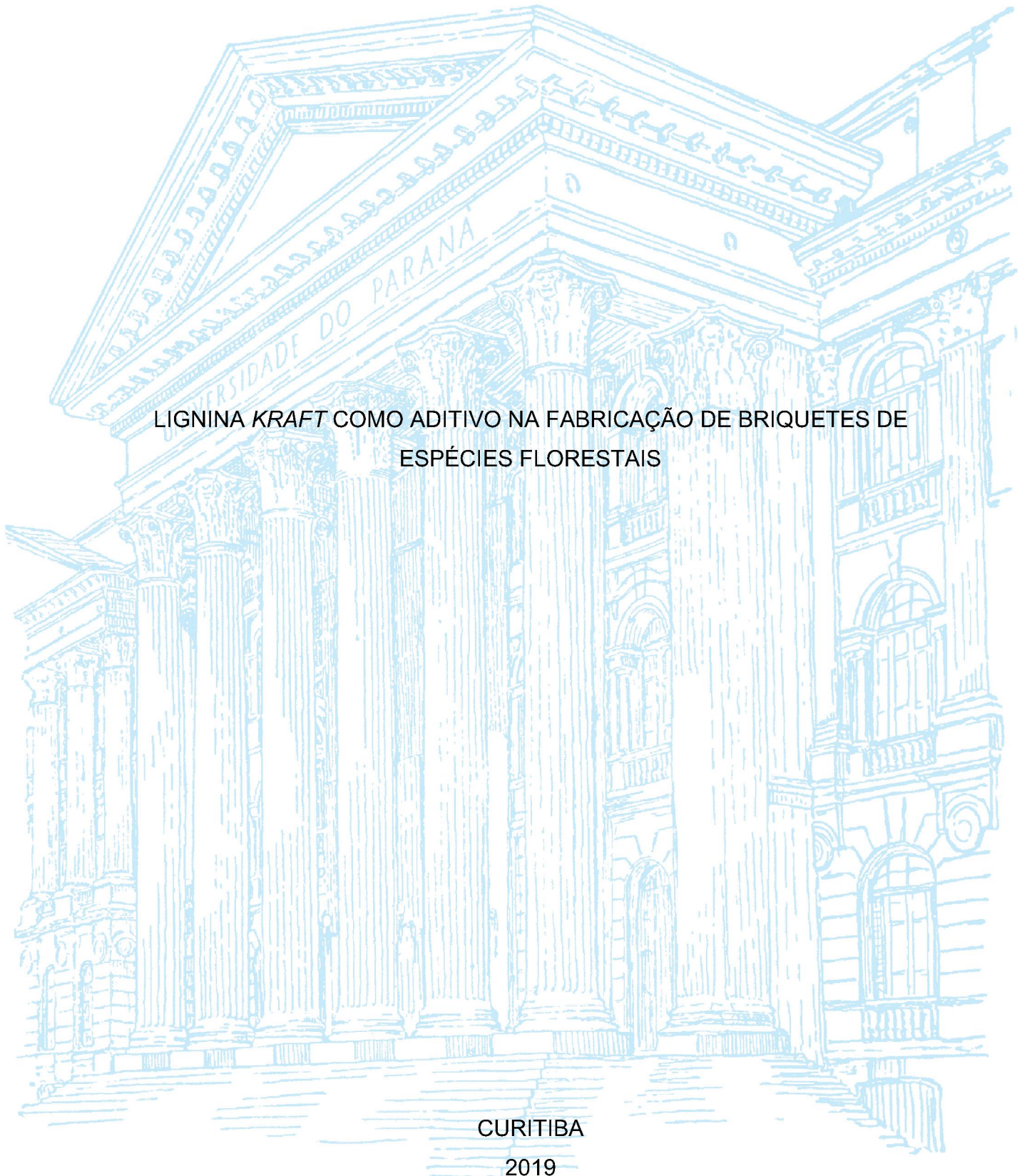


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
VIVIAN MIDORI TAKAHASHI

LIGNINA KRAFT COMO ADITIVO NA FABRICAÇÃO DE BRIQUETES DE
ESPÉCIES FLORESTAIS



CURITIBA

2019

VIVIAN MIDORI TAKAHASHI

LIGNINA *KRAFT* COMO ADITIVO NA FABRICAÇÃO DE BRIQUETES DE
ESPÉCIES FLORESTAIS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Florestal.

Orientador: Prof. Dr. Dimas Agostinho da Silva

Coorientador: Dr. Edson Alves de Lima

Coorientadora: Profa. Dra. Mayara Elita Carneiro

Coorientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori

CURITIBA

2019

Ficha catalográfica elaborada pela
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira - UFPR

Takahashi, Vivian Midori

Lignina *Kraft* como aditivo na fabricação de briquetes de espécies florestais / Vivian Midori Takahashi. – Curitiba, 2019.
75 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Dimas Agostinho da Silva

Coorientadores: Dr. Edson Alves de Lima;

Profa. Dra. Mayara Elita Carneiro

Prof. Dr. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori

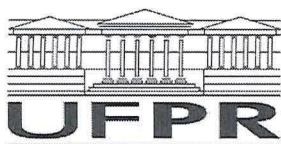
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba, 28/03/2019.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

1. Lignina. 2. Madeira - Química. 3. Briquetes. 4. Teses. I. Silva, Dimas Agostinho da. II. Lima, Edson Alves de. III. Carneiro, Mayara Elita. IV. Cademartori, Pedro Henrique Gonzalez de. V. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. VI. Título.

CDD – 634.9

CDU – 634.0.813



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
FLORESTAL - 40001016015P0

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA FLORESTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **VIVIAN MIDORI TAKAHASHI** intitulada: **Lignina kraft como aditivo na fabricação de briquetes de espécie florestais**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Março de 2019.

DIMAS AGOSTINHO DA SILVA

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

LUCIELI ROSSI

Avaliador Externo (Ufpr)

CYMARÁ REGINA OSHIRO

Avaliador Externo (Autônoma)



Dedico este trabalho ao meu querido avô
Antonio Tacara, que sempre me incentivou.
(In memoriam)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ser conforto nas horas difíceis, pois sem Ele nada seria possível.

Ao Prof. Dr. Dimas Agostinho da Silva, agradeço pela oportunidade e confiança em mim depositada, pela generosa dedicação no decorrer deste trabalho.

A minha Co-orientadora Profa. Dra. Mayara Elita Carneiro pelo apoio e amizade

Ao Co-orientador Prof. Dr. Edson Alves Lima pela contribuição no desenvolvimento das análises.

Ao Co-orientador Prof. Dr. Pedro Cademartori aos conselhos essenciais para o desenvolvimento dessa dissertação.

Ao Prof. Dr. Osmar Aguiar por sua dedicação e amizade.

Ao Prof. Dr. Fernando Ferraz pelas valiosas sugestões.

Aos professores Paulo Fernando Trugilho, Ivan Crespo, Lucieli Rossi, Silvana Nisgoski e Thiago Campos Monteiro pelos conselhos.

Aos laboratórios, LANAQM, Laboratório Multiusuário de Biomateriais Laboratório de Química da Madeira e Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná pelas análises realizadas.

As empresas Adeco e Serraria Nichele que doaram o material para este trabalho.

A Universidade Federal do Paraná e ao programa de Pós-graduação em Engenharia florestal pela oportunidade.

À CAPES, pela concessão da bolsa.

A EMBRAPA Floresta por disponibilizar material e infraestrutura para realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Biomassa e Energia, Clarice de Agrade, Rodrigo Simetti, Rudson Oliveira da Silva, Sandra Lúcia Mayer, Vitória Roberta Ferreira da Silva e pelo apoio e amizade durante todos os momentos.

À minha mãe Luzia Hiroko Takiguti e ao meu padrasto Renato Takiguti pois sem eles esse sonho não seria possível.

Ao meu irmão Wagner Heiti Takahashi por sempre estar ao lado.

Ao meu filho Breno Hiroiti Takahashi Reginaldo, motivo do meu esforço.

Aos meus amigos que torceram por mim, em especial, Regiane Amaral e Paula Abrão Possik.

*Rien ne s'est fait grand qui ne soit une
espérance exagérée.*

Jules Verne

RESUMO

O setor florestal gera um volume significativo de resíduos, tanto nas operações florestais e industriais de madeira, fato que vai contra ao novo contexto mundial de produção sustentável. Para minimizar os danos ambientais causados pelo baixo rendimento do setor florestal novos produtos devem ser desenvolvidos. Outro fato importante no contexto da sustentabilidade é o aumento do uso de combustíveis renováveis como fonte de energia. O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da utilização de lignina *kraft* subproduto da indústria de polpa e papel como aditivo na produção de briquetes a partir de biomassa residual de paricá e pinus. No estudo foi realizado a caracterização química e energética das matérias-primas, um pré-estudo para a definição dos parâmetros de briquetagem e a produção e caracterização dos briquetes de paricá e pinus com diferentes proporções de lignina *kraft* (1, 2 e 3 %). A lignina utilizada no estudo apresentou elevado poder calorífico (6.000 kcal kg⁻¹), porém com alto teor de cinzas (1,89%) em comparação as biomassas utilizadas. A temperatura ideal de briquetagem foi determinada em função dos resultados da análise dinâmico mecânico (DMA), a temperatura de transição vítrea foi em torno de 160 °C e a melhor pressão de briquetagem foi de 11,03 MPa. A produção de briquetes a partir desses resíduos com adição de lignina *kraft* apresentou ganho nas propriedades físicas e mecânicas. No entanto não houve ganho elevado no poder calorífico.

Palavras-chave: Briquetes. Lignina *kraft*. Paricá. Pinus.

ABSTRACT

The timber industry and the forestry sector generate a significant amount of waste, a fact that goes against the new world context of sustainable production. To minimize the environmental damage caused by the low yield of the forestry sector new products must be developed. Another important fact in the context of sustainability is the increased use of renewable fuels as an energy source. The objective of this work was to study the effect of the use of kraft lignin by-product of the pulp and paper industry as an additive in the production of briquettes from residual biomass of paricá and pinus. In the study the chemical and energetic characterization of the raw materials, a pre-study for the definition of the briquetting parameters and the production and characterization of paricá and pinus briquettes with different ratios of kraft lignin (1, 2 and 3%) were carried out. The lignin used in the study presented good energy characteristics, such as high calorific value (6000 kcal kg⁻¹), but with high ash content (1.89%) compared to the biomass used. The ideal briquetting temperature was determined based on the results of the mechanical dynamic analysis (DMA), the glass transition temperature was around 160 ° C and the best briquetting pressure was 11.03 MPa. The production of briquettes from these residues with addition of kraft lignin presented gain in the physical and mechanical properties. However, there was no elevated gain in calorific value.

Keywords: Briquettes. Lignin kraft. Paricá. Pinus.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	ESTRUTURA DA LIGNINA DA MADEIRA	27
FIGURA 2 -	PROCESSO DE CLASSIFICAÇÃO DE SERRAGEM UTILIZANDO PENEIRAMENTO.....	29
FIGURA 3 -	MATÉRIAS PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DOS BRIQUETES.....	30
FIGURA 4 -	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL – TESTES PRELIMINARES ...	31
FIGURA 5 -	ENSAIO DE FRIABILIDADE.....	32
FIGURA 6 -	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA BRIQUETAGEM APÓS DEFINIÇÃO DOS RESULTADOS DO TESTES PRELIMINARES. ...	35
FIGURA 7 -	TESTE PRELIMINARES, ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA DAS LÂMINAS DE PARICÁ.....	37
FIGURA 8 -	TESTE PRELIMINARES, ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA DAS LÂMINAS DE PINUS	38
FIGURA 9 -	MICROGRAFIAS DA LIGNINA <i>KRAFT</i>	43
FIGURA 10 -	CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICA DE PERDA DE MASSA DAS MATÉRIAS PRIMAS EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO E SUAS DERIVADAS.....	44
FIGURA 11 -	CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICA DE PERDA DE MASSA DAS MATÉRIAS PRIMAS EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO E SUAS DERIVADAS.....	46
FIGURA 12-	IMAGENS DE MACROSCOPIA DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i>	48
FIGURA 13 -	IMAGENS DE MACROSCOPIA DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i>	49
FIGURA 14 -	IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i> COM AUMENTO DE 1000X.	50
FIGURA 15 -	IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i> COM AUMENTO DE 3000X.	51

FIGURA 16 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i> COM AUMENTO DE 15000X.....	52
FIGURA 17- IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i> COM AUMENTO DE 1000X.	53
FIGURA 18 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i> COM AUMENTO DE 3000X.	54
FIGURA 19 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i> COM AUMENTO DE 15000X.....	55
FIGURA 20 - EDS DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i>	57
FIGURA 21- EDS DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i>	58
FIGURA 23 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i> EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO.....	63
FIGURA 24 - DERIVADAS DAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i> EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO.....	63
FIGURA 25 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i> EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO.....	65
FIGURA 26 - DERIVADAS DAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i> EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO.	65
FIGURA 27 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i> EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO.....	67
FIGURA 28 - DERIVADAS DAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i> EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO.....	67

FIGURA 29 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i> EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO.....	68
FIGURA 30 – DERIVADAS DAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i> EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO.	69

LISTA DE TABELAS

TABELA 1-	CLASSIFICAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS POSSÍVEIS PARA CADA CLASSE DE QUALIDADE DOS BRIQUETES SEGUNDO A NORMA ENPLUS.	22
TABELA 2 -	PARÂMETROS DE QUALIDADE SEGUNDO A <i>ENPLUS</i>	23
TABELA 3 -	PROCEDÊNCIA E DESCRIÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	29
TABELA 4-	DURABILIDADE MECÂNICA E DENSIDADE APARENTE DOS BRIQUETES DO PRÉ TESTE.....	39
TABELA 5 -	COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DAS MATÉRIAS PRIMAS.	39
TABELA 6-	ANÁLISE MACROMOLECULAR DAS BIOMASSAS.....	40
TABELA 7–	ANÁLISE QUÍMICA IMEDIATA MATÉRIAS-PRIMAS.	41
TABELA 8-	PODER CALORÍFICO SUPERIOR E INFERIOR DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	42
TABELA 9–	PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA DAS MATÉRIAS PRIMAS EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO SEPARADAS POR FAIXAS DE TEMPERATURA.....	45
TABELA 10 –	PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA DAS MATÉRIAS PRIMAS EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO SEPARADAS POR FAIXAS DE TEMPERATURA.....	47
TABELA 11 -	COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT.	56
TABELA 12 -	COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT.....	56
TABELA 13 –	MÉDIAS DAS PORCENTAGEM DOS COMPONENTES ENCONTRADOS POR EDS DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i>	57
TABELA 14 -	MÉDIAS DAS PORCENTAGEM DOS COMPONENTES ENCONTRADOS POR EDS DOS BRIQUETES DE PINUSCOM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT.....	58
TABELA 15-	ANÁLISE QUÍMICA MACROMOLECULAR DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM DIFERENTES ADIÇÕES DE LIGNINA KRAFT.	59
TABELA 16-	ANÁLISE QUÍMICA MACROMOLECULAR DOS BRIQUETES DE PINUS COM DIFERENTES ADIÇÕES DE LIGNINA KRAFT.....	59

TABELA 17– ANÁLISE QUÍMICA IMEDIATA DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM DIFERENTES ADIÇÕES DE LIGNINA <i>KRAFT</i>	60
TABELA 18– ANÁLISE QUÍMICA IMEDIATA DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i>	60
TABELA 19- PODER CALORÍFICO SUPERIOR E INFERIOR DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i>	61
TABELA 20- PODER CALORÍFICO SUPERIOR E INFERIOR DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i>	61
TABELA 21- PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICAS DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i>	62
TABELA 22- PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICAS DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i>	62
TABELA 23– PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i> EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO SEPARADOS POR FAIXAS DE TEMPERATURA. ...	64
TABELA 24– PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i> EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO SEPARADOS POR FAIXAS DE TEMPERATURA.	66
TABELA 25- PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i> EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO SEPARADAS POR FAIXAS DE TEMPERATURA.....	68
TABELA 26 - PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA <i>KRAFT</i> EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO SEPARADAS POR FAIXAS DE TEMPERATURA.	69
TABELA 27 – TABELA COMPARATIVA DOS RESULTADOS COM A CERTIFICAÇÃO <i>ENPLUS</i>	70

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ABIMCI -	Associação Brasileira da Indústria da Madeira Processada Mecanicamente
ABNT –	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRAF	- Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas
AQI	- Análise química imediata
ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials</i>
BEN	- Balanço energético nacional
BIOFIX	- Centro de Excelência em Pesquisas sobre Fixação de Carbono na Biomassa
CF	- Carbono Fixo
CZ	- Cinza
DA	- Densidade Aparente
DM	- Resistência mecânica
DMA	- Análise dinâmico mecânica
DTG	- Derivada da curva de perda de massa
FAO	- <i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
ICRAF	- <i>International Center for Research in Agroforestry</i>
LEB	- Laboratório de Energia de Biomassa
MR	- Módulo de Ruptura
MV	- Material Volátil
NBR	- Norma Brasileira
PCS	- Poder Calorífico Superior
PCI	- Poder Calorífico Inferior
PIB	- Produto interno bruto
TGA	- Curva de perda de massa
Ubu	- Umidade base úmida
Ubs	- Umidade base seca

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVOS.....	18
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	19
3.1 SETOR FLORESTAL.....	19
3.2 BRIQUETAGEM	21
3.3 MATERIAIS ESTUDADOS	23
3.3.1 <i>Schizolobium amazonicum</i> Huber ex Ducke.....	23
3.3.2 <i>Pinus spp</i>	25
3.3.3 Lignina	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 MATERIAIS.....	28
4.2 MÉTODOS.....	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 RESULTADO DOS TESTES PRELIMINARES.....	36
5.2 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	39
5.2.1 Composição Química.....	39
5.2.2 Análise de poder calorífico	42
5.2.3 Análises de imagem.....	42
5.2.4 Análises Termogravimétricas.....	43
5.3 BRIQUETES	47
5.3.1 Análises de imagem.....	47
5.3.2 Análises químicas	56
5.3.3 Análises de poder calorífico	61
5.3.4 Análises mecânicas	61
5.3.5 Análises termogravimétricas.....	63
5.3.6 Comparação com a norma <i>Enplus</i>	69
6 CONCLUSÃO	71
REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

Como consequência dos processos industriais madeireiros ocorre uma grande geração de resíduos. Dentro do atual contexto de sustentabilidade é imprescindível que as indústrias de base florestal e madeireira se adequem tornando suas produções mais sustentáveis. E para tal, há a necessidade do desenvolvimento de pesquisas e estudos, que visem otimizar o uso destes resíduos e torná-los subprodutos ou coprodutos, os quais, diferentemente de resíduos, definem-se como os produtos que se obtém de forma secundária, acidental ou proposital, resultante do processo de fabricação, podendo este ser útil e ou comercializável.

No presente estudo foram utilizados resíduos de *Schizolobium parahyba var. amazonicum* (Huber ex Ducke) (paricá) e *Pinus ssp* (pinus), duas espécies que são utilizadas comercialmente e lignina kraft extraída do licor negro residual da produção de polpa celulósica, com o objetivo de produzir briquetes de pinus e paricá com adição de lignina *kraft* como aglutinante, com a função de reforço.

O uso inteligente de resíduos de biomassa em substituição de combustíveis fósseis e tecnologias de produção fazem parte de uma economia circular (KRUUS e HAKALA, 2017), a qual sugere o aproveitamento máximo dos materiais e subprodutos gerados em um processo produtivo, com a criação de produtos com ciclos múltiplos de utilização a fim reduzir a dependência de recursos primários e, otimizar a utilização dos recursos naturais (AZEVEDO, 2015).

Na maioria das vezes a queima direta para a geração de energia é o destino dos subprodutos da indústria madeireira. Dentro deste contexto, os subprodutos florestais e da indústria madeireira são importante fonte renovável de energia. No entanto, nem sempre podem ser utilizados na forma originária, devido à baixa densidade energética, dimensões e volumes variados, alta higroscopicidade e alto teor de umidade. Uma das soluções para corrigir essas características são os processos de adensamento da biomassa para obtenção de produtos como o briquete, um biocombustível sólido, compacto, de alta densidade, uniforme, com baixo teor de umidade e maior densidade energética. A qualidade dos briquetes é influenciada pelas propriedades químicas, físicas e energéticas da matéria-prima e pelo processo de produção (QUIRINO, 2015).

Os resíduos florestais comumente são utilizados para a queima direta na geração de energia. No entanto, muitas vezes o consumo deste combustível é superior à necessidade energética das unidades industriais, como exemplo a indústria de polpa e papel que utiliza o licor negro como combustível e produz um excedente de energia em torno de 30 a 40%. Esta prática se torna cada vez mais inviável ecologicamente e economicamente dentro do contexto de sustentabilidade de produção. Desta forma, a otimização da utilização dos recursos naturais e o aproveitamento eficiente dos recursos naturais da biomassa lignocelulósica – como o briquetes e lignina *kraft* - se insere no contexto propostos pela biorrefinaria, os quais pregam a valorização completa da fonte de biomassa com uma perda mínima de energia e massa (KAMM et al., 2010). Seguindo o conceito de refinaria de petróleo, as biorrefinarias propõem a utilização da biomassa na produção de combustível, energia e derivados com baixo impacto ambiental.

