd*	0,37

* indica elemento não detectado

Após neutralização do linter hidrolisado, o teor de SO₃ foi reduzido de 54,4%. Isso possibilita um material de melhor qualidade na queima, pois será emitido menor quantidade de enxofre.

Verifica-se a presença de Al, Si, P e S para as três amostras em estudo. Pode-se

observar que o linter hidrolisado apresenta valor percentual de ZnO baixo, o linter mecânico e o linter neutralizado apresentam valores percentuais de ZnO próximos e maior que o linter hidrolisado. Observa-se ainda, a presença de Cl somente na amostra de linter mecânico, o que gera despreocupação quanto as emissões de dioxinas e furanos durante a queima do linter hidrolisado e neutralizado.

4.2 – Resultados da caracterização dos briquetes

4.2.1 – Umidade Total e Umidade de Higroscopia dos briquetes

Foram realizados testes de umidade total e de umidade de higroscopia dos briquetes para verificar o teor de água após a compactação. Os resultados encontram-se na Tabela 4.8. Observa-se que o teor de umidade total para o linter hidrolisado foi maior que o teor dos demais.

Comparando os teores de umidade total dos resíduos apresentados na Tabela 4.5, com o teor de umidade total dos briquetes, Tabela 4.8, verifica-se que a umidade do briquete de linter hidrolisado foi inferior pois, antes de ser briquetado foi submetido a uma pré-secagem. O briquete de linter neutralizado teve a umidade diminuída devido ao efeito de calor gerado na prensagem. E a umidade do briquete de linter mecânico aumentou devido ao vapor de água que recebeu antes da prensagem. Quanto a umidade de higroscopia, o linter neutralizado apresentou menor capacidade de absorver água, portanto muito mais resistente ao apodrecimento ou à fermentação do que os resíduos na condição natural.

Tabela 4.8 – Resultados da umidade total e umidade de higroscopia dos briquetes.

Amostra	Umidade total (%)	Umidade de higroscopia (%)
Briquete de linter hidrolisado	17,04	0,70
Briquete de linter neutralizado	6,34	0,39
Briquete de linter mecânico	9,09	1,78

4.2.2 – Densidade dos Briquetes

A Tabela 4.9 apresenta o resultado da densidade dos briquetes de linter hidrolisado, linter neutralizado e linter mecânico.

Tabela 4.9 – Resultados da densidade dos briquetes.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	
	Base úmida	Base seca
Briquete de linter hidrolisado	1,47	1,48
Briquete de linter neutralizado	1,57	1,58
Briquete de linter mecânico	1,29	1,31

Verifica-se que o briquete de linter neutralizado apresenta-se com maior condição de compactação. Portanto, é melhor para ser estocado e com maior economia e facilidade de transporte.

4.2.3 – Teor de Matéria Volátil

Foram realizadas análises para determinação do teor de matérias voláteis, para os briquetes em estudo.

Tabela 4.10 – Resultados do teor de matéria volátil dos briquetes (INT).

Amostra	Matéria Volátil	
	Base úmida (%)	Base seca (%)
Briquete de linter hidrolisado	68,78 ± 0,36	69,27 ± 0,36
Briquete de linter neutralizado	82,62	82,95
Briquete de linter mecânico	77,56 ± 0,18	78,97 ± 0,18

Observa-se que o briquete de linter mecânico e linter hidrolisado tiveram os menores valores de materiais voláteis. O linter neutralizado apresentou teor de matéria volátil em base seca, 19,75 % maior que do briquete de linter hidrolisado.

A proporção entre os componentes voláteis e carbono fixo influencia as características da queima do combustível pelo fato dos componentes voláteis, quando aquecidos, difundirem-se do material e queimarem-se rapidamente na forma gasosa. O carbono fixo queima-se lentamente na fase sólida. Então, quanto menor o teor de matéria volátil e maior o teor de carbono fixo, melhor será o combustível (PARTATA, 2007). Nesse caso, o linter neutralizado seria de qualidade inferior ao hidrolisado no uso como combustível.