A utilização de produtos químicos desenvolvidos a partir de resíduos, como é o caso lignina Kraft, proveniente do licor negro que por sua vez é um resíduo da fabricação de polpa e papel que possui grande potencial na agregação de valor, por obter-se especialidades químicas e aditivos.

Dessa maneira, é de grande interesse que os conhecimentos já adquiridos sobre o potencial uso de briquetes e as propriedades da lignina *kraft* sejam aplicados para desenvolver um produto com maior valor agregado e simultaneamente implementar uma economia circular no setor.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi utilizar resíduos da indústria madeireira para fabricação de briquetes com adição de lignina Kraft como reforço mecânico.

Os objetivos específicos foram:

1. Caracterizar as propriedades físicas, químicas e energéticas da lignina *kraft*, das biomassas de *Schizolobium parahyba var. amazonicum* (Huber ex Ducke) (paricá) e *Pinus ssp* (pinus) para a utilização como matéria-prima de combustíveis adensados (briquetes).
2. Investigar os melhores parâmetros de briquetagem do paricá e pinus.
3. Comparar as propriedades físicas, químicas, morfológicas e energéticas dos briquetes com adição de diferentes proporções de lignina *kraft*.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 SETOR FLORESTAL

Segundo dados estatísticos da FAO - *Food and Agriculture Organization of the United Nations - Statistics Division* (FAO STAT, 2018), as florestas no mundo somam cerca de 4 bilhões de hectares, cerca de 32 % da superfície terrestre. O Brasil, possui cerca de 493 milhões de hectares de florestas plantadas.

De acordo com o relatório da Indústria brasileira de árvores de 2017, o Brasil possui uma área de 7,84 milhões de hectares de áreas de reflorestamento, dos quais 72% são de florestas plantadas do gênero *Eucalyptus* e 20% de *pinus*. Destacam-se ainda plantios de seringueira (*Hevea brasiliensis* Müll. Arg.), acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.), paricá (*Schizolobium amazonicum* Huber ex Ducke), teca (*Tectona grandis* L.f.), araucária (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) e álamo (*Populus nigra* L.) (IBÁ, 2017).

A atividade de base florestal divide-se em vários segmentos, como: celulose e papel, papelão ondulado, energia, moveleiro, serrarias, painéis reconstituídos, compensados e laminados, produtos não madeireiros entre outros.

Segundo o IBÁ (2017) as indústrias do setor florestal se abastecem de energia pela utilização de seus próprios resíduos. Definem-se como resíduos das indústrias de base florestal, as sobras que ocorrem no processamento mecânico, físico ou químico da madeira, e que não são incorporadas ao produto final, sendo sua geração significativa no setor florestal. A geração dos resíduos é consequência natural dos processos industriais madeireiros. (PEREIRA, 2014). Em 2016, o total de madeira extraída no Brasil foi de aproximadamente 2,7 milhões de m³, sendo 84,8 % do total proveniente de florestas plantadas (2,3 milhões de m³) com utilização significativa de 40% deste total (0,92 milhões de m³) para a obtenção de energia e o restante no uso industrial. (SNIF, 2017).

A indústria de processamento mecânico da madeira brasileira gera, em média, 56,2% de resíduos sobre o volume processado (MONTEIRO *et al.* 2017). Já a indústria de laminação do paricá, segundo estudo realizado por Hoffmann (2009), o rendimento de matéria-prima do processo de laminação é de aproximadamente 50%. No entanto, Machado (2016) relata que os resíduos da laminação do paricá podem chegar a 80% do total de matéria-prima utilizada.

Dentro do atual contexto de sustentabilidade a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) prevê, como uma de suas metas: a não-geração, redução, reutilização e tratamento de resíduos sólidos, bem como destinação final, ambientalmente adequada dos rejeitos. As legislações ambientais, cada vez mais severas, faz crescer o interesse em estudos que visem a minimização e o aproveitamentos dos resíduos da indústria de base florestal.

No mesmo sentido, após a Conferência do Clima da ONU (COP21), em 2015, diversos países firmaram acordos de redução de emissão de gases de efeito estufa favorecendo a demanda por fontes renováveis de energia em substituição a fontes não renováveis. A exemplo o Pacote Energia-Clima 20-20-20 e da Diretiva relativa às Energias Renováveis (2009/28/CE), aprovados pela comissão Europeia, o qual define que a União Europeia tem como meta e redução 20% as emissões de gases de efeito estufa, o aumento para 20% da quota-parte das energias renováveis no consumo de energia e elevação de 20% na eficiência energética até 2020 (GARCIA *et al*, 2017). Durante a COP21 o Brasil se comprometeu em aumentar o uso de fontes renováveis de energia para 45% e reduzir 43% das emissões de gases nocivos do ano-base 2005 e até 2030 e aumentar o uso de biomassa como fonte de energia renovável (EPE,2016).

De acordo com o Balanço Energético Nacional de 2017 (BEN), em 2016, o consumo de fontes renováveis de energia vem crescendo nos últimos anos, com crescimento de 6,2% em relação a 2015, atingindo 43,5 % da energia ofertada no Brasil. Este consumo é dividido em 17,5% biomassa de cana, 12,6% hidráulica, 8% lenha e carvão vegetal, 5,4% lixívia e outros. O setor industrial corresponde a 33% do consumo de energia do Brasil; destes 58% proveniente de fontes renováveis, principalmente proveniente de bagaço de cana, carvão vegetal, lenha e lixívia. No entanto, mesmo o país possuindo uma matriz energética renovável para atingir a meta estipulada para 2030 deve-se aumentar o uso de biomassa como fonte de energia renovável.

Em virtude da alta geração de resíduos do setor florestal e madeireiro a utilização destes recursos é imprescindível, uma vez que há o maior aproveitamento do recurso natural e a utilização de uma fonte renovável de energia. É eminente o desenvolvimento de pesquisas e estudos que visem otimizar o uso destes resíduos e torná-los subprodutos ou coprodutos, já definidos como produtos secundários,

acidentais ou propositais, resultante do processo de fabricação, podendo este ser útil e ou comercializável.

Uma alternativa muito utilizada nas indústrias madeireiras é a queima direta dos resíduos para a geração de energia. No entanto, nem sempre pode-se utilizar os resíduos na forma originária, devido à baixa densidade energética, dimensões e volumes variados, alta higroscopicidade e alto teor de umidade. Uma das soluções para corrigir essas características são os processos de adensamento da biomassa (QUIRINO, 2012).

3.2 BRIQUETAGEM

A briquetagem é um processo mecânico de adensamento que consiste na compactação do material, com ou sem aglutinante, com pressões elevadas e altas temperatura, com o objetivo de gerar um sólido geométrico (briquete) compacto de alta densidade, uniforme e de baixo teor de umidade. O briquete é um biocombustível renovável, que pode ser obtido pela compactação com controle de umidade e granulometria de diferentes biomassas vegetais, utilizados principalmente como substituto da lenha em fornos de restaurantes e caldeiras industriais (QUIRINO, 2012). A principal vantagem dos briquetes é a alta densidade energética, otimizando o volume de armazenamento e transporte (PROTÁSIO *et al.*, 2015).

A madeira é a matéria-prima utilizada para a produção dos briquetes (QUIRINO, 2012). É um material heterogêneo pois sua composição química pode ser influenciada pela anatomia de cada espécie, por agentes genéticos e ambientais, e até mesmo pela posição na mesma árvore. A madeira é constituída principalmente por macromoléculas de alto peso molecular, sendo seus principais componentes a celulose, hemiceluloses (polioses), e a lignina. Esses são considerados fundamentais pois são constituintes da parede celular e da lamela média (KLOCK *et al.*, 2013). A composição química da matéria-prima tem influência nas propriedades e qualidade dos briquetes (PROTÁSIO *et al.*, 2015).

O processo de briquetagem reduz o teor de umidade do material devido a temperatura empregada no processo. A elevada temperatura, favorece o fenômeno da transição vítrea da lignina, que é um polímero natural constituinte da madeira, o qual atua como ligante das partículas durante o processo de briquetagem da madeira. A transição vítrea da lignina é um quando ocorre o “amolecimento” da estrutura

tornando-a elástica, isto ocorre a temperaturas entre 135 a 190°C, porém são influenciadas pelo teor de umidade de cada material. O teor de umidade influencia também o processo de briquetagem, o indicado são valores entre 8 a 12% de umidade da matéria-prima. (FILIPPETTO, 2008; SILVEIRA, 2008; GONÇALVES, 2010). O teor de umidade elevado pode provocar explosões devido à formação de vapor de água no interior da biomassa e que produz briquetes instáveis.

A qualidade dos briquetes é influenciada pelas propriedades químicas, físicas e energéticas da matéria-prima e também sofre influencia do processo de produção (temperatura, pressão, etc.) (FURTADO *et al.*, 2010). As propriedades que qualificam um briquete são: poder calorífico superior (PCS), densidade ou massa específica, resistência à compressão, teor de umidade, teor de cinzas, teor de carbono fixo e teor de matéria volátil. Para muitos propósitos, a densidade é o parâmetro de qualidade mais importante (QUIRINO; BRITO, 1991), pois representará a quantidade de energia acumulada no briquete. Segundo Protásio (2011) outras características importantes para a qualidade dos briquetes é a estabilidade dimensional e a resistência à compressão diametral, porque caso a resistência mecânica não seja suficiente podem ocorrer rupturas e levar à abrasão dos briquetes devido a exposição aos choques durante o transporte comprometendo a estabilidade física do produto.

A certificação *ENplus* para briquetes foi desenvolvido pela European Biomass Association, para assegurar a qualidade do biocombustível. Baseia-se na norma DIN EN ISO 17225-3 de biocombustíveis sólidos – especificações e classificação de combustíveis. Segundo a norma os briquetes são classificados em duas classes de qualidade (*ENplus A1* e *ENplus A2*) de acordo com a matéria prima utilizada, mostrado na TABELA 1.

TABELA 1 - CLASSIFICAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS POSSÍVEIS PARA CADA CLASSE DE QUALIDADE DOS BRIQUETES SEGUNDO A NORMA ENPLUS.

<i>ENplus A1</i>	<i>ENplus A2</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Madeira de tronco • Resíduos de madeira sem tratamento químico 	<ul style="list-style-type: none"> • Madeira de tronco • Árvores inteiras sem raízes • Resíduos florestais • Resíduos de madeira sem tratamento químico

FONTE: Adaptado de *ENplus handbook for the quality certification of wood briquettes*.

Cada classe de qualidade deve obedecer a parâmetros rigorosos para a obtenção da certificação de qualidade *ENplus*. Alguns dos parâmetros de qualidade são apresentados na TABELA 2.

TABELA 2 - PARÂMETROS DE QUALIDADE SEGUNDO A *ENPLUS*.

Propriedade	Unidade	<i>ENplus</i> A1	<i>ENplus</i> A2
Umidade	%	≤12	≤15
Cinzas	%	≤ 1,0	≤ 1,5
Poder calorífico inferior	kWh/kg	≥ 4,3	≥ 4,25
Densidade aparente	g/cm ³	≥ 1,0	≥ 0,9
Aditivos	%		≤ 2
Nitrogênio	%	≤ 0,3	≤ 0,5
Enxofre	%		≤ 0,04
Cloro	%		≤ 0,02

FONTE: Adaptado de *ENplus* handbook for the quality certification of wood briquettes.

Neste sentido é fundamental o estudo dos efeitos destes parâmetros exigidos pela norma *Enplus*, os sugeridos pela literatura além de análises mais elaboradas, como análises termogravimétricas, as quais podem colaborar com o entendimento da qualidade dos briquetes.

3.3 MATERIAIS ESTUDADOS

3.3.1 *Schizolobium amazonicum* Huber ex Ducke

De acordo com a Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas (ABRAF, 2012) os plantios de *Schizolobium amazonicum* Huber ex Ducke, conhecido vulgarmente com pinheiro cuiabano ou paricá, superou, em 2010, os 85 mil hectares. Segundo o relatório IBÁ de 2017 a espécie ocupa o quinto lugar como espécie cultivada no Brasil. O crescimento do uso do paricá nos últimos anos ocorre devido ao seu potencial silvicultural e tecnológico, viabilizando a utilização dessa espécie nas regiões norte e nordeste do país, em escala comercial para abastecimento da indústria de painéis compensados, principalmente devido aos aspectos morfológicos da espécie e sua alta taxa de incremento, que é em média 30 a 35 m³/ha/ano (MARQUES *et al.*, 2006, VIDAURRE *et al.*, 2012).

Além do rápido crescimento, o paricá apresenta um excelente desempenho na silvicultura comercial e possui características como: fuste reto, madeira de cor

clara, homogênea e sem nós, baixa densidade favorecendo sua utilização na indústria de laminação sem necessidade de cozimento prévio, reduzindo custos no processo (AMATA, 2009).

Segundo Marques (2006) no início da década de 1970, colonos japoneses que buscavam diversificar as suas áreas cultivadas começaram a testar a silvicultura do paricá no Estado do Pará. Mas foi a partir da década de noventa que ocorreram os primeiros plantios comerciais no nordeste paraense. Hoje, os plantios de reflorestamentos com espécies pioneiras típicas da região Amazônica objetivam diminuir o consumo de matéria-prima oriunda de formações florestais naturais, e recuperar áreas alteradas pela agricultura e pecuária, com a substituição de pastagens de baixo rendimento por essências florestais de grande procura no mercado, gerando emprego e renda, muitas vezes com melhores resultados econômicos se comparado a outras atividades agropastoris (ABIMCI, 2015).

Se comparadas a outras espécies provenientes de florestas nativas os plantios de paricá tem as despesas com colheita e transporte reduzidas, devido tratar-se de madeira de reflorestamentos e os mesmos encontrarem-se relativamente próximos às indústrias de processamento (VIDAURRE *et al.*, 2006).

Melo (2012) avaliou o rendimento do processo de laminação da madeira de paricá obtendo um rendimento de 59,92%, porém, não foram mencionados no estudo o rendimento ou quantidade de resíduos gerados na colheita florestal.

O potencial energético da madeira e do carvão de paricá foi alvo do estudo de Vidaurre (2012), as propriedades energéticas foram determinadas em função da idade (5, 7, 9 e 11 anos) e da posição longitudinal no tronco, as árvores foram obtidas em plantios comerciais instalados no município de Dom Eliseu, PA. Obteve-se os valores médios de poder calorífico variando de 4.455 a 4.653 kcal kg⁻¹, com tendência de redução com o aumento da idade da árvore. Além da produção de carvão com boas características, mencionam que a baixa densidade da madeira de *S. amazonicum* pode ser contornada com o seu emprego na composição de briquetes.

3.3.2 *Pinus spp*

O plantio de pinus no Brasil iniciou-se em 1960 e ganhou destaque como fonte de matéria-prima do setor de polpa celulósica e na indústria madeireira nas décadas seguintes. Segundo IBÁ os plantios de pinus ocupam 1,6 milhões de hectares concentrados principalmente no estado do Paraná 42% e Santa Catarina 34%. As áreas de plantio de pinus vem caindo nos últimos anos devido ao crescimento dos plantios de eucaliptos.

A madeira do gênero pinus é muito utilizada no Brasil para a produção de celulose de fibras longas; porém a produção de pasta de fibras curtas é bem mais significativa. (IBA, 2017). O consumo anual de madeira em toras de eucalipto e pinus, para uso industrial no Brasil, em 2010, segundo estimativas fornecidas pela ABRAF (2013), foi da ordem de 182,4 milhões de metros cúbicos, sendo que a participação da madeira de pinus representou aproximadamente um terço desse total.

A madeira de pinus devido sua versatilidade está presente nas cadeias produtivas de diferentes produtos, podendo ser destinada a diferentes indústrias, para os mais diversos fins, sendo utilizada para celulose fibra longa não branqueada, pasta mecânica, molduras, painéis de madeira reconstituída (compensado, MDF, MDP, OSB e SDF), madeira serrada, móveis, palito de fósforo e papel e celulose (AGUIAR *et al.*, 2011).

3.3.3 Lignina

Segundo o anuário estatístico da Indústria Brasileira de Árvores - IBÁ (2017), no ano de 2016 o setor celulósico brasileiro produziu um total de 18,8 milhões de toneladas, sendo que deste montante 16,2 milhões de toneladas é de fibra curta. O Brasil ocupa a segunda posição na produção mundial de celulose, com destaque para o segmento de celulose de fibra curta proveniente da madeira de *Eucalyptus*, sendo que o país exporta um volume de 12,9 milhões de toneladas do total de celulose produzida (fibra curta + fibra longa), o restante é destinado ao consumo nacional.

O processo mais utilizado para a obtenção da polpa celulósica é o processo *kraft*. O processo *kraft* é um processo de polpação químico, no qual a madeira é reduzida a uma massa fibrosa com o rompimento das ligações entre as estruturas da madeira, utilizando $NaOH$ e Na_2S , tendo como subproduto do processo o licor negro.

A composição do licor negro varia em função do tipo de madeira, todavia, geralmente contém 15-18% de sólidos dissolvidos, sendo composto majoritariamente de lignina, carboidratos degradados, extrativos e agentes químicos inorgânicos. (adriana). Cada tonelada de polpa celulósica produzida gera de 9000 a 15000 litros de licor negro (KLOCK *et al.*, 2005).

As principais desvantagens deste processo se derivam principalmente de seu impacto ambiental. Para minimizar este impacto e recuperar os agentes químicos do processo *kraft* o licor negro passa por um processo de evaporação e o resíduo é utilizado para a geração de vapor e energia elétrica (GOUVÊA, 2012).

Segundo Öhman (2008) a indústria de papel e celulose, mesmo sendo uma grande consumidora de vapor e energia elétrica, produz um excedente de energia em torno de 30 a 40 %. O mesmo autor indica a separação da lignina do licor negro como uma opção atrativa para as fábricas de celulose, pois permite que o excedente de energia seja transportado e utilizado como biocombustível sólido e pode ser o primeiro passo para a produção de novos materiais verdes ou produtos químicos.

De acordo com Schorr (2014) o interesse na valorização da lignina do processo *kraft* vem aumentando consideravelmente. Estima-se que 70 milhões de toneladas de lignina são produzidas anualmente no mundo e apenas 5% é usado em aplicações comerciais (aditivos, aglutinantes, surfactantes ou dispersantes), enquanto 95% são queimados para produção de energia. (RAGAUSKAS *et al.*, 2014). Novas tecnologias na separação da lignina tornam a sua utilização uma perspectiva realista para produzir produtos de alto valor agregado, tais como: produtos químicos, polímeros, adesivos, compostos e fibras de carbono.

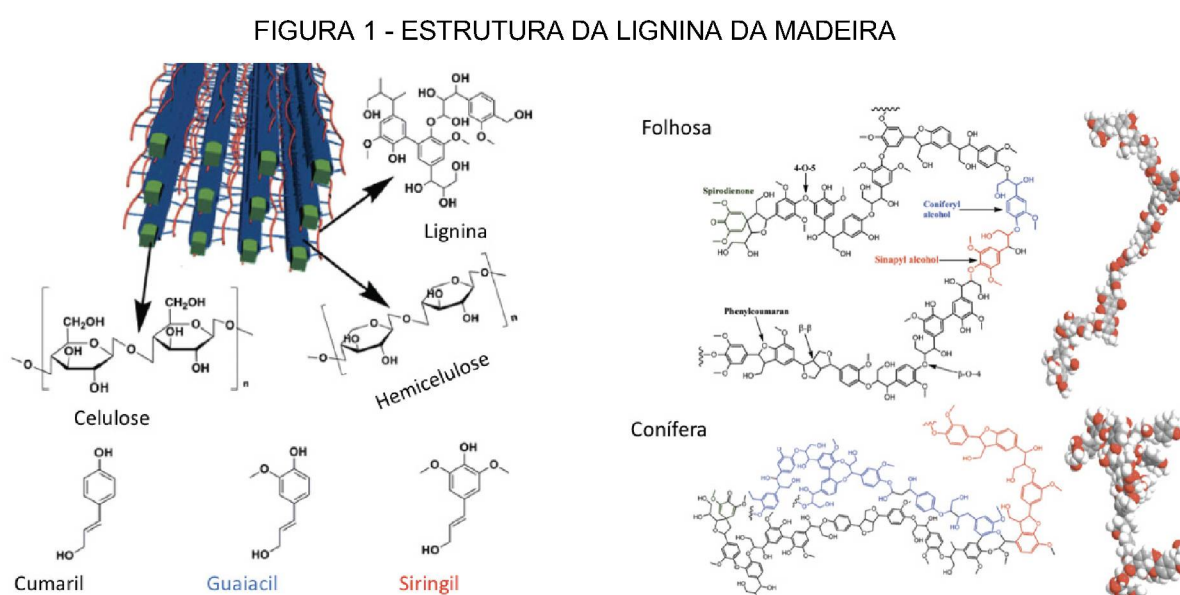
Ragauskas (2006) propõe que a produção de lignina *kraft*, proveniente do licor negro de fábricas de polpa e papel, possa ser usada como matéria-prima de valor agregado nas indústrias químicas, inserindo o setor no conceito de biorrefinaria.

Um dos processos de separação da lignina Kraft do licor negro é o *Lignoboost*, o qual consiste na acidificação do licor negro com CO₂ e utilização de ácido sulfúrico ou clorídrico para redução do pH, que por consequência precipita a lignina contida no licor negro a qual é recuperada por um processo de filtração e lavagem (TRIBOT *et al.*, 2019).

A lignina é um dos principais componentes da madeira juntamente com a celulose e as hemiceluloses. Tem função microbiana e estrutural dos tecidos vegetais. É um biopolímero aromático um polímero natural quimicamente constituído por três

unidades de fenilpropano (Formula empírica da lignina $C_{31}H_{34}O_{11}$) com a função de dar rigidez à parede celular, tornando-a uma estrutura resistente (KLOCK *et al.*, 2005). O teor de lignina em coníferas é entre 27 a 33%, em folhosas 18 a 25%. A lignina é essencial para os vegetais pois funciona como um agente de ligação entre os polissacarídeos. (SANNIGRAHI *et al.*, 2010)

As madeiras de coníferas e folhosas possuem unidades de fenilpropano distintas. As coníferas são formadas principalmente por unidades “coniferyl alcohol” nomeadas de guaiacil (G) e folhosas são formadas por unidades de “coniferyl” e “sinapyl alcohol”, ditas siringil (S), porém com predominância de guaiacil (LIU, W-J. *et al.*, 2015). As unidades fenilpropano, S e G, são apresentadas na FIGURA 1.



FONTE: Adaptado de LIU, W-J. *et al.*, 2015

A lignina siringil é o principal tipo de lignina encontrado nas madeiras de folhosas (NANOUE *et al.*, 2016) e apresenta estrutura menos condensada do que a lignina guaiacil, não possuindo o carbono cinco reativo, disponível para reação na etapa de polimerização da biossíntese da lignina, conseqüentemente, são mais favoráveis à deslignificação pelo licor de cozimento *kraft* (GOMIDE *et al.*, 2005).

O conceito de biorefinação, vem ganhado espaço na indústria de polpa e papel, o qual propõe o uso integral da matéria-prima de forma sustentável, fortalecendo a ideia de economia circular. Dentro deste contexto a lignina se torna

uma alternativa interessante na obtenção de novos produtos com valor agregado (TRIBOT *et al.*, 2019).

Devido a este contexto a lignina é o foco principal deste trabalho de forma a agregar valor aos resíduos florestais de paricá e pinus como aditivo na formação de briquetes com maior resistência mecânica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Este trabalho foi desenvolvido no laboratório de Energia de Biomassa da Universidade Federal do Paraná (UFPR) em Curitiba e na EMBRAPA Florestas em Colombo, no estado do Paraná.

Foram analisadas biomassas florestais de duas espécies *Schizolobium parahyba var. amazonicum* (Huber ex Ducke) (paricá) e *Pinus ssp* (pinus). O material foi condicionado e preparado no Laboratório de Energia de Biomassa (LEB) da Universidade Federal do Paraná.

A biomassa de paricá foi cedida pela empresa Adeco Indústrias e comércio de Compensados localizada no município de Paragominas localizado a uma latitude 02°59'45" sul e longitude 47°21'10" oeste, no estado do Pará. As lâminas de paricá foram armazenadas e mantidas em local seco na UFPR e posteriormente foram selecionadas de acordo com a menor incidência de defeitos. As lâminas possuíam dimensões de 1 m de comprimento e 1 m de largura com espessuras variadas entre 0,3 cm a 0,5 cm, para utilização no experimento foram reduzidas as dimensões 10cmx2cm (comprimento e largura). A biomassa de pinus foi cedida pela EMBRAPA florestas na forma de serragem residual de serrarias da região de Curitiba.

A lignina *kraft* foi utilizada como aditivo nas proporções de 1%, 2% e 3% da massa seca de cada briquete. De acordo com a norma *ENplus* apresentada na revisão bibliográfica, a percentagem máxima de aditivo admitida é de 2%, no entanto no presente estudo foi definidas quantidades de aditivo inferior ao sugerido pela norma (1%), o valor máximo definido pela norma (2%) e o valor de 3% que extrapola o limite da norma para que se possa verificar a influencia destas proporções no comportamento do combustível. A lignina *kraft* foi obtida pelo processo *Lignoboost* e

cedida pela empresa Susano Papel e Celulose. A procedência das matérias primas é apresentada resumidamente na TABELA 3.

TABELA 3 - PROCEDÊNCIA E DESCRIÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS.

Material	Descrição do material	Procedência
Lignina <i>Kraft</i>	Pó	Suzano Papel e Celulose
Paricá	Lâminas	Paragominas -PA
Pinus	Serragem	Curitiba - PR

FONTE: O autor (2018).

Para a utilização do material no estudo as laminas de paricá foram moídas em moinho martelo e em seguida reduzidas em moinho Wiley para redução da granulometria.

As biomassas de paricá e pinus foram classificadas de acordo com a granulometria definida para o estudo. Sendo utilizada a serragem que passou pela peneira de abertura 1,44 mm e ficou retida na peneira de abertura 0,84 mm de acordo com a FIGURA 2.

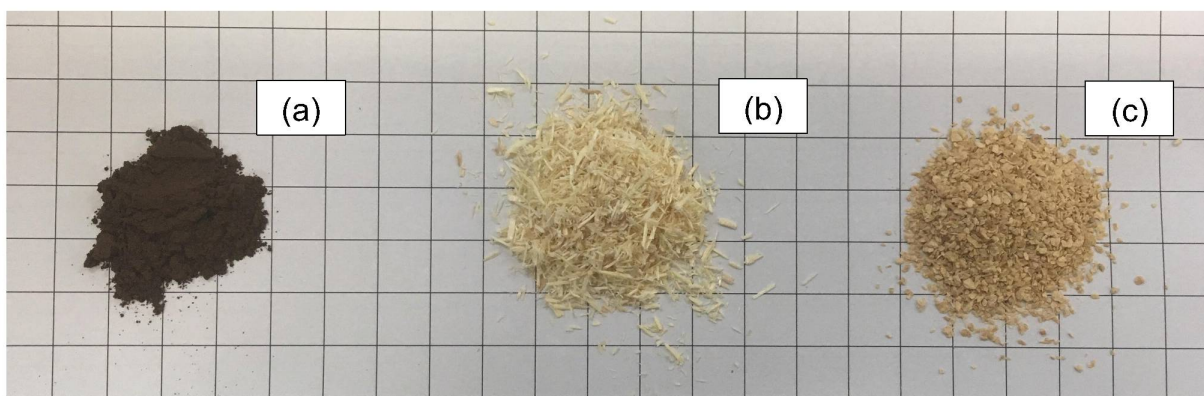
FIGURA 2 - PROCESSO DE CLASSIFICAÇÃO DE SERRAGEM UTILIZANDO PENEIRAMENTO.



FONTE: O autor (2018).

Na Figura 3 são apresentadas as matérias primas utilizadas no estudo após peneiramento.

FIGURA 3 - MATÉRIAS PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DOS BRIQUETES.



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: (a) Lignina Kraft, (b) paricá e (c) pinus.

4.2 MÉTODOS

Primeiramente foram realizados testes para definição dos parâmetros de briquetagem a serem utilizados na produção dos briquetes com adição de lignina *kraft*, objetivo principal deste estudo.

Os testes preliminares consistiram em Análise Dinâmico Mecânica (DMA) para determinar a temperatura de transição vítrea das laminas de paricá e de pinus com dois teores de umidade (9% e 30%) e análises mecânicas dos briquetes fabricados com diferentes pressões de briquetagem para determinação da melhor taxa de compressão. Na Análise Dinâmico Mecânica (DMA) foram utilizadas lâminas de paricá e pinus. As lâminas possuíam dimensões de 60 mm de comprimento, 13 mm de largura e 1 mm de espessura aproximadamente.

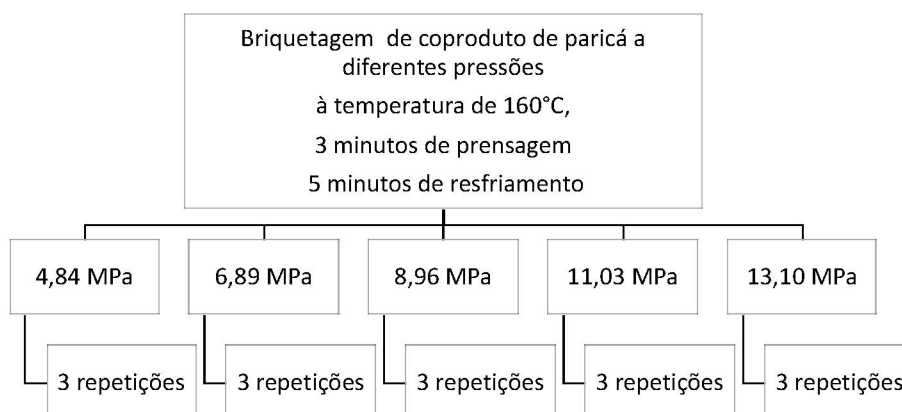
Para o DMA, de modo geral, aplica-se uma tensão oscilatória (senoidal) de baixa amplitude no corpo de prova a fim de mensurar a tensão resultante e a deformação sofrida pelo material para a investigação do comportamento dos polímeros pela detecção de processos de relaxação (ocorre mudanças na rigidez do material para um estado borrachoso). O ponto de transição vítrea pode ser facilmente identificado pelo máximo na curva de amortecimento mecânico ($\tan\delta$) como função da temperatura.

O equipamento utilizado para o DMA foi um Analisador Dinâmico Mecânico TA DMA Q800 do laboratório de tecnologia da madeira da EMBRAPA Florestas o qual operou com frequência de 1 Hz e taxa de incremento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no intervalo de temperatura de 0 a 300°C .

Baseado nos resultados obtidos no DMA foi possível analisar as curvas tangente de delta ($\tan\delta$) e determinar a temperatura de briquetagem, como será explicada na discussão dos resultados, a qual foi definida em 160°C.

As análises mecânicas consistiram em determinação da densidade aparente e da durabilidade mecânica de briquetes fabricados a temperatura de 160°C e as pressões de 4,84 MPa, 6,89 MPa, 8,96 MPa, 11,03 MPa e 13,10 MPa, sendo o tempo de prensagem de três minutos e o tempo de resfriamento de 5 minutos. Conforme a FIGURA 4. Os briquetes para os testes preliminares foram fabricados em uma briquetadeira laboratorial da marca Lippel LB32 do Laboratório de Tecnologia da Madeira da EMBRAPA Florestas.

FIGURA 4 - DELINEAMENTO EXPERIMENTAL – TESTES PRELIMINARES



FONTE: O autor (2018).

Os briquetes foram analisados quanto a durabilidade mecânica e densidade aparente. O teste de durabilidade mecânica é responsável por determinar a friabilidade do briquete. Este foi sujeito a ação do atrito ou choques mecânicos. O experimento foi realizado através de uma adaptação da norma de durabilidade mecânica de *pellets* no equipamento Friabilômetro Marconi MA. O briquete é pesado inicialmente e em seguida depositado de maneira a face superior voltada para o operador dentro do tambor por um ciclo de 5 minutos a 50 rpm e posteriormente colocado com a face lateral voltada pra o operador dentro do tambor por mais 5 minutos a 50 rpm como mostram a FIGURA 5; totalizando 500 rotações.

FIGURA 5 - ENSAIO DE FRIABILIDADE



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: (a) briquetes com face superior à frente, (b) briquete com face lateral à frente.

Em seguida, todo o material foi retirado do tambor e peneirado com peneira de 6 *mesh* o material retido na peneira foi pesado. A percentagem de durabilidade mecânica é calculada pela equação 1.

$$Dm = \frac{P_i}{P_f} * 100 \quad (1)$$

Em que:

Dm = durabilidade mecânica (%)

Pi= massa inicial do briquete (g)

Pf = massa final retida na peneira (g)

Após a realização dos testes preliminares, as propriedades químicas, físicas e energéticas dos materiais utilizados (lignina *kraft*, biomassa de paricá e pinus) foram analisadas. As propriedades analisadas foram teor de umidade, análise química imediata, teor de extrativos, teor de lignina solúvel e insolúvel em ácido (Klason), composição química elementar poder calorífico superior e inferior e análises termogravimétricas.

O teor de umidade (base úmida e base seca) foi determinado conforme a NBR 14929 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2003).

A análise química imediata é a determinação dos teores de material volátil e de carbono fixo presentes no material combustível e o teor de cinzas através de um processo de combustão controlada. A análise seguiu a norma ASTM 1762-84, feita em triplicata para cada amostra.

A caracterização química macromolecular, foi realizada pelos teores de extrativos, conforme procedimento descrito na norma T 204 cm-97 (TAPPI, 2007). Os teores de lignina insolúvel foram determinados em duplicata pelo método Klason, modificado (Gomide; Demuner, 1986). A lignina solúvel foi determinada por espectrometria UV-Vis (Goldschimid, 1971), a partir da diluição do filtrado proveniente do procedimento para obtenção da lignina insolúvel. O teor de lignina total foi obtido por meio da soma dos valores de lignina solúvel e insolúvel. O teor de holoceluloses (somatório dos teores de celulose e hemiceluloses) foi determinado subtraindo-se de 100 o teor de lignina total e o teor de cinzas.

A determinação da composição química elementar foi realizada no laboratório de solo da EMBRAPA Florestas com repetição no Laboratório Multiusuário de biomateriais da Universidade Federal de Lavras. As amostras foram moídas e peneiradas, sendo utilizada, para o ensaio, a fração que ficou retida entre as peneiras de 60 *mesh* e 200 *mesh*. Foi utilizado um analisador universal da marca Elementar (modelo Vario Micro Cube), foi possível a quantificação, base massa seca de amostra, dos teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S). O teor de oxigênio foi obtido por diferença de acordo com a Equação 2.

$$O = 100 - C - H - N - S - CZ \quad (2)$$

Em que:

- O = teor de Oxigênio (%)
- C = teor de Carbono (%)
- H = teor de Hidrogênio (%)
- N = teor de Nitrogênio (%)
- S = teor de Enxofre (%)
- CZ = teor de cinzas (%)

O poder calorífico superior foi determinado com o uso de bomba calorimétrica IKA C5000, de acordo com o que precede a norma ASTM D5865-13. Previamente o

material foi seco em estufa com temperatura de 103°C +/- 3°C até massa constante. O poder calorífico inferior foi determinado segundo a Equação 3:

$$PCI = PCS - (600 * ((9 * \%H)/100)) \quad (3)$$

Em que:

PCI=Poder calorífico inferior (cal. g⁻¹)

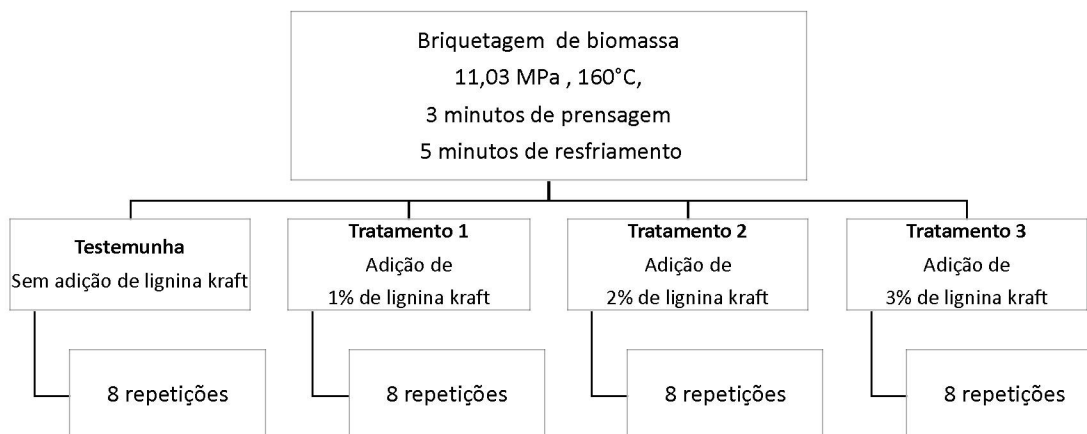
PCS= Poder calorífico superior (cal. g⁻¹)

%H= Teor de Hidrogênio

Para as análises termogravimétrica (TGA) as partículas foram reduzidas em um moinho IKA A11 a uma granulometria de 60 *mesh*. O equipamento utilizado foi um analisador térmico com espectrômetro de massa STD Q600 MS do laboratório de tecnologia da madeira da EMBRAPA Florestas. Foram realizadas análises de simulação de combustão em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL min⁻¹ e a amostra de, aproximadamente, 2 mg, um gradiente de temperatura, variando da temperatura ambiente até 600 °C, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. Realizou-se análise de simulação de pirólise com atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL min⁻¹ com amostra de, aproximadamente, 2 mg, um gradiente de temperatura, variando da temperatura ambiente até 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Por fim, foram fabricados briquetes de paricá com adição de lignina *kraft* e briquetes de pinus com adição de lignina *kraft*. Excluindo-se a testemunha (0% de lignina), adicionou-se 1, 2, 3% de lignina *kraft*, em relação à massa seca da biomassa utilizada. Seguindo o esquema experimental apresentado na FIGURA 6.

FIGURA 6 - DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA BRIQUETAGEM APÓS DEFINIÇÃO DOS RESULTADOS DO TESTES PRELIMINARES.



FONTE: O autor (2018).

Os briquetes foram fabricados em briquetadeira laboratorial da marca Lippel LB32 do laboratório de tecnologia da madeira da EMBRAPA Florestas.

As propriedades químicas, físicas e energéticas dos briquetes fabricados foram analisadas. As propriedades analisadas foram teor de umidade, análise química imediata, teor de extrativos, teor de lignina solúvel e insolúvel em ácido (Klason), composição química elementar, poder calorífico superior e inferior e análises termogravimétricas.

Os briquetes também foram submetidos a análises mecânicas de densidade aparente, durabilidade mecânica e módulo de ruptura o qual determina a resistência a compressão diametral do briquete.

O módulo de ruptura foi determinado empregando-se a máquina de ensaio EMIC DL30000N com célula de carga Trd 27 na qual os briquetes foram submetidos a uma carga de compressão diametral a uma velocidade de 3 mm min^{-1} . A força máxima aplicada foi obtida e o módulo de ruptura foi calculado. Utilizou-se a metodologia adaptada da ABNT NBR 7222/94.

Para a visualização morfológica dos briquetes foram realizadas macroscopias e micrografias.

Utilizou-se a técnica de Macroscopia para visualização da interação partículas de madeira com a lignina, utilizando-se a Lupa Zeiss, modelo V.12 com magnitude 12 e 50x.

A Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado à Espectroscopia de Energia Dispersiva foi utilizado para obter informações sobre a morfologia dos briquetes e

composição estrutural geral, bem como da lignina *kraft*. Foram obtidas micrografias em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca Tescan Vega3 LMU acoplado a um sistema de análise química tipo ao Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) (Oxford) com software AZ Tech (Advanced) com detector tipo SDD de 80 mm², disponível no Centro de microscopia eletrônica da Universidade Federal do Paraná (UFPR) operando em no máximo 15 kV usando elétrons secundários. As amostras foram fixas em um suporte de alumínio com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

Para a análise estatística de teor de umidade, análise química imediata, poder calorífico superior e inferior, densidade aparente, durabilidade mecânica e módulo de ruptura o desenho estatístico utilizado foi um delineamento inteiramente casualizado (DIC) e os dados foram analisados com o auxílio do *software* estatístico R (versão 3.3.3. R CORE TEAM, 2017), utilizando o pacote "*ExpDes.pt*" (FERREIRA *et al.*, 2018). Preliminarmente, o conjunto de dados foram submetidos ao teste de Bartlett para análises de homogeneidade e, em seguida, análise de variância (ANOVA) teste F a 5% de significância para verificar as diferenças entre os tratamentos e, quando estabelecida diferenças significativas, aplicou-se análises médias comparativas, utilizando teste de Tukey a 95% de probabilidade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADO DOS TESTES PRELIMINARES

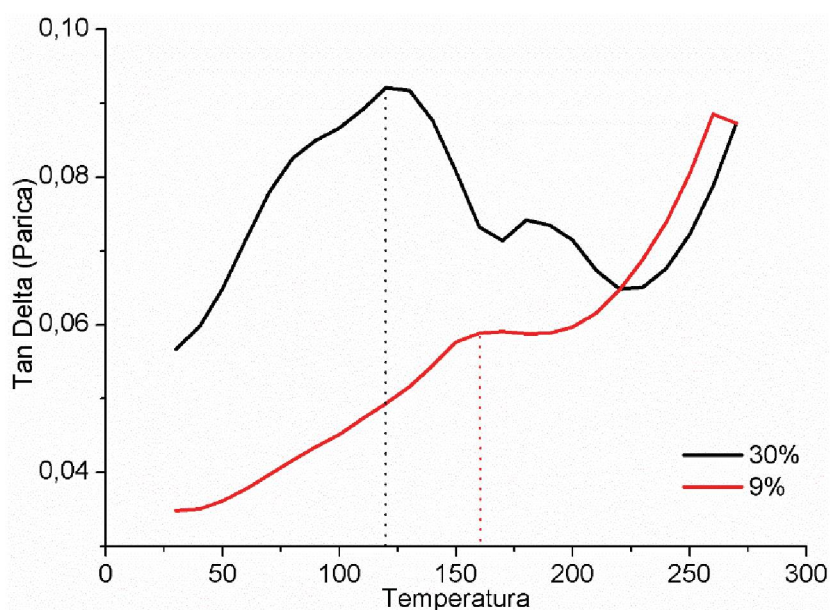
A temperatura e pressão de briquetagem são parâmetros que influenciam a qualidade do processo de briquetagem. Para uma briquetagem de qualidade é necessário que ocorra a transição vítrea do material lignocelulósico. Durante o estudo foram realizados testes preliminares com o objetivo de determinar a temperatura de transição vítrea do paricá e pinus através da análise dinâmico mecânica.