4.2.4 – Teor de Cinzas

Os resultados do teor de cinzas dos briquetes de linter hidrolisado, linter neutralizado e linter mecânico estão representados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Resultados do teor de cinzas dos briquetes (INT).

Amostra	Cinzas (%)	
	Base Úmida	Base seca
Briquete de linter hidrolisado	3,38 ± 0,03	3,41 ± 0,03
Briquete de linter neutralizado	0,48 ± 0,01	0,48 ± 0,01
Briquete de linter mecânico	2,97 ± 0,07	3,02 ± 0,07

Verifica-se que o briquete de linter neutralizado apresenta o menor teor de resíduos resultantes da queima. O briquete de linter mecânico apresentou teor de cinzas superior ao neutralizado. O teor de cinzas do briquete de linter hidrolisado foi 610,4 % maior que do briquete de linter neutralizado. É importante observar que quanto menor o teor de cinzas melhor, pois menos resíduo é gerado.

Em aplicações industriais, as cinzas acarretam redução nos níveis de troca térmica dos sistemas de água/vapor, reduzindo com isto a quantidade de calor que poderia ser obtida pelo combustível (Ministério Ciência e Tecnologia, 2007).

As características das cinzas, podem fazer também que elas se fundam, acarretando a formação de escórias que prejudicam os refratários e aumentam os custos de manutenção do sistema de geração.

4.2.5 – Teor de Carbono Fixo

Na Tabela 4.12 apresentam-se os resultados do teor de carbono fixo do linter hidrolisado, linter neutralizado e linter mecânico.

Tabela 4.12 – Resultados do teor de carbono fixo dos briquetes (INT).

Amostra	Carbono fixo (%)	
	Base Úmida	Base seca
Briquete de linter hidrolisado	27,13 ± 0,33	27,32 ± 0,33
Briquete de linter neutralizado	16,50 ± 0,01	16,57 ± 0,01
Briquete de linter mecânico	17,69 ± 0,11	18,00 ± 0,11

O teor de carbono fixo do briquete de linter neutralizado é bem próximo do teor de carbono fixo do briquete de linter mecânico. Já o teor de carbono fixo em base seca do briquete de linter hidrolisado foi 64,9 % maior do que o briquete de linter neutralizado e 51,8 % maior em relação ao do briquete de linter mecânico. Na hidrólise as reações químicas devem ter quebrado ligações carbônicas formando voláteis (ver a Tabela 4.10).

4.2.6 – Teor de Enxofre

Como a análise de espectroscopia de fluorescência de Raios – X não quantifica a percentagem exata de todos os compostos foi realizada uma análise específica para determinação da percentagem real de enxofre contida na amostra de briquetes, pois se trata de um composto preocupante.

Os teores de enxofre encontrados nas amostras de linter hidrolisado, linter neutralizado e linter mecânico estão representados na Tabela 4.12. Verifica-se que o teor de enxofre são próximos e menores para os briquetes de linter mecânico e neutralizado. O teor de enxofre do briquete de linter hidrolisado é 1436 % maior que o teor de enxofre do briquete de linter neutralizado, indicando a presença de ácido remanescente no linter e a necessidade de neutralizar.

O valor encontrado para o linter mecânico foi bem próximo do encontrado por (MAEDA, 2005) que foi de 0,17 indicado na Tabela 2.7, apresentada anteriormente.

Tabela 4.13 – Resultados do teor de enxofre dos briquetes de linter hidrolisado, linter neutralizado e linter mecânico (INT).

Amostra	Enxofre (%)	
	Base Úmida	Base seca
Briquete de linter hidrolisado	3,84 ± 0,07	3,87 ± 0,07
Briquete de linter neutralizado	0,25 ± 0,007	0,25 ± 0,007
Briquete de linter mecânico	0,17 ± 0,013	0,18 ± 0,013

4.2.7 – Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

Nas tabelas 4.14, 4.15 e 4.16, estão apresentados os valores percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos briquetes. Observa-se que a percentagem de carbono é maior do que os indicados na tabela 4.12, pois nesta última, foram eliminados os voláteis. Quanto ao conteúdo de carbono e hidrogênio, os três tipos de linter apresentam uma equivalência.