A Análise Dinâmico Mecânica (DMA) é uma técnica utilizada para determinar as propriedades termomecânicas dos materiais, na qual é possível determinar o módulo de armazenamento e o módulo de perda em função da temperatura, frequência ou tempo. Uma força é aplicada resultando na deformação do material durante o comportamento elástico e na região viscosa e o módulo de perda é calculado pela diferença de fase entre a tensão e a deformação resultante. A tangente

da perda, ou tangente δ , pode ser calculada pela razão entre os dois módulos. Através desta é possível observar a transição da fase elástica para a fase viscosa do material sendo a temperatura de transição vítrea observada pelo ponto máximo da tangente da perda.

As análises foram realizadas em dois teores de umidades uma vez que a transição vítrea ocorre em temperaturas diferentes dependendo do teor de umidade do material. Na FIGURA 7 pode-se observar as curvas tangentes delta (Tan Delta) das lâminas de paricá com 9% e 30% de umidade, sendo a temperatura de transição vítrea aproximadamente 160 °C e 120 °C, respectivamente.

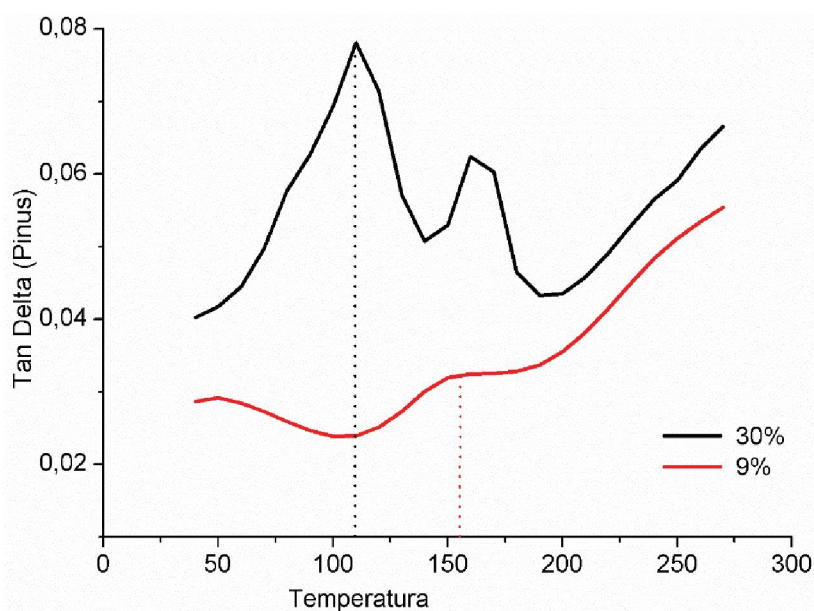
FIGURA 7 - TESTE PRELIMINARES, ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA DAS LÂMINAS DE PARICÁ



FONTE: O autor (2018).

Na FIGURA 8 é observa-se os gráficos do DMA para a biomassa de pinus nos teores de umidade de 9 e 30%.

FIGURA 8 - TESTE PRELIMINARES, ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA DAS LÂMINAS DE PINUS



FONTE: O autor (2019).

Tanto para paricá quanto para pinus os valores de temperatura de transição vítrea correspondem à literatura, a qual segundo Nakano (2016) a temperatura de transição vítrea da madeira e da lignina se encontram entre 60 °C e 200 °C e a temperatura de transição vítrea decresce com o aumento da do teor de umidade. Uma vez que a faixa de temperatura de transição vítrea das madeiras é muito abrangente a DMA favorece a precisão do processo de briquetagem, que tem como fundamento a plasticização do material durante a briquetagem para o melhor adensamento.

Durante a briquetagem é indicado que a umidade do material esteja em torno de 9 a 12% de umidade. Portanto através da análise das curvas tangentes a temperatura de briquetagem foi definida em 160 °C, temperatura atingida por ambas as biomassas para teores de umidade, em teores iguais ou inferiores ao que foram confeccionados os briquetes.

Ainda durante os testes preliminares, briquetes foram fabricados aplicando-se cinco pressões diferentes (4,83, 6,89, 8,96, 11,03 e 13,10MPa) à temperatura pré-definida de 160 °C para a definição da pressão de briquetagem do estudo. Em seguida foram analisados quanto a densidade aparente e a durabilidade mecânica.

Na TABELA 4 é possível observar os resultados obtidos, sendo não significativo para a durabilidade mecânica. Todavia pela densidade aparente é possível observar que o aumento da pressão influencia o aumento da densidade aparente. As pressões de 8,96, 11,03 e 13,10 MPa são estatisticamente iguais, porém

os briquetes fabricados à pressão de 8,96 MPa apresentaram durabilidade mecânica inferior a 98% fato que pode conferir instabilidade estrutural do briquete durante o transporte do produto e o não enquadramento do produto na norma de qualidade *Enplus* portanto para a fabricação dos briquetes foi definida a pressão de 11,03 MPa.

TABELA 4- DURABILIDADE MECÂNICA E DENSIDADE APARENTE DOS BRIQUETES DO PRÉ TESTE

Tratamento – Pressão de briquetagem	DM (%)	DA (g cm ⁻³)
4,83 MPa	97,33 ± 2,92 a	0,93 ± 0,02 c
6,89 MPa	97,30 ± 1,50 a	0,94 ± 0,01 bc
8,96 MPa	97,25 ± 0,89 a	1,01 ± 0,02 ab
11,03 MPa	98,52 ± 1,05 a	1,03 ± 0,05 a
13,10 MPa	98,80 ± 0,10 a	1,03 ± 0,01 a

FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: DM = Durabilidade mecânica, DA =Densidade aparente.

NOTA: Média seguidas de mesma letra, na coluna, não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

5.2 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

5.2.1 Composição Química

A determinação da composição química elementar quantifica os elementos presentes em combustíveis. Entre os elementos presentes nos combustíveis o carbono (C) e o hidrogênio (H) são os principais elementos para a geração de energia já o oxigênio (O) e o nitrogênio (N) contribuem negativamente para a geração de energia. Neste sentido, os resultados da análise dos componentes das matérias-primas são apresentados na TABELA 5.

TABELA 5 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DAS MATÉRIAS PRIMAS

Material	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
Paricá	1,02	49,80	6,18	0,01	42,42
Pinus	1,05	51,88	6,37	0,00	40,50
Lignina	0,92	63,85	5,48	1,72	26,14

FONTE: O autor (2018).

Legenda: N= teor de Nitrogênio; C= teor de Carbono; H= teor de Hidrogênio; S = teor de Enxofre; O= teor de Oxigênio

A composição química do paricá de cinco anos foi definida por Viduarre (2010) que encontrou percentagens de Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e Oxigênio (45,39%, 0,12%, 6,78% e 47,41% respectivamente).

Para a espécie pinus, estudo realizado por Delucis (2017) sobre as propriedades químicas e energéticas de resíduos florestais de plantações de pinus relatam valores diferentes aos deste estudo, no entanto os resíduos florestais e madeireiros podem ser provenientes de diferentes idades e espécies arbóreas. Comparando os resultados obtidos com o estudo realizado por Protásio (2012), os teores encontrados para os componentes químicos do pinus são superiores.

Estudo realizado por Lorençon (2015) verificou a composição química elementar da lignina, obtida com pH variando de 1 a 9; teores de carbono entre 53,2 e 71,4%, de hidrogênio entre 4,9 e 8,6% e de oxigênio entre 14 e 38,7%. O teor de Enxofre (S) reduziu com o aumento do pH de 5 para 2,5 %.

A TABELA 5 apresenta os resultados da análise química elementar dos materiais estudados. Verifica-se o alto índice de carbono da lignina, assim como o menor índice para nitrogênio e oxigênio fato que pode ser relacionado ao maior poder calorífico da lignina, conforme exposto na Tabela 8. O teor de enxofre (S) contribui pouco para a geração de energia em relação ao teor de carbono, porém durante sua queima há emissão de gases poluentes.

Segundo Nurek (2019) o teor de nitrogênio para resíduos de madeira compõe em torno de 0,07% a 3,02% pois é influenciado pelos tratamentos silviculturais, qualidade e condições do solo assim como parâmetros ambientais. Sendo assim apesar dos teores de nitrogênio estarem superiores ao encontrado na literatura está dentro do esperado para madeira.

Na TABELA 6, observa-se que os resultados da análise química macromolecular para paricá e pinus diferem-se principalmente quanto ao teor de lignina, uma vez que o pinus é uma conífera e o paricá uma folhosa.

TABELA 6 - ANÁLISE MACROMOLECULAR DAS BIOMASSAS

Material	Holocelulose (%)	Lignina (%)	Extrativos (%)
Paricá	69,65 ± 0,41	26,16 ± 0,30	4,19 ± 0,11
Pinus	65,04 ± 0,03	31,68 ± 0,30	3,28 ± 0,27

FONTE: O autor (2018).

Segundo Foelkel (1977), os constituintes da madeira se apresentam em diferentes porcentagens: a celulose constitui cerca de 40 a 45%, as hemiceluloses 20 a 30% e a lignina: entre 18 a 25% em folhosas e de 25 a 35% em coníferas, extrativos variam em porcentagem e podem constituir entre 2 a 25% da substância madeira.

A análise química imediata (AQI) determina o teor de materiais voláteis (MV), teor de cinzas (CZ) e carbono fixo (CF) do material. Durante a combustão os materiais voláteis compreendem a parte dos combustíveis que é liberada na forma de gases. Estes, influenciam o ponto de ignição e a maior parte da geração de calor; portanto quanto maior o teor de MV maior facilidade de incendiar têm o material. O teor de cinzas corresponde à parte inorgânica do material e não produz energia, influenciando negativamente o poder calorífico dos materiais. Ao contrário da CZ, o CF influencia positivamente o poder calorífico dos combustíveis, sendo ainda a fração que queima mais lentamente. Visto isso, a AQI é de grande importância na caracterização dos combustíveis.

Na TABELA 7 pode-se observar os resultados da AQI das diferenças matérias primas utilizadas no estudo.

TABELA 7 - ANÁLISE QUÍMICA IMEDIATA MATÉRIAS-PRIMAS.

Material	Ubu (%)	Ubs (%)	MV (%)	CZ (%)	CF (%)
Paricá	9,65 ± 1,04 a	10,68 ± 1,04 a	80,36 ± 1,00 a	0,57 ± 0,08 b	19,07 ± 0,98 b
Pinus	13,31 ± 1,67 a	15,36 ± 1,67 a	81,03 ± 0,79 a	0,19 ± 0,03 c	18,78 ± 0,77 b
Lignina	6,14 ± 0,89 a	6,54 ± 0,89 a	62,6 ± 0,56 b	1,89 ± 0,09 a	35,51 ± 0,51 a

FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Ubu=Umidade base úmida, Ubs= Umidade base seca, MV=Materiais Voláteis, CZ= Cinzas, CF= Carbono Fixo.

NOTA: Média seguidas de mesma letra, na coluna, não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

O teor de CZ da lignina é aproximadamente 10 vezes maior que o do pinus e três vezes maior que o do paricá. As amostras de madeira não obtiveram diferença estatística para MV e CF diferenciando-se somente da lignina, a qual possui maior teor de CF fato que pode contribuir para maior estabilidade do material durante a queima.

5.2.2 Análise de poder calorífico

O poder calorífico superior (PCS) indica a quantidade de energia liberada durante a combustão por unidade de massa, ou seja, melhor será o combustível quanto maior o poder calorífico. Todavia, o poder calorífico inferior (PCI) depende do teor de umidade, quanto maior o teor de umidade menor o poder calorífico. Verifica-se na TABELA 8 os teores de umidade base úmida e base seca (Ubu e Ubs, respectivamente) e na TABELA 8 o PCS e o PCI das matérias primas.

TABELA 8 - PODER CALORÍFICO SUPERIOR E INFERIOR DAS MATÉRIAS-PRIMAS.

Material	PCS (cal g⁻¹)	PCI (cal g⁻¹)
Paricá	4587 ± 222 b	4024 ± 222 b
Pinus	4452 ± 150 b	4035 ± 150 b
Lignina	5966 ± 196 a	5590 ± 196 a

FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: PCS = Poder calorífico superior; PCI= Poder calorífico inferior.

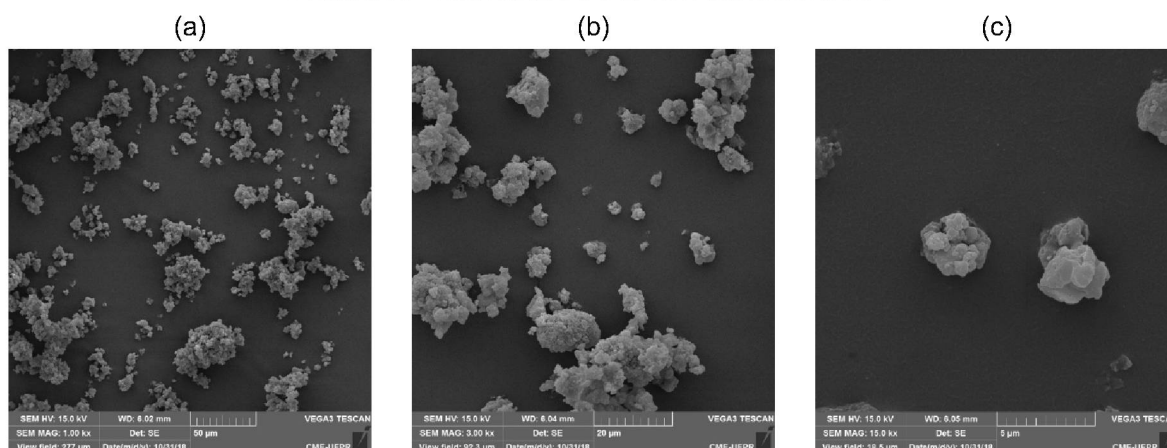
NOTA: Média seguidas de mesma letra, na coluna, não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

De acordo com Souza (2011) o poder calorífico de resíduos de pinus é em torno de 4550 e 4950cal g⁻¹ dependendo do teor de umidade do material. Os valores encontrados para as madeiras e para a lignina são correspondentes com a literatura sendo o PCS da lignina superior ao das madeiras.

5.2.3 Análises de imagem

Através das micrografias é possível observar o aspecto morfológico dos materiais. Na FIGURA 9 observou-se a lignina *kraft* em três aumentos (1000, 3000 e 15000x). A lignina possui aspecto amorfo e dimensões variadas.

FIGURA 9 - MICROGRAFIAS DA LIGNINA KRAFT



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: (a) Aumento de 1000x, (b) Aumento de 3000x e (c) aumento de 15000x.

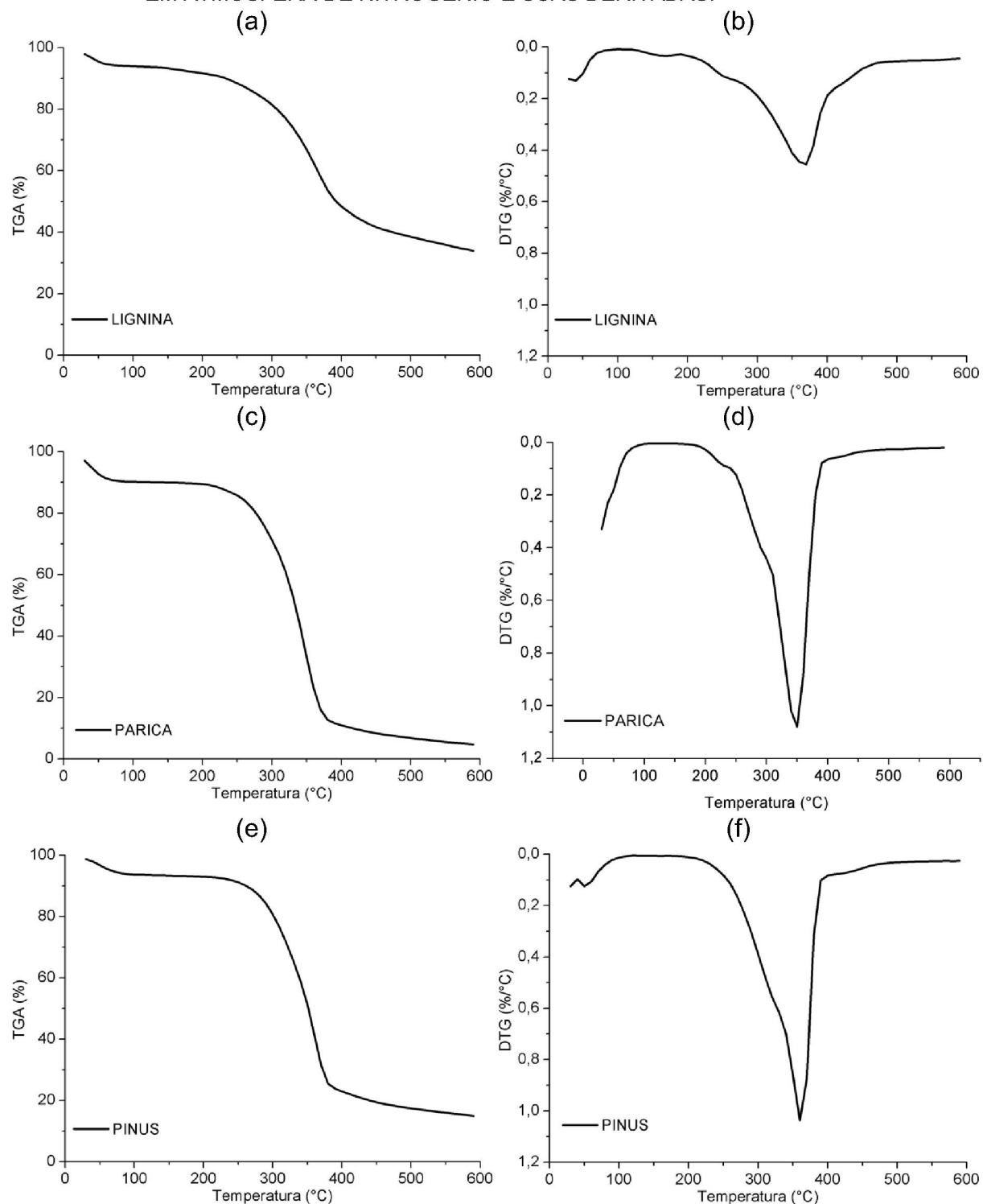
5.2.4 Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas (TGA) podem ser realizadas em atmosfera oxidante (oxigênio ou ar sintético) demonstrando os eventos térmicos da combustão e em atmosfera inerte (nitrogênio ou argônio) os eventos da pirólise. As curvas termogravimétricas de perdas de massa e suas derivadas primeira permitem investigar a estabilidade térmica do material e as faixas de temperatura onde a perda de massa é mais pronunciada. Nas FIGURAS 10 e 11, observa-se as curvas termogravimétricas e suas derivadas em atmosfera de nitrogênio e oxigênio, respectivamente das matérias primas. As Tabelas 9 e 10 demonstram as perdas de massa em faixas de temperatura.

Observa-se que em atmosfera de nitrogênio as amostras apresentam três eventos evidentes de decomposição, com ocorrência de dois picos pronunciados, sendo o primeiro devido à perda de água. Os segundos picos de perda de massa das matérias-primas mais acentuados são nas temperaturas 368, 348 e 362 °C para paricá, pinus e lignina; respectivamente. Na DTG da lignina é possível verificas dois picos de degradação, o primeiro identificado como a perda de água dos materiais na temperatura de 100 °C e o pico mais pronunciado entre as temperaturas de 250 a 400 °C ocasionado pela perda de hemicelulose, celulose e lignina.

No caso da lignina, um pico degradação dos grupos funcionais presentes na lignina podendo indicar haver resquícios de carboidratos.

FIGURA 10 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICA DE PERDA DE MASSA DAS MATÉRIAS PRIMAS EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO E SUAS DERIVADAS.



FONTE: O AUTOR (2018).

LEGENDA: (a) TGA lignina *kraft*, (b) DTG lignina *kraft*, (c) TGA paricá, (d) DTG paricá, (e) TGA pinus, (f) DTG pinus.

TABELA 9 - PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA DAS MATÉRIAS PRIMAS EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO SEPARADAS POR FAIXAS DE TEMPERATURA.

Amostra	Faixas de temperatura (°C)			Massa residual (%)
	50-200	200-350	350-500	
Lignina	6,83	24,78	28,41	39,98
Paricá	3,25	56,25	26,40	14,10
Pinus	3,74	41,78	33,79	20,69

FONTE: O AUTOR (2018).

Observa-se que em atmosfera de nitrogênio as amostras apresentam três etapas evidentes de decomposição, com ocorrência de dois picos pronunciados, sendo o primeiro devido à perda de água (FIGURA 10).

Nas DTGs apresentadas na FIGURA 10 é possível verificar dois picos de degradação, o primeiro identificado como a perda de água dos materiais próximo a temperatura de 100 °C e o pico mais pronunciado entre as temperaturas de 250 a 350 °C para as biomassas e entre 300 e 450°C para a lignina; ocasionado pela perda de hemicelulose, celulose e lignina. Os Picos de perda de massa das matérias-primas mais acentuados são nas temperaturas 362, 368 e 348°C para lignina, paricá e pinus; respectivamente. Estudo realizado por Vidaurre (2012) a madeira de paricá obteve maior perda de massa entre 300 e 400 °C e o pico de perda de massa foi na temperatura de 342 °C, valores que próximos ao encontrado neste trabalho.

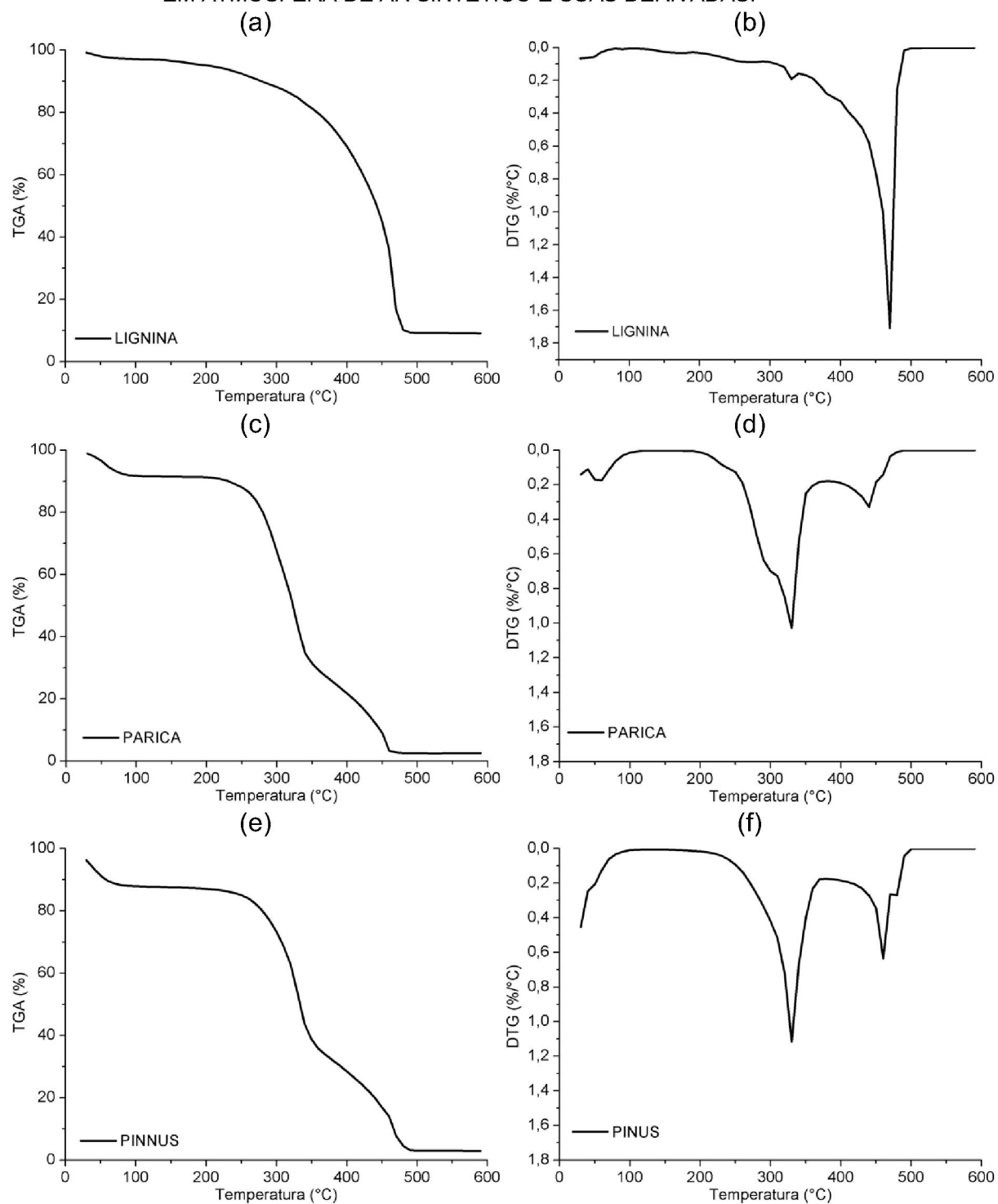
É possível verificar pelas TGAs obtidas (FIGURA 10) que diferentemente das madeiras a lignina *kraft* mostra-se mais estável termicamente devido à faixa de degradação ocorrer entre 300 e 400 °C. Possivelmente a perda de massa compreendida entre 100 e 300°C pode ser também um indício da presença de fração de carboidrato residual do processo de separação, conforme foi verificado por Lorençon (2015) em trabalho similar com lignina Kraft precipitada.

Outra informação que podemos verificar é a massa residual das amostras identificando uma maior massa residual da lignina Kraft que das biomassas devido principalmente a diferença na composição química como foi verificado na AQL, possuindo um maior teor de carbono fixo (TABELA 7).

Em atmosfera de ar sintético as curvas DTGs (FIGURA 11 d e f) das biomassas apresentam dois picos distintos assinalando o processo de decomposição térmica. O primeiro estágio é considerado a etapa de volatilização dos componentes das biomassas e a produção de carvão a baixa temperatura (Fang *et al.*, 2006), com picos em 318 °C para paricá e 330°C para pinus e a segunda faixa demonstrando a

acentuação da degradação térmica da lignina presente nas madeiras e a combustão do carvão gerado no estágio inicial (Fang *et al.*, 2006), com temperaturas de pico em 434 e 457°C para paricá e pinus, respectivamente.

FIGURA 11 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICA DE PERDA DE MASSA DAS MATÉRIAS PRIMAS EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO E SUAS DERIVADAS.



FONTE: O AUTOR (2018).

LEGENDA: (a) TGA lignina *kraft*, (b) dtg lignina *kraft*, (c) TGA paricá, (d) DTG paricá, (e) TGA pinus, (f) DTG pinus

TABELA 10 – PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA DAS MATÉRIAS PRIMAS EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO SEPARADAS POR FAIXAS DE TEMPERATURA.

Amostra	Faixas de temperatura (°C)			Massa residual (%)
	50-200	200-350	350-500	
Lignina	2,91	13,69	72,12	11,28
Paricá	3,61	61,96	26,61	7,82
Pinus	4,23	48,32	35,71	11,75

FONTE: O autor (2018).

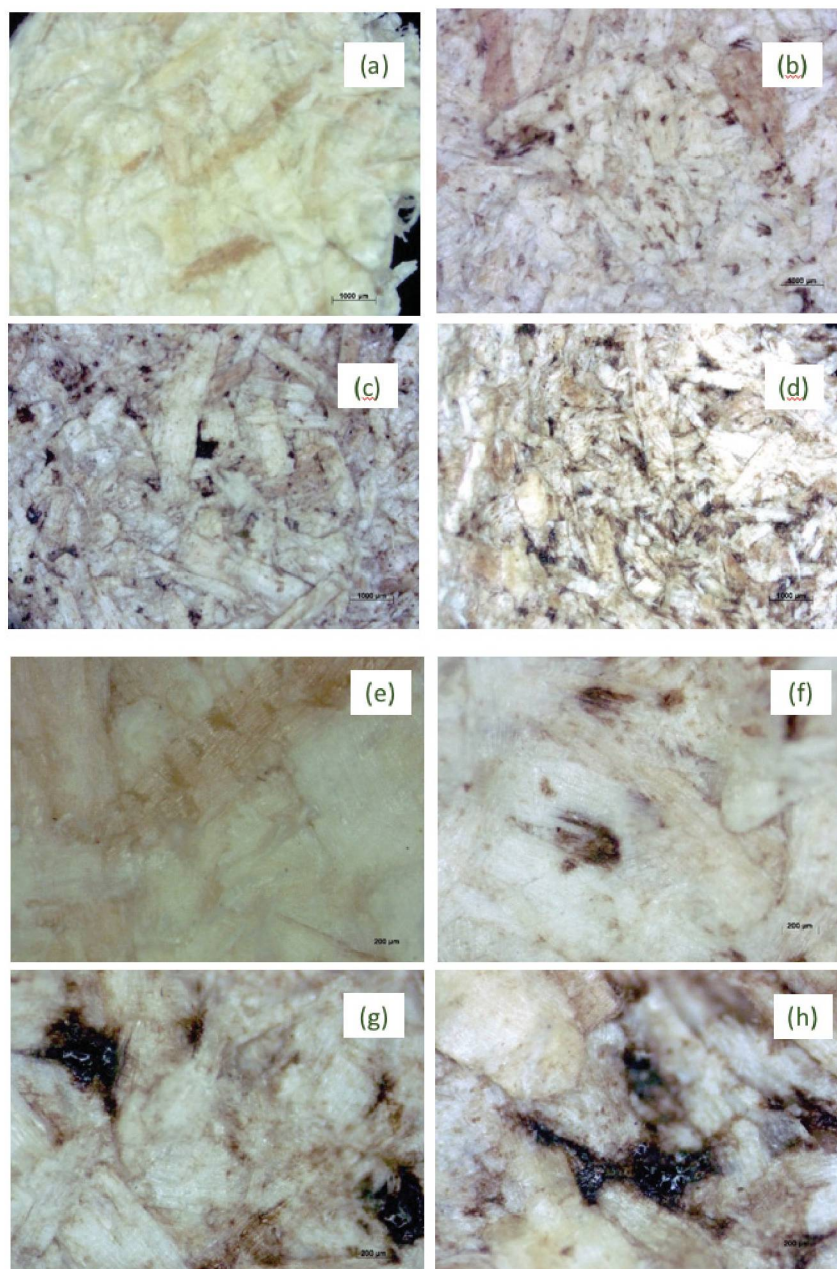
Na FIGURA 11a e b é possível observar as curvas de perda de massa e sua derivada da lignina *kraft*, verifica-se um leve pico próximo a temperatura de 315 °C que pode ter sido ocasionado por resíduos de carboidratos no material deixados durante o processo de separação ou contaminantes. O segundo pico mais evidente na temperatura em temperatura superior ao visto na degradação das biomassas (466°C) referente ao pico de degradação da lignina *kraft*, com isso podemos supor que os picos nas temperaturas 434 e 457 °C para paricá e pinus respectivamente são referentes a degradação da lignina contida nas biomassas.

5.3 BRIQUETES

5.3.1 Análises de imagem

As análises macroscópicas foram importante parte deste estudo pois contribuíram para a melhor compreensão dos aspectos morfológicos da adição de lignina *kraft* nos briquetes. Na FIGURA 12 são observadas as macroscopias dos briquetes de paricá com adição de lignina *kraft*.

FIGURA 12- IMAGENS DE MACROSCOPIA DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT.



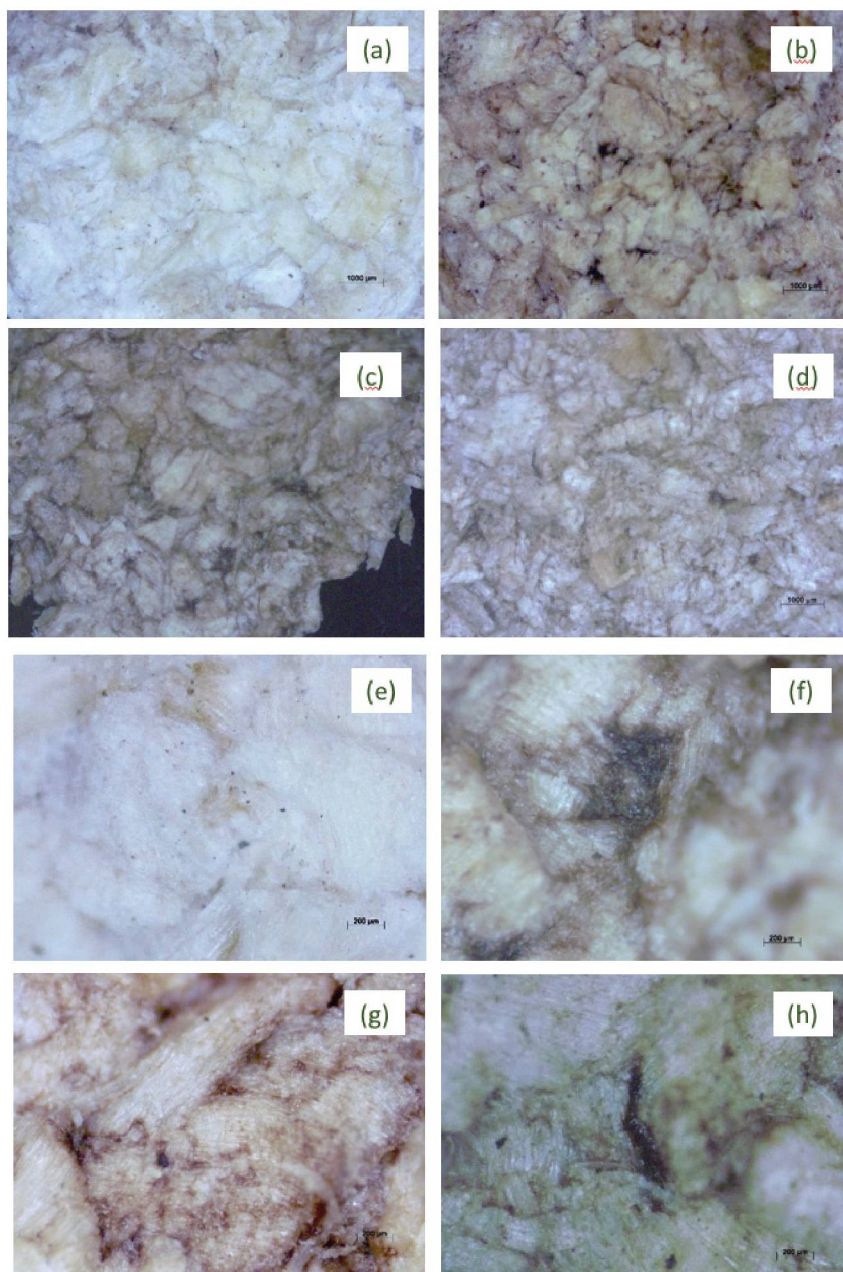
FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: (a) briquete com 0% lignina, aumento de 12x, (b) briquete com 1% lignina, aumento de 12x, (c) briquete com 2% lignina, aumento de 12x, (d) briquete com 3% lignina, aumento de 12x, (e) briquete com 0% lignina, aumento de 50x, (f) briquete com 1% lignina, aumento de 50x, (g) briquete com 2% lignina, aumento de 50x, (h) briquete com 3% lignina, aumento de 50x.

As imagens a e b são dos briquetes chamados testemunha, sem adição de lignina *kraft*. A partir do item c é possível observar pontos pretos, que são a lignina misturada a composição dos briquetes de paricá. Nas imagens f e h de aumento de 50x pode-se observar a forma amorfa da lignina e a maneira com que a mesma se liga às fibras da madeira.

Diferentemente dos briquetes de paricá, os pontos escuros referente à adição de lignina são menos evidentes nos briquetes de pinus (FIGURA 13). No entanto constata-se a mudança de coloração dos briquetes nas imagens macroscópicas com aumento de 12X (c, e e g) e pontos de acúmulo de lignina nas imagens com aumento de 50X (d, f e h).

FIGURA 13 - IMAGENS DE MACROSCOPIA DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT.

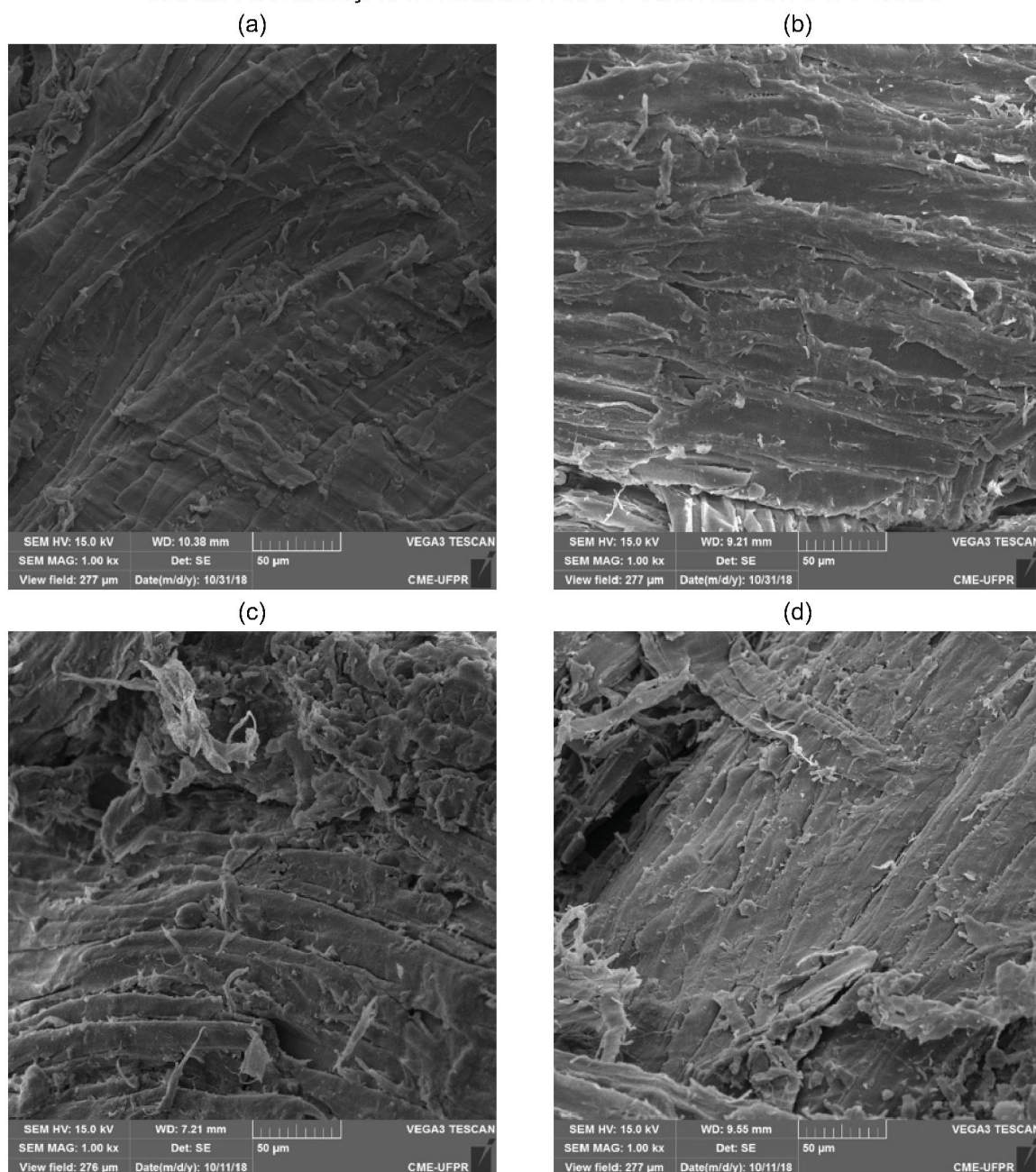


FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: (a) briquete com 0% lignina, aumento de 12x, (b) briquete com 1% lignina, aumento de 12x, (c) briquete com 2% lignina, aumento de 12x, (d) briquete com 3% lignina, aumento de 12x, (e) briquete com 0% lignina, aumento de 50x, (f) briquete com 1% lignina, aumento de 50x, (g) briquete com 2% lignina, aumento de 50x, (h) briquete com 3% lignina, aumento de 50x.

Na FIGURA 14 observa-se as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) os tratamentos de briquetes de paricá com aumento de 1000X, onde a diferença de rugosidade do briquete testemunha (a) dos demais tratamentos (b, c e d) é evidente. Isso se deve devido ao acúmulo da lignina *kraft* na parede das fibras de madeira.

FIGURA 14 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA *KRAFT* COM AUMENTO DE 1000X.