Tabela 4.14 – Resultados do teor de carbono dos briquetes (INT).

Amostra	Teor de Carbono (%)	
	Base Úmida	Base seca
Briquete de linter hidrolisado	44,59 ± 0,07	44,90 ± 0,07
Briquete de linter neutralizado	45,08 ± 0,11	45,25 ± 0,11
Briquete de linter mecânico	46,44 ± 0,12	47,28 ± 0,12

Tabela 4.15 – Resultados do teor de hidrogênio dos briquetes (INT).

Amostra	Teor de Hidrogênio (%)	
	Base Úmida	Base seca
Briquete de linter hidrolisado	5,11 ± 0,02	5,15 ± 0,02
Briquete de linter neutralizado	6,18 ± 0,07	6,20 ± 0,07
Briquete de linter mecânico	6,17 ± 0,03	6,28 ± 0,03

Tabela 4.16 – Resultados do teor de nitrogênio dos briquetes (INT).

Amostra	Teor de Nitrogênio (%)	
	Base Úmida	Base seca
Briquete de linter hidrolisado	0,60 ± 0,01	0,60 ± 0,01
Briquete de linter neutralizado	0,46 ± 0,05	0,46 ± 0,05
Briquete de linter mecânico	1,48 ± 0,02	1,51 ± 0,02

4.2.8 – Poder Calorífico

O poder calorífico é uma característica muito importante quando se deseja analisar um combustível. É a quantidade de energia interna contida no combustível, sendo que quanto mais alto for o poder calorífico, maior será a energia contida (PARTATA, 2007).

Os resultados de poder calorífico superior e inferior dos briquetes em estudo estão expressos na Tabela 4.17 e 4.18.

Tabela 4.17 – Resultados do poder calorífico superior dos briquetes de linter hidrolisado, linter neutralizado e linter mecânico (INT).

Amostra	PCS (kJ/kg)	
	Base Úmida	Base seca
Briquete de linter hidrolisado	16288 ± 69	18038 ± 69
Briquete de linter neutralizado	17364 ± 49	17432 ± 49
Briquete de linter mecânico	18300 ± 60	18632 ± 60

Tabela 4.18 – Resultados do poder calorífico inferior dos briquetes de linter hidrolisado, linter neutralizado e linter mecânico (INT).

Amostra	PCI (kJ/kg)	
	Base Úmida	Base seca
Briquete de linter hidrolisado	15186 ± 69	16815 ± 69
Briquete de linter neutralizado	16032 ± 49	16095 ± 49
Briquete de linter mecânico	16970 ± 64	17277 ± 64

Nota-se que o briquete de linter mecânico apresentou o maior poder calorífico, já o

poder calorífico do briquete de linter hidrolisado é relativamente menor que o poder calorífico do briquete de linter neutralizado.

Essa diminuição do poder calorífico superior e inferior do briquete de linter hidrolisado se deve ao fato do teor de umidade dos briquetes de linter hidrolisado ser elevado.

Comparando-se o poder calorífico superior dos resíduos em estudo com o poder calorífico superior do briquete de palha de milho 14944,0 kJ/kg indicado na Tabela 2.5 verifica-se que os resultados dos briquetes de linter neutralizado e o linter mecânico foram superiores.

Ao comparar o poder calorífico dos três briquetes em estudo com o poder calorífico da lenha comercial, que varia de 7116,2 kJ/kg até aproximadamente 10465 kJ/kg indicado na Tabela 2.6, verifica-se que todos os briquetes estudados tiveram valores bem superiores, indicando suas possíveis aplicações como combustíveis.

4.2.9 – Resultado dos Gases da Combustão dos Briquetes

Não foi possível determinar a presença de compostos organovoláteis, pois o método cromatográfico para a determinação de gases combustíveis não se mostrou adequado à amostra em questão.

A queima da amostra do briquete de linter hidrolisado não teve continuidade, ocorreu supressão da combustão.