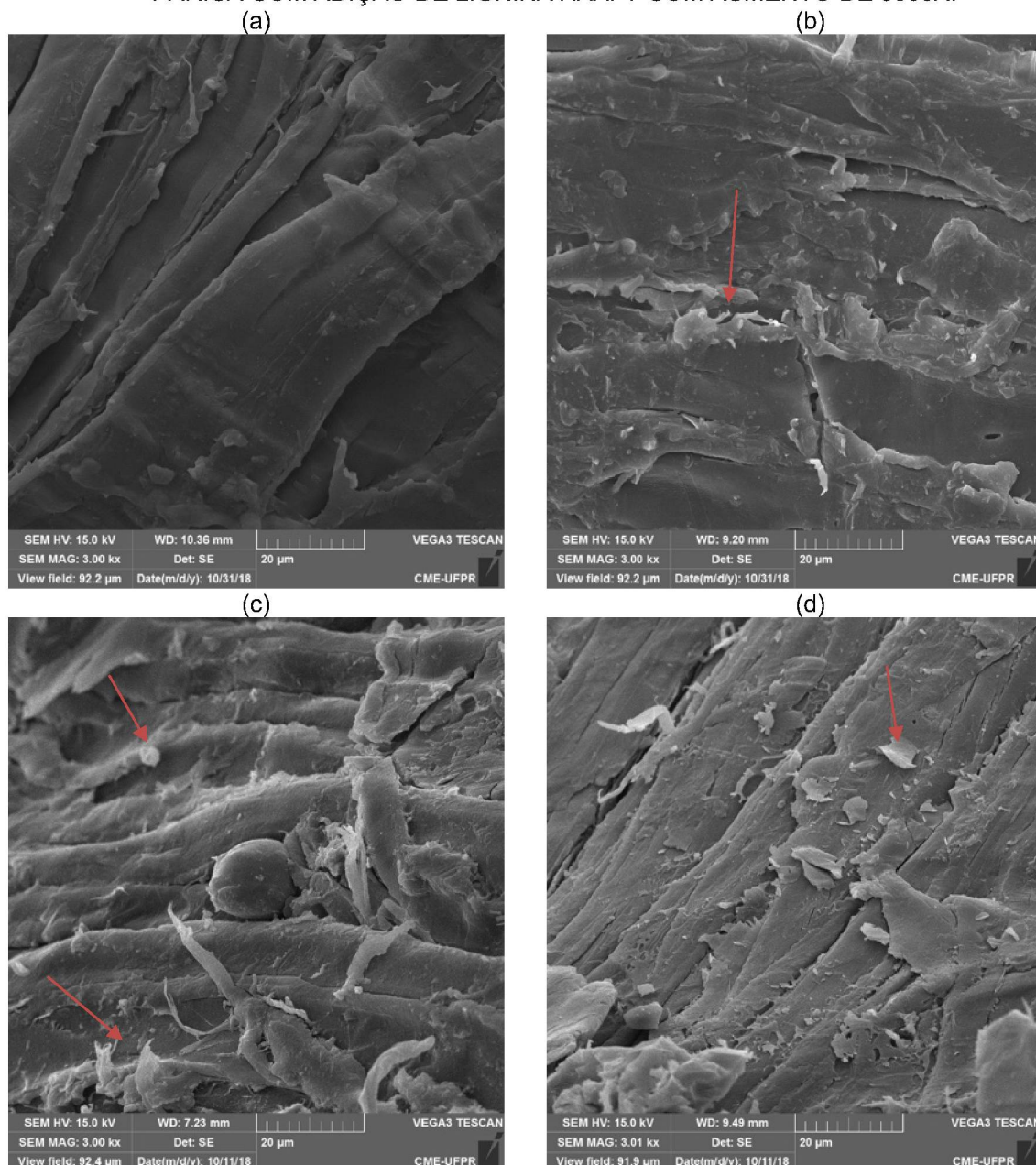


FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: (a) Briquete com 0% lignina, (b) Briquete com 1% lignina, (c) Briquete com 2% lignina, (d) Briquete com 3% lignina.

As imagens das FIGURAS 15 e 16 com maiores aumentos (3000 e 15000x) destaca-se ainda mais a rugosidade na parede das fibras; podendo também observar pontos de acúmulo da lignina com observados nas macroscopias indicados pelas setas vermelhas.

FIGURA 15 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA *KRAFT* COM AUMENTO DE 3000X.



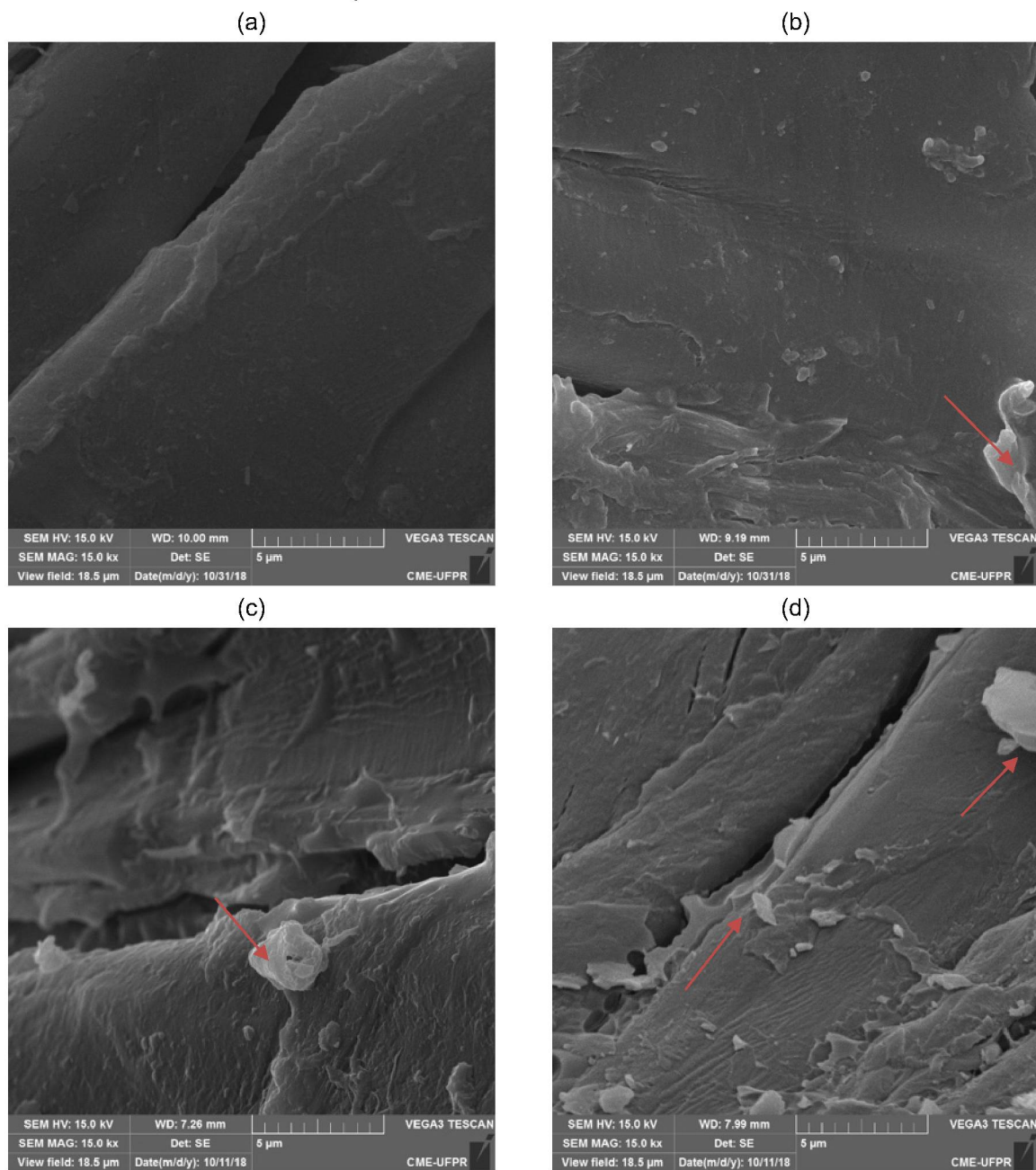
FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: (a) Briquete com 0% lignina, (b) Briquete com 1% lignina, (c) Briquete com 2% lignina, (d) Briquete com 3% lignina.

Ampliando o aumento das imagens para 15000X é possível observar detalhadamente a parede das fibras da biomassa. A partir da imagem b referente ao

tratamento com adição de 1% de lignina *kraft* é possível observar pontos de cor clara (indicado pelas setas vermelhas), que são pontos onde houve um acúmulo de lignina *kraft*.

FIGURA 16 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA *KRAFT* COM AUMENTO DE 15000X.



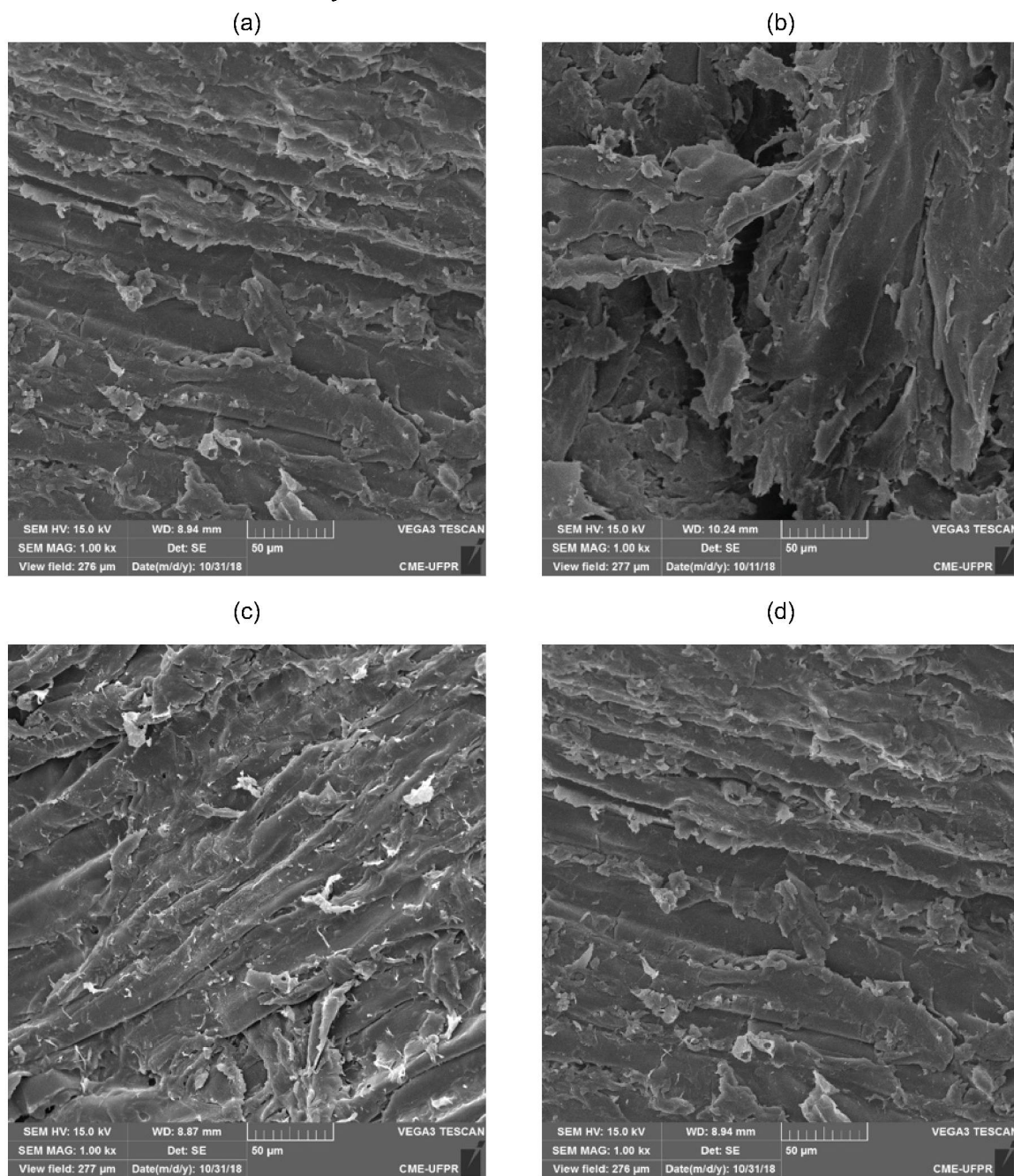
FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: (a) Briquete com 0% lignina, (b) Briquete com 1% lignina, (c) Briquete com 2% lignina, (d) Briquete com 3% lignina.

Nas micrografias com aumento de 1000X (FIGURA 17) dos briquetes de pinus não é possível observar diferenças morfológicas entre os tratamentos, porém quando

observadas as imagens das FIGURAS 18 e 19 com maiores aumentos (3000X e 15000X) constata-se a presença de pontos de acúmulo de lignina, indicados pelas setas vermelhas, que são mais evidentes nos tratamentos com maiores percentuais de lignina adicionada.

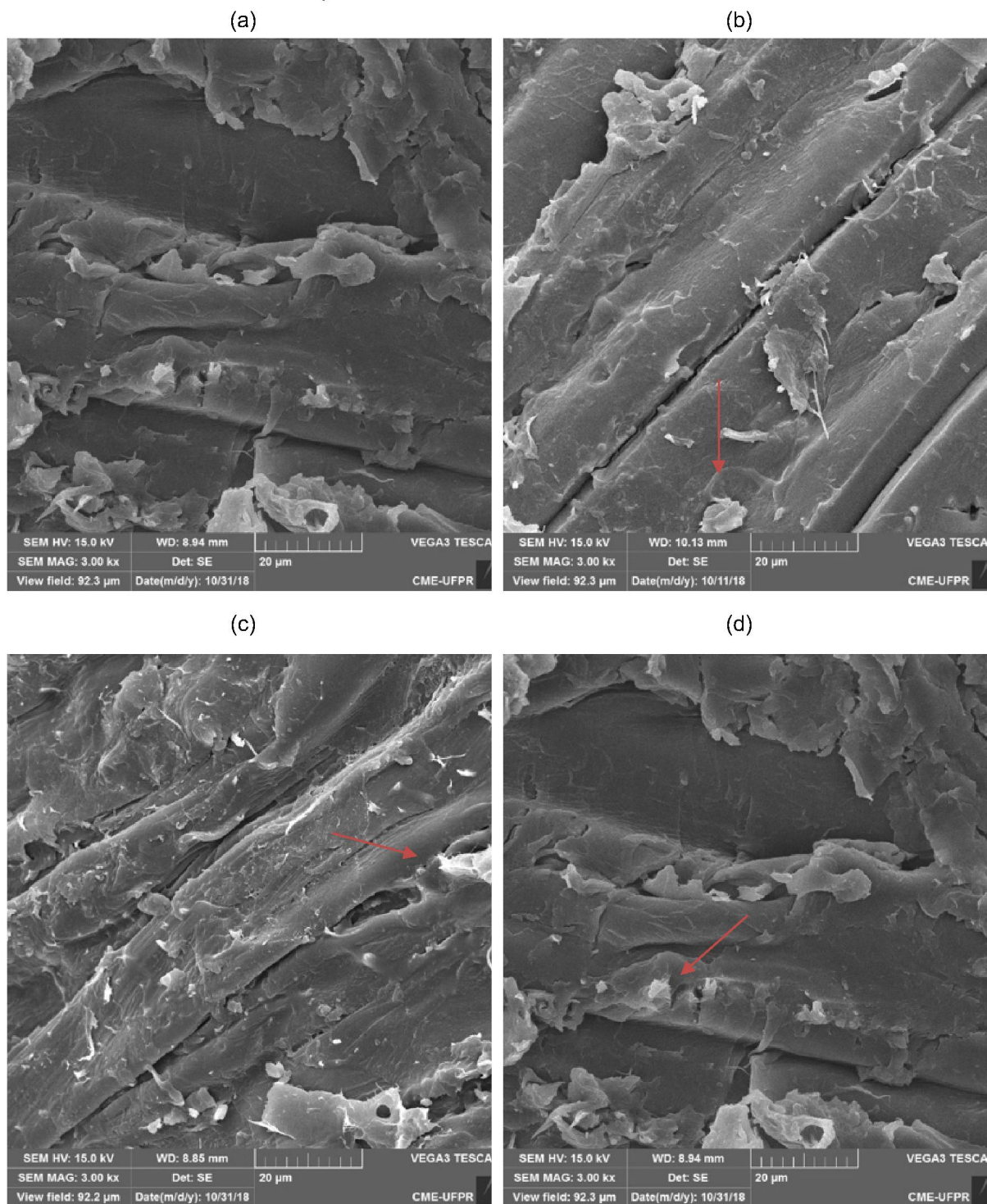
FIGURA 17- IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT COM AUMENTO DE 1000X.



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: (a) Briquete com 0% lignina, (b) Briquete com 1% lignina, (c) Briquete com 2% lignina, (d) Briquete com 3% lignina.

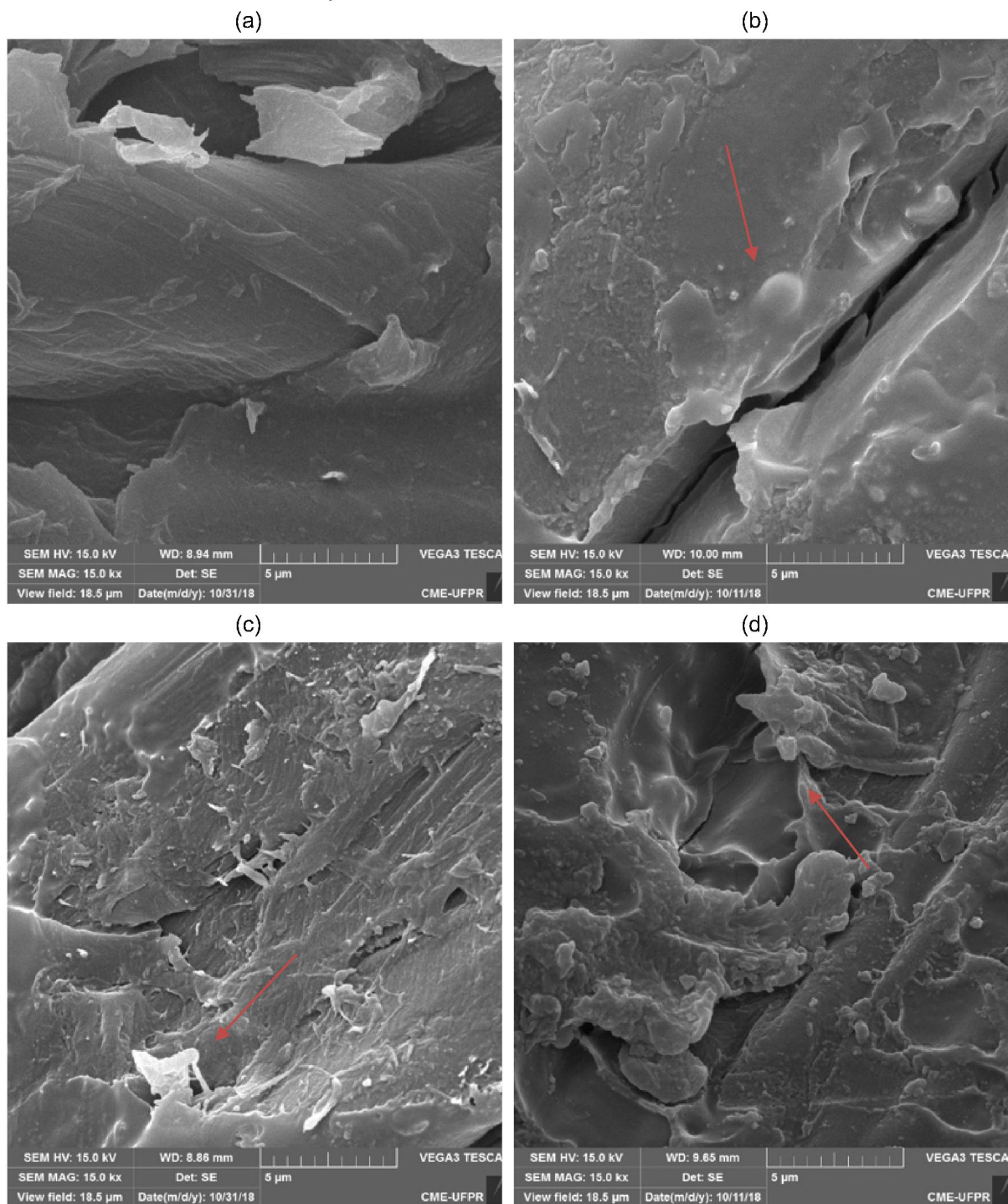
FIGURA 18 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT COM AUMENTO DE 3000X.



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: (a) Briquete com 0% lignina, (b) Briquete com 1% lignina, (c) Briquete com 2% lignina, (d) Briquete com 3% lignina.

FIGURA 19 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA *KRAFT* COM AUMENTO DE 15000X.



FONTES: O autor (2018).

LEGENDA: (a) Briquete com 0% lignina, (b) Briquete com 1% lignina, (c) Briquete com 2% lignina, (d) Briquete com 3% lignina.

Pelas imagens é possível verificar que a lignina *kraft* nas amostras de paricá são mais facilmente identificadas devido a maneira com que a mesma se misturou ao material, possivelmente devido a natureza química das ligninas de folhosas e coníferas serem diferentes.

5.3.2 Análises químicas

Assim como para as matérias primas foi realizada a análise química elementar dos briquetes e os resultados obtidos nos diferentes tratamentos estão expostos na TABELA 11 para o paricá e para o pinus na TABELA 12.

TABELA 11 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT.

Tratamento/paricá	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
Testemunha	0,76	48,94	6,54	0,00	43,34
1% de lignina <i>kraft</i>	1,08	51,44	6,20	0,01	40,73
2% de lignina <i>kraft</i>	0,94	50,06	6,00	0,06	42,35
3% de lignina <i>kraft</i>	0,74	49,18	6,52	0,10	42,86

FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: N= teor de Nitrogênio; CO= teor de Carbono; H= teor de Hidrogênio; S = teor de Enxofre; O= teor de Oxigênio.

TABELA 12 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT.

Tratamento/pinus	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
Testemunha	0,97	51,19	6,25	0,00	41,39
1% de lignina <i>kraft</i>	0,98	52,79	6,50	0,03	39,45
2% de lignina <i>kraft</i>	0,72	50,59	6,67	0,03	41,70
3% de lignina <i>kraft</i>	0,96	52,22	6,26	0,04	40,20

FONTE: O autor (2018).

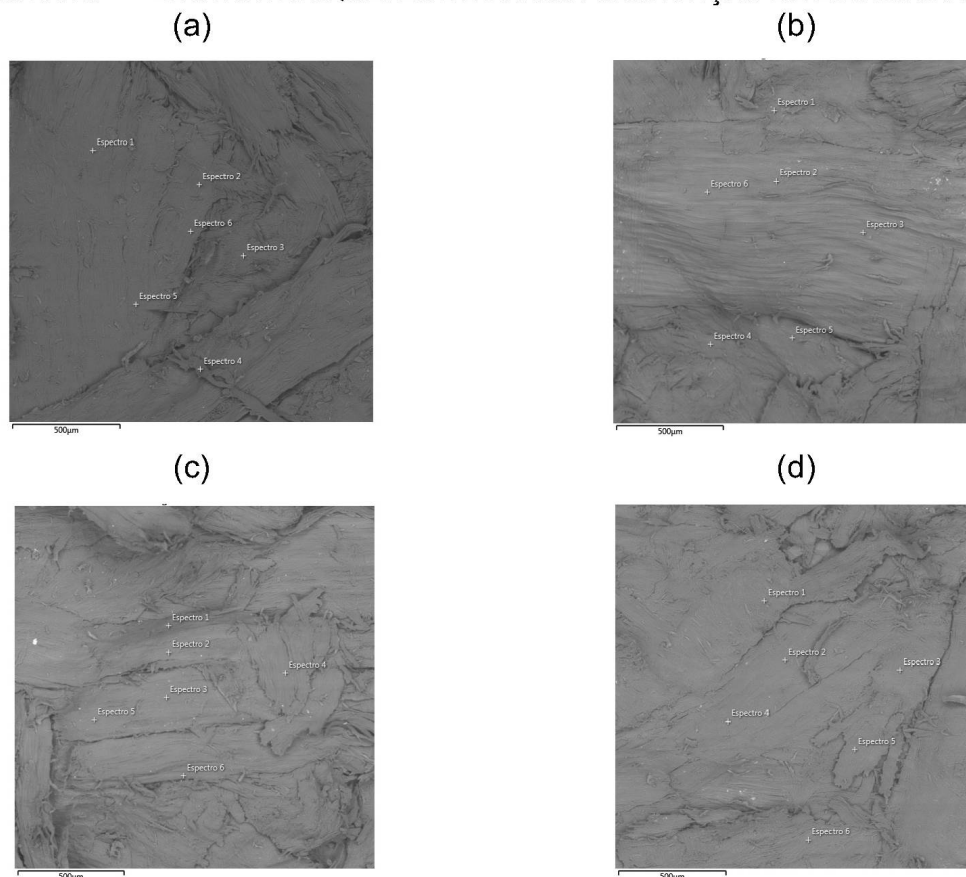
LEGENDA: N= teor de Nitrogênio; CO= teor de Carbono; H= teor de Hidrogênio; S = teor de Enxofre; O= teor de Oxigênio.

Em comparação com a matéria prima de paricá pode-se observar principalmente um aumento do teor de enxofre que passou de 0,0% para aproximadamente 0,10% (TABELA 11) para os briquetes de paricá e de 0,0% para =,04% nos briquetes de pinus (TABELA 12). Esse aumento ocorreu devido a adição de lignina Kraft que possui teor de enxofre de 1,72%. Outra constatação foi a não diferenciação das percentagens dos demais componentes entre os tratamentos, mesmo a matéria-prima lignina Kraft possuindo maior teor de carbono a sua adição não ocasionou o aumento deste teor nos briquetes.

A espectroscopia de energia dispersa é uma técnica semi-quantitativa da composição química das matérias. Foram selecionados seis pontos aleatórios da imagem dos briquetes de paricá e pinus (FIGURA 20 e FIGURA 21). Verificou-se a presença principalmente de carbono (C) e (O); principais componentes dos materiais orgânicos (TABELA 13 e TABELA 14) Por se tratar de uma análise semi quantitativa

os valores de C e O se diferem dos encontrados na análise química elementar exposto nas TABELA 11 e 12.

FIGURA 20 - EDS DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT.



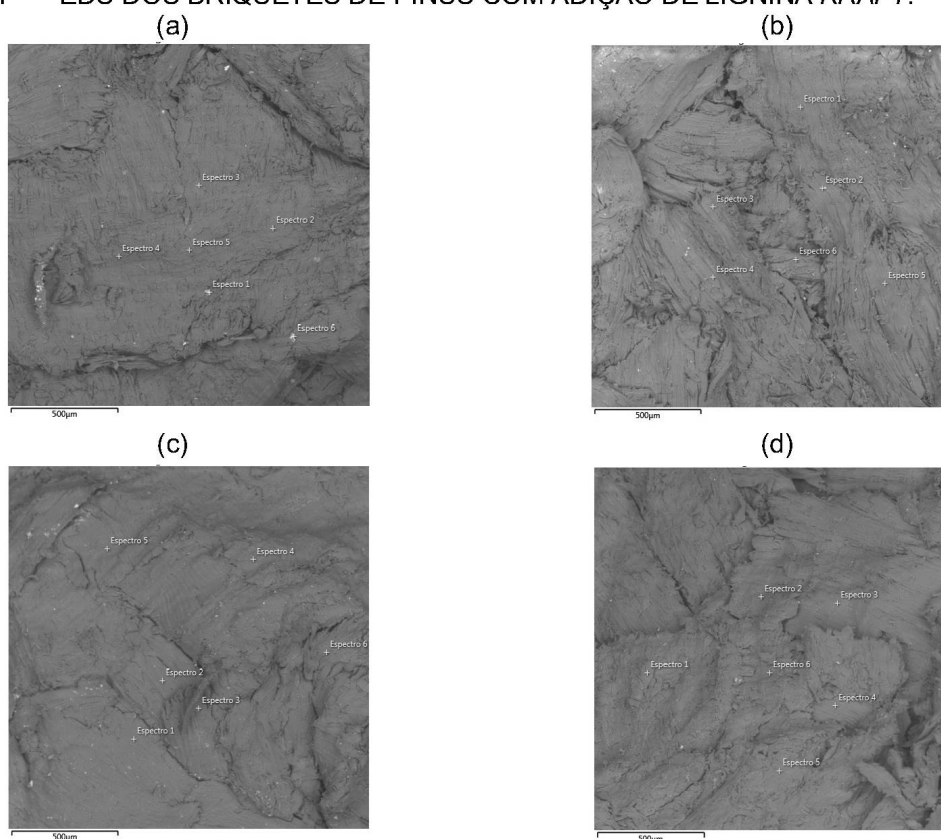
FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: (a) Briquete com 0% lignina, (b) Briquete com 1% lignina, (c) Briquete com 2% lignina, (d) Briquete com 3% lignina.

TABELA 13 - MÉDIAS DAS PORCENTAGEM DOS COMPONENTES ENCONTRADOS POR EDS DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT.

Tratamento/pinus	C (%)	O (%)	Outros (%)
Testemunha	70,42	29,30	0,28
1% de lignina <i>kraft</i>	70,02	29,65	0,33
2% de lignina <i>kraft</i>	68,30	31,10	0,60
3% de lignina <i>kraft</i>	67,45	32,07	0,48

FONTE: O AUTOR (2018).

FIGURA 21- EDS DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA *KRAFT*.

FORNTE: O autor (2018).

LEGNDA: (a) Briquete com 0% lignina, (b) Briquete com 1% lignina, (c) Briquete com 2% lignina, (d) Briquete com 3% lignina.

TABELA 14 - MÉDIAS DAS PORCENTAGEM DOS COMPONENTES ENCONTRADOS POR EDS DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA *KRAFT*.

Tratamento/pinus	C (%)	O (%)	Outros (%)
Testemunha	65,80	34,00	0,20
1% de lignina <i>kraft</i>	70,45	29,30	0,25
2% de lignina <i>kraft</i>	67,43	32,15	0,42
3% de lignina <i>kraft</i>	67,58	32,12	0,30

FORNTE: O autor (2018).

A análise química macromolecular foi realizada para os diferentes tratamentos dos briquetes de paricá e os resultados são expostos na TABELA15.

TABELA 15 - ANÁLISE QUÍMICA MACROMOLECULAR DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM DIFERENTES ADIÇÕES DE LIGNINA KRAFT.

Tratamento/paricá	Holocelulose (%)	Lignina (%)	Extrativos (%)
Testemunha	72,46 ± 0,26 a	21,02 ± 0,10 a	6,51 ± 0,16 b
1% de lignina <i>kraft</i>	70,85 ± 0,20 b	21,61 ± 0,01 a	7,54 ± 0,19 a
2% de lignina <i>kraft</i>	70,55 ± 0,35 b	21,42 ± 0,61 a	8,02 ± 0,26 a
3% de lignina <i>kraft</i>	70,12 ± 0,44 b	21,65 ± 0,48 a	8,23 ± 0,23 a

FONTE: O autor (2018).

O aumento do teor de extrativos relacionado ao aumento do teor de lignina *kraft* pode significar a diluição deste componente durante o processo de extração, devido a baixa granulometria do aditivo. Pode-se observar ainda que os briquetes testemunha apresentaram menor teor de extrativos e conseqüentemente maior teor de holocelulose.

Na TABELA 15 verifica-se que em comparação com a composição química macromolecular da matéria-prima demonstrada na TABELA 6, a qual se refere a análise da serragem de paricá, há um aumento dos teores de holocelulose e extrativos e redução do teor de lignina possivelmente devido a ação da temperatura na fabricação dos briquetes.

Assim como para os briquetes de paricá houve aumento do teor de extrativo com o aumento da adição de lignina, fato que colabora para o mesmo entendimento da análise apresentado anteriormente (TABELA 16).

Para os briquetes de pinus o teor de lignina foi em torno de 31%, superior ao valor encontrado para os briquetes de paricá (21%) os quais são similares aos encontrados na análise das matérias-primas, ou seja, o teor de lignina não se modificou durante o processo de briquetagem.

TABELA 16- ANÁLISE QUÍMICA MACROMOLECULAR DOS BRIQUETES DE PINUS COM DIFERENTES ADIÇÕES DE LIGNINA KRAFT.

Tratamento/pinus	Holocelulose (%)	Lignina (%)	Extrativos (%)
Testemunha	63,75 ± 0,42 a	31,98 ± 0,28 a	4,28 ± 0,14 d
1% de lignina <i>kraft</i>	63,62 ± 0,09 a	31,40 ± 0,08 a	4,98 ± 0,01 c
2% de lignina <i>kraft</i>	62,95 ± 0,17 a	31,60 ± 0,18 a	5,45 ± 0,01 b
3% de lignina <i>kraft</i>	61,69 ± 0,38 b	31,92 ± 0,45 a	6,39 ± 0,07 a

FONTE: O autor (2018).

Na AQI dos diferentes tratamentos dos briquetes de paricá foi possível verificar um aumento no teor de cinzas com a adição de maior percentagem de lignina *kraft*; podendo ser observado na TABELA 17. Isto ocorre devido ao fato da lignina *kraft* apresentar maior teor de cinzas na sua composição (TABELA 7), sendo esta a parte inorgânica do material, a qual não sofre decomposição com a ação da temperatura de briquetagem. Os demais parâmetros não são estatisticamente diferentes entre os tratamentos.

TABELA 17– ANÁLISE QUÍMICA IMEDIATA DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM DIFERENTES ADIÇÕES DE LIGNINA *KRAFT*.

Tratamento/paricá	Ubu (%)	Ubs (%)	MV (%)	CZ (%)	CF (%)
Testemunha	9,44 ± 1,17 a	9,37 ± 1,17 a	80,00 ± 1,65 a	0,42 ± 0,02c	19,58 ± 1,65 a
1% de lignina <i>kraft</i>	8,43 ± 1,65 a	8,36 ± 1,64 a	80,49 ± 0,30 a	0,54 ± 0,03 b	18,97 ± 0,27 a
2% de lignina <i>kraft</i>	8,69 ± 2,06 a	8,63 ± 2,06 a	79,81 ± 1,26 a	0,58 ± 0,03 ab	19,61 ± 1,26 a
3% de lignina <i>kraft</i>	9,90 ± 0,37 a	9,83 ± 0,37 a	80,30 ± 0,12 a	0,61 ± 0,01 a	19,09 ± 0,11 a

FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Ubu=Umidade base úmida, Ubs= Umidade base seca, MV=Materiais Voláteis, CZ= Cinzas, CF= Carbono Fixo

Podem-se observar diferença significativa no teor de cinzas (CZ) que aumentou de acordo com a porcentagem de lignina adicionada devido ao maior teor de cinzas da lignina *kraft*.

Na análise química imediata dos briquetes de pinus com adição de lignina *kraft*, pode-se observar a mesma tendência observada nos briquetes de paricá, o aumento do teor de cinzas (CZ) relacionado com a porcentagem de lignina adicionada (TABELA 18).

TABELA 18 – ANÁLISE QUÍMICA IMEDIATA DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA *KRAFT*.

Tratamento/pinus	Ubu (%)	Ubs (%)	MV (%)	CZ (%)	CF (%)
Testemunha	8,66 ± 0,07 a	9,49 ± 0,08 a	81,26 ± 1,08 a	0,20 ± 0,01 b	18,54 ± 1,07 a
1% de lignina <i>kraft</i>	8,57 ± 0,03 a	9,57 ± 0,04 a	80,21 ± 0,72 a	0,25 ± 0,03 ab	19,53 ± 0,74 a
2% de lignina <i>kraft</i>	8,24 ± 0,13 a	8,98 ± 0,15 a	79,57 ± 1,24 a	0,29 ± 0,05 a	20,13 ± 1,29 a
3% de lignina <i>kraft</i>	8,24 ± 0,03 a	8,98 ± 0,03 a	80,07 ± 1,49 a	0,32 ± 0,03 a	19,61 ± 1,52 a

FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Ubu=Umidade base úmida, Ubs= Umidade base seca, MV=Materiais Voláteis, CZ= Cinzas, CF= Carbono Fixo.

5.3.3 Análises de poder calorífico

Neste estudo foi analisado o PCS e PCI dos briquetes de paricá e os resultados podem ser observados na TABELA 19.

TABELA 19 - PODER CALORÍFICO SUPERIOR E INFERIOR DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT.

Tratamento/paricá	PCS (cal g⁻¹)	PCI (cal g⁻¹)
Testemunha	4497 ± 56,57 a	4082 ± 56,57 a
1% de lignina <i>kraft</i>	4554 ± 23,33 a	4132 ± 23,33 a
2% de lignina <i>kraft</i>	4602 ± 2,83 a	4178 ± 2,83 a
3% de lignina <i>kraft</i>	4582 ± 39,60 a	4166 ± 39,60 a

FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: PCS = Poder calorífico superior; PCI= Poder calorífico inferior.

Para o poder calorífico não houve diferença significativa entre os tratamentos, sendo os valores próximos ao que foi constatado na TABELA 8 para a biomassa de paricá.

Assim como para os briquetes de paricá o poder calorífico superior e inferior não obtiveram diferença estatística entre os diferentes tratamentos (TABELA 20).

TABELA 20 - PODER CALORÍFICO SUPERIOR E INFERIOR DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT.

Tratamento/pinus	PCS (cal g⁻¹)	PCI (cal g⁻¹)
Testemunha	4727 ± 73,54 a	4295 ± 73,54 a
1% de lignina <i>kraft</i>	4684 ± 13,44 a	4259 ± 13,44 a
2% de lignina <i>kraft</i>	4703 ± 44,55 a	4279 ± 44,55 a
3% de lignina <i>kraft</i>	4711 ± 49,50 a	4282 ± 49,50 a

FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: PCS = Poder calorífico superior; PCI= Poder calorífico inferior.

NOTA: Média seguidas de mesma letra, na coluna, não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

5.3.4 Análises mecânicas

As propriedades mecânicas dos briquetes corroboram para determinar a qualidade dos mesmos. A lignina tem papel estrutural na composição da madeira e é muito utilizada como aglutinante devido as suas propriedades adesivas. Os resultados das análises mecânicas são demonstrados na TABELA 21, na qual destaca-se o aumento significativo do módulo de ruptura dos briquetes de paricá com 3% de adição

de lignina. A densidade aparente (DA) e o durabilidade mecânica são parâmetros influenciados principalmente pela temperatura e pressão de briquetagem, por isso não se diferenciam dos briquetes fabricados no testes preliminares com os mesmos parâmetros (160°C e 11,03 MPa).

TABELA 21 - PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICAS DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT.

Tratamento/paricá	MR (MPa)	DM (%)	DA (g cm ⁻³)
Testemunha	10,21 ± 2,5 b	98,39 ± 1,48 a	1,01 ± 0,04 a
1% de lignina <i>kraft</i>	19,97 ± 3,09 b	99,31 ± 0,28 a	1,04 ± 0,03 a
2% de lignina <i>kraft</i>	20,00 ± 5,49 b	99,19 ± 0,52 a	1,03 ± 0,05 a
3% de lignina <i>kraft</i>	34,09 ± 7,40 a	99,62 ± 0,10 a	1,04 ± 0,06 a

FONTES: O autor (2018).

LEGENDA: MR= Módulo de ruptura; DM = Durabilidade mecânica; DA =Densidade aparente.

NOTA: Média seguidas de mesma letra, na coluna, não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

Na TABELA 21 observa-se os resultados das propriedades mecânicas dos briquetes de pinus com diferentes percentagens de lignina *kraft*

TABELA 22 - PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICAS DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT.

Tratamento/pinus	MR (MPa)	DM (%)	DA (g cm ⁻³)
Testemunha	12,88 ± 1,02 b	98,54 ± 0,68 a	1,04 ± 0,03 a
1% de lignina <i>kraft</i>	16,88 ± 2,47 ab	96,06 ± 3,95 a	1,02 ± 0,04 a
2% de lignina <i>kraft</i>	16,42 ± 4,18 ab	98,97 ± 0,24 a	1,02 ± 0,04 a
3% de lignina <i>kraft</i>	21,63 ± 2,36 a	98,85 ± 0,21 a	1,03 ± 0,03 a

FONTES: O autor (2018).

LEGENDA: MR= Módulo de ruptura; DM = Durabilidade mecânica; DA =Densidade aparente.

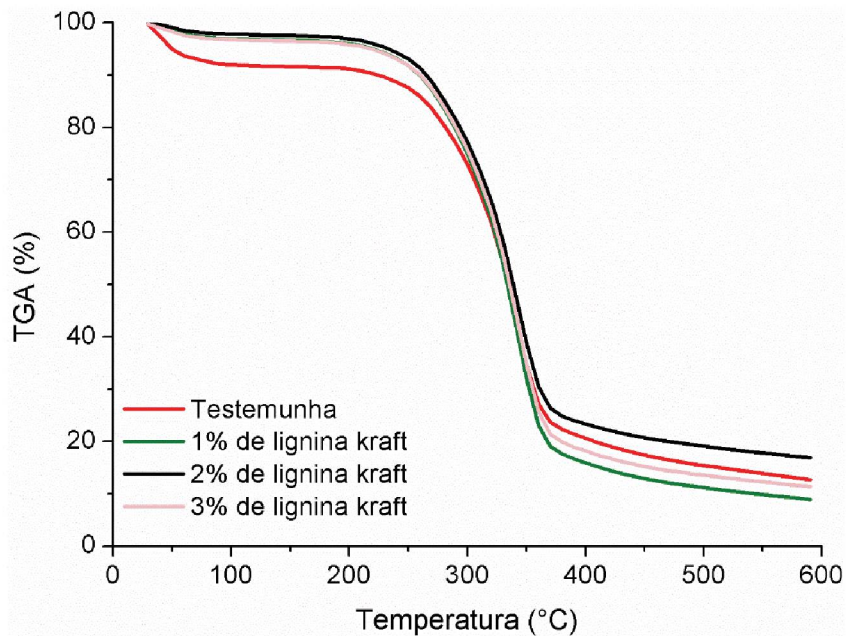
NOTA: Média seguidas de mesma letra, na coluna, não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

Assim como para os briquetes de paricá a adição de lignina *kraft* não influenciou estatisticamente a densidade aparente e a durabilidade mecânica dos briquetes. No entanto é possível verificar a influência do aglutinante no módulo de ruptura; o qual aumentou a resistência a ruptura dos briquetes com adição de lignina em comparação aos briquetes testemunha.