Os valores de CO₂ obtidos da queima do linter neutralizado foi menor que o do linter mecânico, indicados nas Tabelas 4.20 e 4.21 a seguir. Já o valor de CO foi maior. A composição de oxigênio e nitrogênio foram relativamente próximos.

Na queima utilizou-se ar em excesso. A combustão, tanto do briquete de linter neutralizado, quanto do briquete de linter mecânico foi incompleta pois gerou CO. Os resultados da caracterização dos gases da queima dos briquetes de linter neutralizado e mecânico estão indicados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 - Resultados da caracterização dos gases da queima do briquete de linter neutralizado e mecânico (INT).

Composição (%)	Linter Neutralizado	Linter Mecânico
Dióxido de Carbono – CO ₂	3,13	5,11
Monóxido de carbono – CO	0,20	0,41
Oxigênio – O ₂	17,55	15,32
Nitrogênio – N ₂	79,12	79,16

4.2.10 - Cálculo do Teor de SO₂ para o Briquete de Linter Neutralizado

Na queima do briquete para geração de vapor em uma caldeira, os gases de combustão contêm SO₂ cuja percentagem não pode ultrapassar os parâmetros de emissão gasosa constantes na legislação.

Para obtenção dos dados das emissões pela chaminé da caldeira foram realizados cálculos descritos a seguir.

4.2.10.1 - Briquete de Linter Neutralizado

Os dados dos parâmetros físicos do briquete de linter neutralizado são indicados nas Tabelas 4.8, 4.9, 4.11, 4.12 e 4.13.

- Teor de enxofre da amostra = 0,25 % (base seca);
- Umidade = 6,34 %;
- Teor de Cinzas = 0,48 %;
- Teor de Carbono Fixo = 16,57 % (base seca);
- Teor de Nitrogênio = 0,46 % (base seca).

Com Base de Cálculo de 100g de briquete úmido, calculou-se:

Massa briquete seco = $100 (1 - 0,0634) = 93,66 \text{ g}$

Massa do briquete em base desprovida de cinza = 93,21 g

Massa de enxofre = 0,25 g

Massa do briquete desprovida de enxofre e cinzas = 92,96 g

Massa de N₂ = 0,43 g

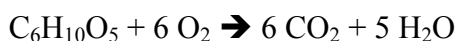
Massa do briquete desprovida de cinza, enxofre e nitrogênio = 92,53 g

4.2.10.2 - Queima do Briquete de Linter Neutralizado

Considerando que todo o carbono seja celulósico;

A fórmula molecular da celulose é (C₆H₁₀O₅)_n;

Considerando $n = 1$;



Contudo, a combustão pode não ser completa e no estudo utilizou-se os resultados experimentais da queima do briquete de linter neutralizado em base seca indicado na Tabela 4.19.

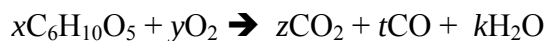
$$\text{CO}_2 = 3,13 \%$$

$$\text{CO} = 0,20 \%$$

$$\text{O}_2 = 17,55 \%$$

$$\text{N}_2 = 79,12 \%$$

Com os dados experimentais, verifica-se que ocorreu combustão incompleta do briquete.



Com base de cálculo 100 mols de gás, tem-se que,

massa de CO_2 :

3,13 mol de CO_2	44 g de CO_2	= 137,72 g de CO_2
	1 mol de CO_2	

Massa de $\text{CO} = 5,60\text{g}$

0,20 mol de CO	28 g de CO	= 5,60 g de CO
	1 mol de CO	

A massa de carbono nos gases é:

3,13 mol de CO_2	12 g de C	= 37, 56 g de C em CO_2
	1 mol de CO_2	

0,20 mol de CO	12 g de C	= 2,4 g C em CO
	1 mol de CO	

Porcentagem C em CO e CO_2 a partir da quantidade em mol:

3,13 mol de C em CO_2	100 %	= 93,99 % de C em CO_2
	3,33 mol total	

0,20 mol de C em CO	100 %	= 6,01 % C em CO
	3,33 mol total	

Porcentagem C em CO e CO_2 a partir da quantidade em massa:

37, 56 g de C em CO_2	100 %	= 93,99 % de C em CO_2
	39, 96 g de C total	

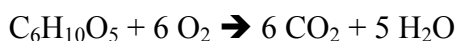
$$\frac{2,4 \text{ g de C em CO}}{39,96 \text{ g de C total}} \times 100 \% = 6,01 \% \text{ de C em CO}$$

Portanto, a combustão da celulose contempla também formação de CO.

Briquete que transformou-se em CO₂ = (92,53 g . 0,9399) = 86,97 g

$$\frac{86,97 \text{ g de briquete (celulose)}}{162 \text{ g de briquete (celulose)}} \times 1 \text{ mol de briquete (celulose)} = 0,54 \text{ mol de celulose}$$

Cálculo de H₂O e CO₂ gerados na combustão quando se gerou CO₂:



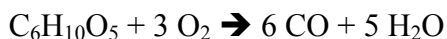
H₂O gerada na combustão da celulose:

$$\frac{0,54 \text{ mol de celulose}}{1 \text{ mol de celulose}} \times 5 \text{ mol de água} = 2,7 \text{ mol de água}$$

CO₂ gerado na combustão da celulose:

$$\frac{0,54 \text{ mol de celulose}}{1 \text{ mol de celulose}} \times 6 \text{ mol de CO}_2 = 3,24 \text{ mol de CO}_2$$

Cálculo de H₂O e CO gerado na combustão quando se gerou CO:



Massa do briquete que transforma-se em CO = (92,53 g de celulose) . (0,061) = 5,64 g

Mol do briquete que transforma-se em CO

$$\frac{5,64 \text{ g de celulose}}{162 \text{ g de celulose}} \times 1 \text{ mol de celulose} = 0,035 \text{ mol}$$

Mols de CO gerado na combustão:

0,035 mol de celulose	6 mol de CO	= 0,21 mol de CO
	1 mol de celulose	

Mols de água gerada na combustão quando se gerou CO:

0,035 mol de celulose	5 mol de H ₂ O	= 0,18 mol de H ₂ O
	1 mol de celulose	

Estimativa do número de moles de O₂ e N₂ existentes nos gases de combustão:

Do resultado de análise dos gases (ver Tabela 4.20):

$$N_2 = 79,12\%$$

$$O_2 = 17,55\%$$

Estimando:

Número de moles de O₂:

3,24 mol de CO ₂	17,55 mol de O ₂	= 18,2 mol de O ₂
	3,13 mol de CO ₂	

Número de moles de N₂:

3,24 mol de CO ₂	79,12 mol de N ₂	= 81,9 mol de N ₂
	3,13 mol de CO ₂	

Resumo:

$$CO_2 = 3,24 \text{ mol}$$

$$H_2O = 2,7 + 0,18 = 2,9 \text{ mol}$$

$$CO = 0,21 \text{ mol}$$

$$O_2 = 18,2 \text{ mol}$$

$$N_2 = 81,9 \text{ mol}$$

$$\text{Somatório} = 106,4 \text{ mol}$$

Cálculo da concentração de SO₂

$$C = m / V$$

Cálculo do volume dos gases de combustão

Equação geral dos gases na CNTP

$$P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2$$

Têm-se que:

$$T_1 = 0^\circ\text{C} \text{ e considerando } T_2 = 30^\circ\text{C}$$

$$P_1 = 760 \text{ mmHg e considerando } P_2 = 693,0 \text{ mmHg (pressão barométrica de Uberlândia)}$$

$$P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2$$

$$(760 * 22,4) / 273 = (693 * V_2) / 303$$

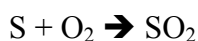
$$V_2 = 27,3 \text{ L/mol}$$

$$V_2 = 27,3 * 106,4 = 2904,7 \text{ L}$$

Portanto:

$$V_2 = 2,90 \text{ m}^3$$

Cálculo da massa do SO_2 gerado na queima:



Na tabela 4.13 da página 49 tem 0,25 % de enxofre no briquete de linter neutralizado

64 g/mol de SO_2	0,25 g de S	= 0,5 g de SO_2
	32g/mol de S	

Têm 0,5 g de SO_2 em 100g de briquete

$$\text{Massa de } \text{SO}_2 = 500 \text{ mg}$$

$$\text{Portanto tem-se que: } (500 \text{ mg}) / (2,90 \text{ m}^3)$$

$$\text{Concentração de } \text{SO}_2 = 172,4 \text{ mg/m}^3$$

Comparando com os dados da literatura (ver Tabela 2.2), o valor calculado ($172,4 \text{ mg/m}^3$) é inferior aos parâmetros de emissão de gases do CONAMA (280 mg/m^3) e CETESB (262 mg/m^3) o que atende a legislação no Brasil.

O valor calculado também é inferior ao CME (Canáda), porém superior aos parâmetros do EPA (56 mg/m^3) e do IPPC (50 mg/m^3) que são os parâmetros americano e europeu respectivamente.

Os resultados obtidos estão de acordo com a legislação do Brasil e os gases de combustão do briquete de linter neutralizado podem ser descarregados em termos legais na atmosfera, sem necessidade de efetuar qualquer tratamento adicional.

Considerações finais

Ao longo do desenvolvimento desse trabalho percebeu-se, nitidamente, a escassez de informações a respeito dos processos de deslintamento e do linter hidrolisado, quer seja em literaturas nacionais ou internacionais. Deve-se a isso ao fato de que esses processos foram desenvolvidos internamente pelas empresas ligadas ao setor que se preocuparam, de forma rigorosa, em manter como segredo industrial as fórmulas, procedimentos e equipamentos. Somente nos últimos cinco anos, tem-se observado maior disponibilização dessas informações devido, principalmente, ao desenvolvimento de novos processos e equipamentos por um número maior de empresas e, como consequência, a necessidade de comercialização dessas tecnologias.

Muitos dos métodos utilizados pela Cotton Tecnologia de Sementes foram desenvolvidos pela própria empresa e, pela primeira vez, disponibilizados a público como, por exemplo, a correção parcial da acidez do linter hidrolisado (com hidróxido de sódio), baseada nos processos de obtenção do fertilizante superfosfato simples (apresenta pH em torno de 3). A relativa acidez dos adubos, como nesse caso a do linter hidrolisado (apresenta pH em torno de 4), não prejudica as atividades microbianas do solo e ainda reduz a perda de amônia desprendida da matéria orgânica. O enxofre presente é benéfico como fertilizante e agente de controle de alguns patógenos.

A presença do cloro em amostra do linter mecânico, verificada nas análises de Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X, pág. 45, pode ser devida à aplicação de compostos químicos utilizados na lavoura durante o desenvolvimento da cultura no campo. As amostras do linter mecânico e linter hidrolisado não foram obtidas de mesma origem.

A valorização do linter hidrolisado, resultante do processo de deslintamento químico de sementes de algodão, em fonte de energia, já representa um grande avanço, independente do custo operacional para se obtê-la, pois a contaminação ambiental evitada já justifica quaisquer investimentos e viabiliza de forma ecologicamente correta a operação dessas agroindústrias.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – Conclusões

- Quanto à análise granulométrica, os dados experimentais adequaram-se ao modelo RRB, o coeficiente de correlação foi 98,1 para o linter hidrolisado e 97,5 para o linter neutralizado. O diâmetro médio de Sauter das amostras foi de 0,22 mm para o linter hidrolisado e 0,17 mm para o linter neutralizado. Portanto, verificou-se que é perfeitamente possível a produção de briquetes com diâmetros de partículas inferiores a 5 mm.
- Quanto a Composição Química, o linter hidrolisado apresentou teor de SO_3 muito elevado, por isso a necessidade de neutralizar;
- Quanto a Umidade total, o briquete de linter hidrolisado apresentou o maior teor, contudo a amostra totalmente seca absorve menos umidade que o briquete de linter mecânico;
- Quanto ao teor de enxofre, o linter hidrolisado apresentou o maior teor de enxofre, não consistindo em briquete para queima por gerar SO_2 , devendo-se efetuar a neutralização antes da briquetagem;
- Quanto ao poder calorífico superior, o briquete de linter mecânico apresentou o maior valor. O briquete de linter hidrolisado apresentou valor ligeiramente menor que o briquete de linter neutralizado, devido a influência da cinza em maior quantidade no briquete de linter hidrolisado;
- Quanto a densidade, o briquete de linter neutralizado foi notadamente superior ($1,58 \text{ g/cm}^3$) que os demais;
- Quanto a matéria volátil, o briquete de linter neutralizado apresentou maior teor, o que deve significar facilidade de queima;
- Quanto ao teor de carbono fixo, o briquete de linter hidrolisado apresentou maior teor de carbono fixo o que explica a obtenção de maior poder calorífico. Mas isso não aconteceu provavelmente pelo maior teor de água no briquete.
- Quanto ao teor de cinzas, o briquete de linter hidrolisado apresentou o maior resultado. Isso influencia na redução do poder calorífico;
- Quanto ao valor quantificado de SO_2 , ($172,4 \text{ mg/m}^3$) é inferior aos parâmetros de emissão de gases do CONAMA (280 mg/m^3) e CETESB (262 mg/m^3) o que atende bem a

legislação no Brasil. Assim os gases de combustão podem ser descarregados na atmosfera;

- Comercialmente o melhor briquete a ser produzido é o briquete de linter neutralizado devido ao maior poder de compactação, ao menor teor de enxofre e de cinzas e com teor de SO₂, emitido pela queima, dentro dos padrões estabelecidos pela legislação brasileira.

6.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros

Como trabalho futuro, sugere-se:

- Estudar a potencialidade da fabricação de álcool utilizando o linter de algodão.
- Estudar o destino de enxofre na neutralização para entender o porquê da diminuição de S no material neutralizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABETRE - Associação Brasileira de Tratamento de Resíduos Especiais. Disponível em www.abetre.org.br, acesso em 12/12/2008.
- ANEEL – Agência Nacional de energia elétrica, disponível em <http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/Atlas/download.htm>) visitado em 10/03/2008
- BELTRÃO, N. E. M., Embrapa Algodão, O que fazer com semente de algodão? Revista Cultivar Grandes Culturas, nº17, 2000.
- BRINOP, O que é briquete. Disponível em <http://www.brinop.com.br>, visitado em 10/09/2008.
- BRUNETTA, E.; BRUNETTA, P.S.F.; FREIRE, E.C., Produção de sementes de algodão. Algodão no Cerrado do Brasil, ABRAPA, p.319-343, 2007.
- CARVALHO, N.M.; NAKAGAWA, J., Sementes: ciencia, tecnologia e produção. 4° ed. Jaboticabal. FUNEP, 2000.
- CLAVIJO, C.A.D, Federation Nacional e Algodoneros, Bases Técnicas para el cultivo del algodón en Colombia, p. 633-653, 1990.
- CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. Edição do livro de Tratamento de Minerios. P. 613-636, 2004.
- CHERRY, J.P.; LEFFLER, M. R.; KOEL, R.J.L.; LEWIS, C.F.; 5°ed. Cotton.: American Society of Agronomy, 1984. Madison, p. 511-569.
- CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento, Disponível em (www.conab.gov.br), visitado em 15-09-2008.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº313 e nº316; Disponível em (www.mma.gov.br/conama/), visitado em 15-09-2008.
- COPERSUCAR, Seminário sobre bagaço de cana, Revista de Economia Política, v.11, nº 2, 1991.
- CORRÊA, J.R.V., Algodoeiro, Informações Básicas para o Cultivo. EMBRAPA-UEPAE p. 20, 1989.
- COTTON – Cotton Tecnologia de Sementes Ltda, informação pessoal do diretor da empresa, 2008.
- DELANGHE, E. A. L., Lint development, in: MAUNEY J.R., STEWART J. McD., (Ed.), Cotton Physiology, 1986.
- DELOUCHE, J. C., Harvest and post-harvest factors affecting the quality of cotton planting seed and seed quality evaluation, in: MAUNEY J.R., STEWART J. McD., (Ed.), Cotton Physiology, 1986.

- DEMIRBA, A., Physical properties of briquettes from waste paper and wheat straw mixtures, Energy Conversion and Management, v.40, p. 437 – 445, 1999.
- DEMIRBA, A., Briquetting waste paper and wheat straw mixtures, Fuel Processing Technology, Elsevier Science B.V., v.55, p.175-183, 1998.
- DOWING (1997), patente nº 4064636 (www.patentesonline.com.br).
- FAPAMG – Fundação de Apoio à Pesquisa Agropecuária de Mato Grosso, 107 p, 1997.
- IEA, International Energy Agency. Disponível em (www.iea.org), visitado em 10-09-2008.
- Lippel – Planejando uma usina de Briquetagem. Disponível em http://www.lippel.com.br/usina_briquetagem.pdf Acessado em 05-09-2008.
- MACEDO, J.C.F., Análise Térmica e Ambiental da Queima do Lodo Primário da Fabricação de Papel e celulose e m caldeira de Biomassa à Grelha, UFU- Universidade Federal de Itajubá, Dissertação de Mestrado, 2006.
- Machine – Disponível em (www.machine.com.br/fornaeletricomufla). Acessado em 06-09-2008.
- MACHADO, J.C., Tratamento de sementes no controle de doenças, Universidade Federal de Lavras, Editora UFLA, 2000, 138 p.
- MAEDA, Informação Pessoal de funcionário da empresa, 2005.
- Ministério da Ciência e Tecnologia. Disponível em (www.mct.gov.br), visitado em 10-09-2008.
- Ministério do Meio Ambiente. Disponível em (<http://www.meioambiente.gov.br/sitio/>), visitado em 08-05-2008.
- PÁDUA, G. P.; VIEIRA, R.D., Deteriorização de sementes de algodão durante o armazenamento. Revista Brasileira de Sementes, Brasília, v. 23, nº 2, p. 255-262, 2001.
- PARTATA, A.R.; Construção e Estudo das Condições de Operação de uma Unidade de Pirólise para Pneumáticos Inservíveis, UFU- Universidade Federal de Uberlândia, Dissertação de Mestrado, 2007.
- PERRY, R. H. & CHILTON, C. H. Manual de engenharia química, 5ª ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.
- QUEIROGA, V.P.; BELTRÃO, N.E.M., O agronegócio do algodoeiro no Brasil, Embrapa, p. 457-469, 1999.
- QUIRINO, W.F.; BRITO, J.O., Características e índice de combustão de briquetes de carvão vegetal, Laboratório de Produtos Florestais LPF/ IBAMA, Série técnica v.13, p.18, Brasília, 1991.

- QUIRINO, W.F. Utilização energética de resíduos vegetais. Laboratório de Produtos Florestais- LPF/IBAMA., série tecnica v.13, p. 1-18, 1991a.
- QUIRINO, W.F., Briquetagem de resíduos ligno-celulósicos, Circular Técnica do Laboratório de produtos Florestais- IBAMA, v.1, nº 2 ,p. 69-80, 1991b.
- RODRIGUEZ, M.I.; LARESGOITI, M.F.; CABRERO, M.A.; TORRES, A.; CHOMÓN, M.J.; CABALLERO, B., Pyrolysis of scrap tyres, Fuel Processing Technology, v. 72, 9-22, 2001.
- SILVA, A.C., Estudo e Otimização da Reação de Hidratação do Óxido de Cálcio, UFU- Universidade Federal de Uberlândia, Dissertação de Mestrado, 2007.
- THOMS, L.J.; SNAPE, C.E.; TAYLOR, D. - Physical characteristics of cold cured anthracite/ coke breeze briquettes prepared from a coal tar acid resin - Fuel, v. 78, nov., 1999, p.1691-1695.
- VIEIRA, R.M.; BELTRÃO, N.E.M., Produção de sementes de algodoeiro - O agronegócio do algodão no Brasil. EMBRAPA-CNPA. v.1, P. 430-453. 1999.