5.3.5 Análises termogravimétricas

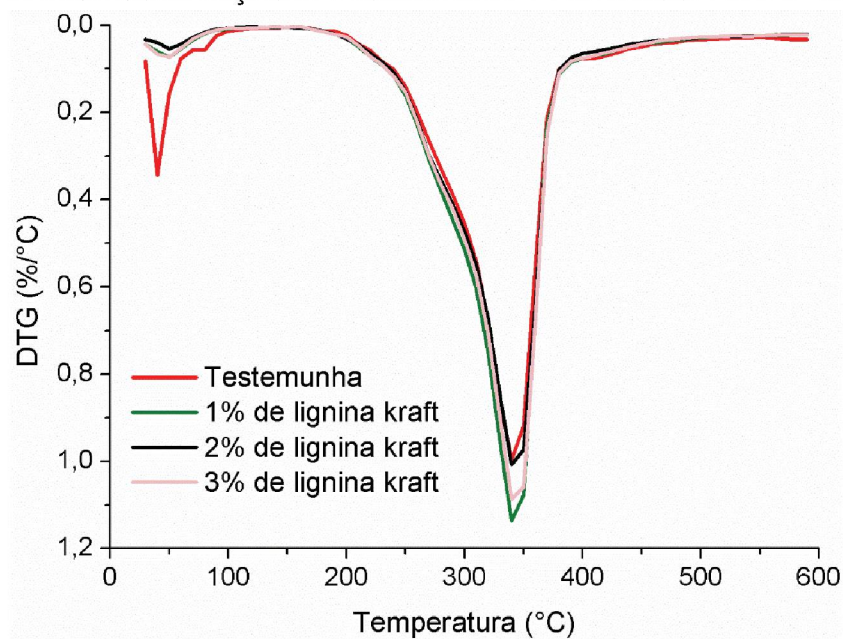
As curvas termogravimétricas em atmosfera de nitrogênio demonstraram a perda de massa dos briquetes de paricá nas FIGURAS 22 e 23.

FIGURA 22 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO.



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 23 - DERIVADAS DAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO.



FONTE: O autor (2018).

Através das curvas derivadas pode -se observar que o pico principal da perda de massa é de 344 °C aproximadamente para todos os tratamentos. Portanto, verifica-se o uso do aditivo não influenciou drasticamente o comportamento térmico dos briquetes.

As curvas são semelhantes para todos os tratamentos, onde as faixas de temperatura de maior perda de massa está entre 200 e 350 °C (TABELA 23). Pode-se observar uma ligeira diferença entre a TGA do briquete testemunha dos demais tratamentos na fase inicial da degradação, equivalente a perda de água.

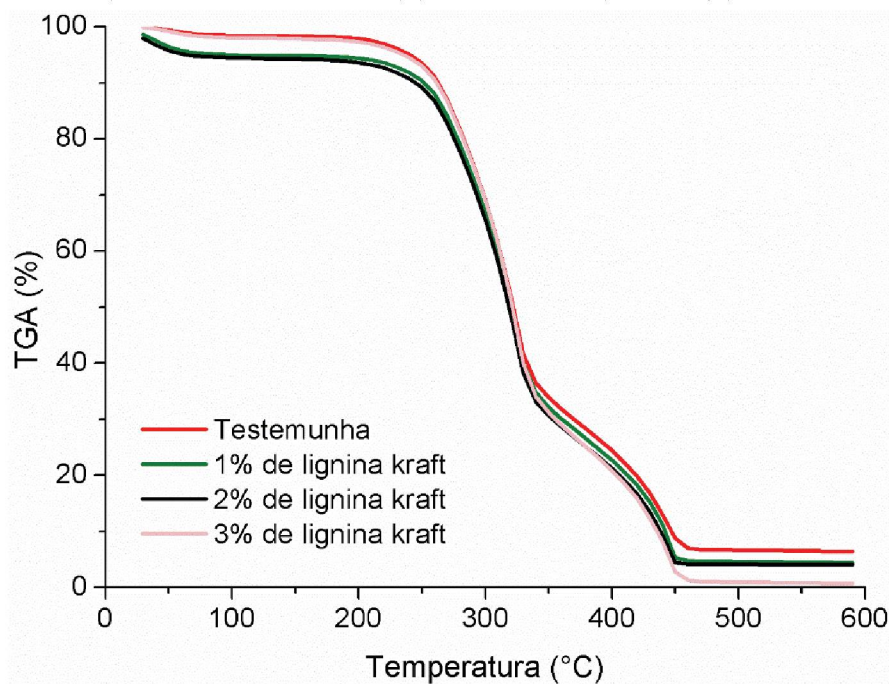
TABELA 23 - PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA *KRAFT* EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO SEPARADOS POR FAIXAS DE TEMPERATURA.

Tratamento/paricá	Faixas de temperatura (°C)			Massa residual (%)
	50-200	200-350	350-500	
Testemunha	3,71	56,39	19,37	20,53
1% de lignina <i>kraft</i>	2,52	63,97	20,91	12,60
2% de lignina <i>kraft</i>	2,16	58,06	19,82	19,96
3% de lignina <i>kraft</i>	2,45	61,12	21,19	15,24

FONTE: O autor (2018).

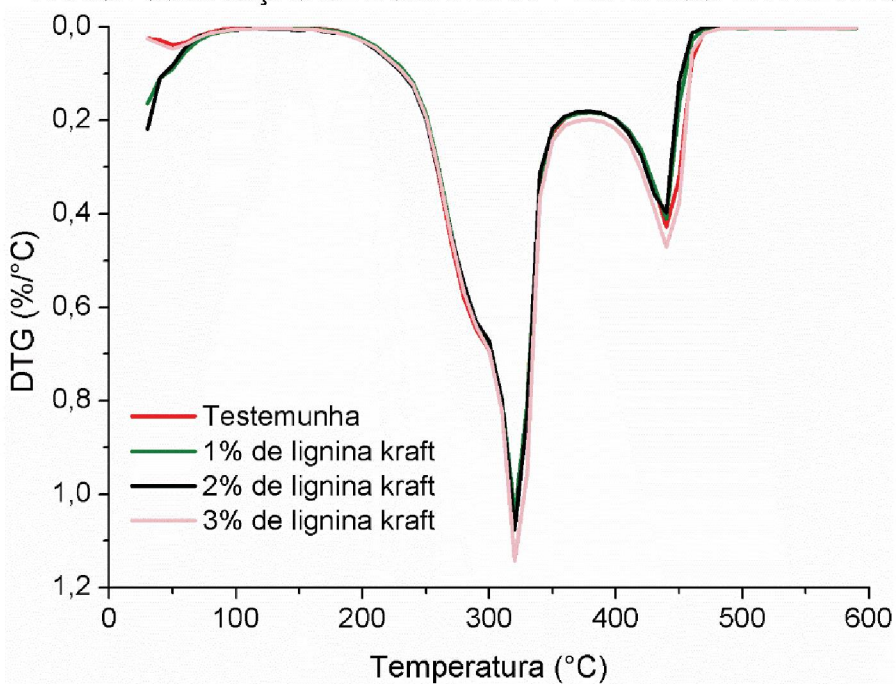
As curvas termogravimétricas dos briquetes de paricá com adição de lignina *kraft* em atmosfera de ar sintético são mostradas na FIGURA 25. Observando-se juntamente com a FIGURA 26 na degradação térmica em atmosfera de ar sintético duas etapas principais de perda de massa são evidentes e de acordo com a TABELA 24 estas perdas ocorrem principalmente nas temperaturas entre 250 °C até 350 °C, sendo o pico próximo para todos os tratamentos na temperatura de 322 °C e na faixa de temperatura de 350 a 450 °C com pico em 441 °C. Os tratamentos testemunha e com adição de 3% de lignina obtiveram curvas de degradação diferentes dos demais tratamentos na faixa de perda de massa referente a perda de água. Para as demais faixas de degradação térmica o comportamento foi similar para todos os tratamentos.

FIGURA 24 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO.



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 25 - DERIVADAS DAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO.



FONTE: O AUTOR (2018).

TABELA 24 - PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA DOS BRIQUETES DE PARICÁ COM ADIÇÃO DE LIGNINA *KRAFT* EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO SEPARADOS POR FAIXAS DE TEMPERATURA.

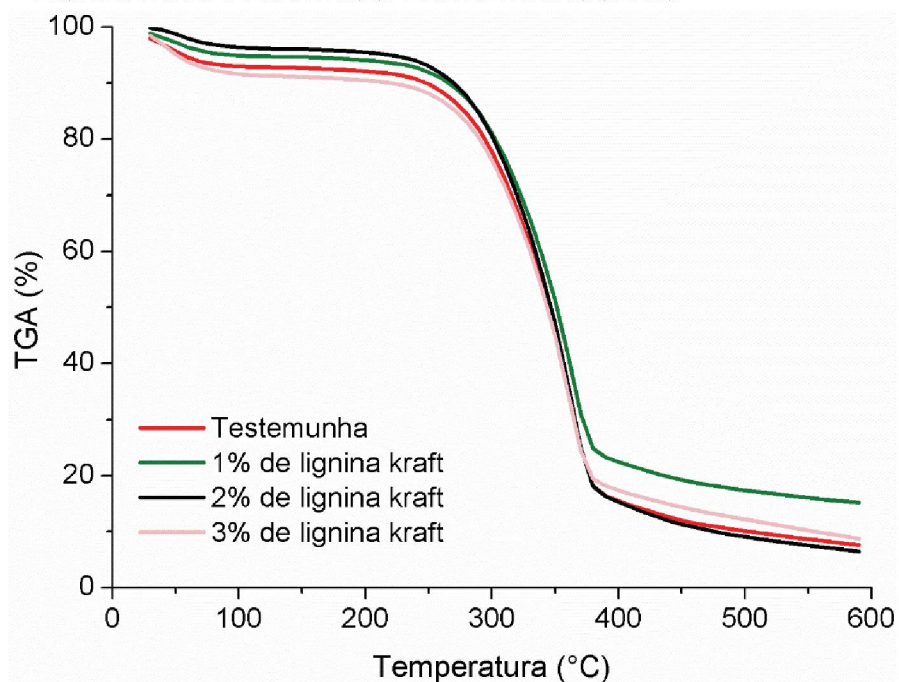
Tratamento/paricá	Faixas de temperatura (°C)			Massa residual (%)
	50-200	200-350	350-500	
Testemunha	1,48	63,96	27,27	7,29
1% de lignina <i>kraft</i>	2,07	62,23	27,57	8,13
2% de lignina <i>kraft</i>	2,15	62,97	26,52	8,36
3% de lignina <i>kraft</i>	1,86	66,11	30,27	1,76

FONTE: O autor (2018).

A degradação térmica das biomassas tem comportamentos diferentes dependendo da atmosfera de degradação, a massa residual do processo de combustão é menor do que a encontrada para o processo de pirólise uma vez que os produtos formados durante estes processos são diferentes. Nas Tabelas 23 e 24 é possível observar menor massa residual para os briquetes de pinus em atmosfera de ar sintético.

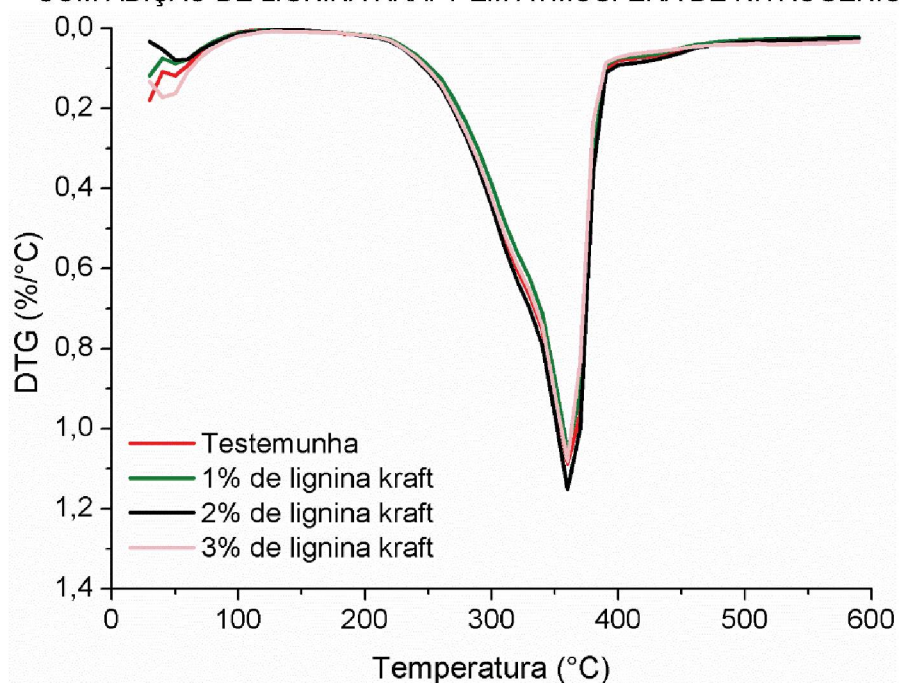
As curvas termogravimétricas dos briquetes de pinus com adição de lignina *kraft* em atmosfera de nitrogênio são mostradas na FIGURA 27. Na FIGURA 28 as derivadas das curvas de perda de massa têm comportamento semelhante com pico de perda de massa na temperatura de 362°C aproximadamente. Como era esperado, para atmosfera de nitrogênio, somente este pico de degradação é mais evidente. Na TABELA 25 observa-se que a faixa de temperatura onde ocorrem as maiores perdas de massa estão entre 200°C e 350°C.

FIGURA 26 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 27 - DERIVADAS DAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO



FONTE: O autor (2018).

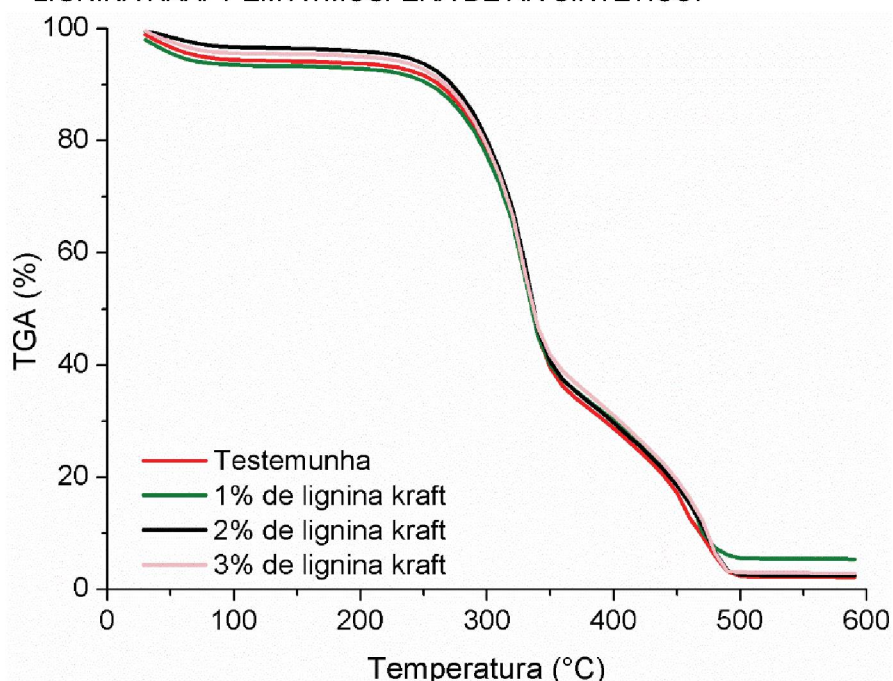
TABELA 25 - PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA *KRAFT* EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO SEPARADAS POR FAIXAS DE TEMPERATURA.

Tratamento/pinus	Faixas de temperatura (°C)			Massa residual (%)
	50-200	200-350	350-500	
Testemunha	3,52	46,37	35,72	14,39
1% de lignina <i>kraft</i>	3,19	42,87	33,82	20,12
2% de lignina <i>kraft</i>	3,30	48,50	37,93	10,27
3% de lignina <i>kraft</i>	4,61	45,70	32,65	17,04

FONTE: O autor (2018).

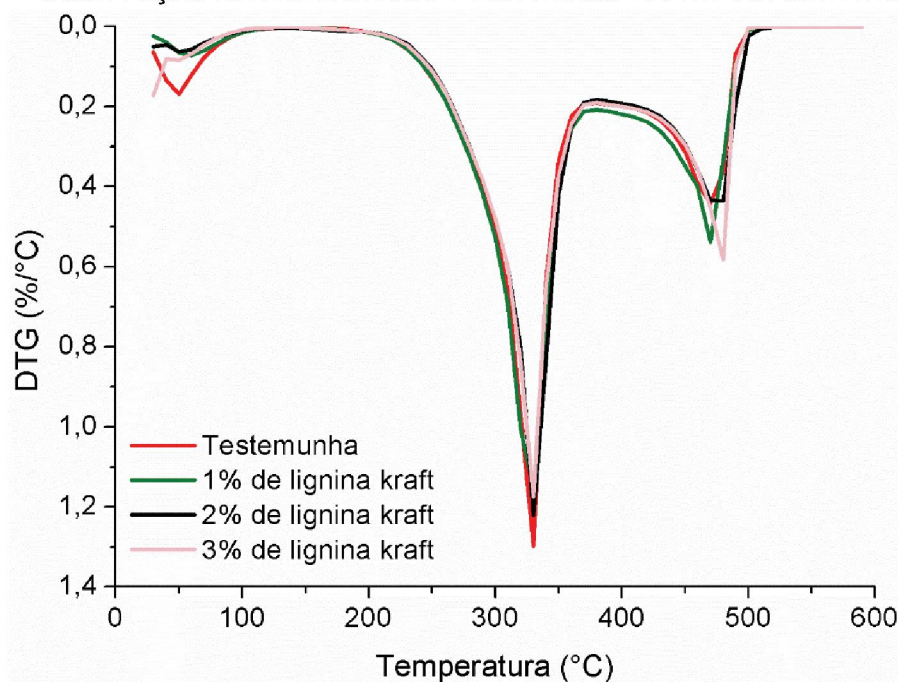
Nas curvas termograviméticas dos briquetes de pinus em atmosfera de ar sintético (FIGURA 29) e suas derivadas (FIGURA 30) observa-se comportamento similar na perda de massa. Observa-se que nas DTGs dos tratamentos de pinus existe uma ligeira tendência do segundo pico de degradação se deslocar para maiores temperaturas, com aumento da adição de lignina com diferença de 20°C entre o tratamento testemunha e os briquetes de pinus com adição de 3% de lignina. Este fato pode sugerir a maior estabilidade do combustível com maior adição de lignina.

FIGURA 28 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA *KRAFT* EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO.



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 29 – DERIVADAS DAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO.



FONTE: O autor (2018).

TABELA 26 observa-se que a faixa de temperatura onde ocorrem as maiores perdas de massa estão entre 200°C e 350°C. Em comparação com a massa residual da perda de massa de paricá com as mesmas condições atmosféricas o pinus possui menor massa residual em todos os tratamentos.

TABELA 26 - PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA DOS BRIQUETES DE PINUS COM ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO SEPARADAS POR FAIXAS DE TEMPERATURA.

Tratamento/pinus	Faixas de temperatura (°C)			Massa residual (%)
	50-200	200-350	350-500	
Testemunha	2,96	54,27	37,18	5,59
1% de lignina kraft	2,77	52,80	34,51	9,92
2% de lignina kraft	2,59	55,33	38,02	4,06
3% de lignina kraft	2,68	53,19	38,82	5,31

FONTE: O autor (2018).

5.3.6 Comparação com a norma *Enplus*

Os resultados encontrados para os briquetes de paricá e pinus foram comparados aos parâmetros de qualidade da norma *Enplus* e são apresentados na TABELA 27.

TABELA 27 – TABELA COMPARATIVA DOS RESULTADOS COM A CERTIFICAÇÃO *ENPLUS*

Propriedade	Unidade	<i>ENplus A1</i>	<i>ENplus A2</i>	Pinus	Paricá
Umidade	%	≤12	≤15	Conforme	Conforme
Cinzas	%	≤ 1,0	≤ 1,5	Conforme	Conforme
Poder calorífico inferior	cal g ⁻¹	≥ 3700	≥ 3655	Conforme	Conforme
Densidade aparente	g cm ⁻³	≥ 1,0	≥ 0,9	Conforme	Conforme
Nitrogênio	%	≤ 0,3	≤ 0,5	Não conforme	Não conforme
Enxofre	%	≤ 0,04		Conforme	Conforme

FONTE: O autor (2018).

Quando comparados os briquetes de todos os tratamentos com a certificação de qualidade *Enplus* somente o teor de nitrogênio não está conforme devido a composição química das matérias-primas visto anteriormente no item 5.2.1.

6 CONCLUSÃO

As matérias-primas estudadas tem potencial energético e condições para serem utilizadas como matéria-prima de combustíveis adensados, uma vez que possuem características físicas, químicas e energéticas adequadas.

Os parâmetros de briquetagem estudados no teste preliminares, a temperatura e a pressão, corresponderam positivamente para a qualidade final dos briquetes estudados com diferentes adições de lignina *kraft*.

A adição de lignina *Kraft*, como reforço mecânico para os briquetes, foi melhorou para os briquetes de paricá e de pinus. O módulo de ruptura aumentou com a adição de lignina *kraft*, sem alteração no comportamento térmico dos briquetes.

O teor de nitrogênio encontrado nos briquetes ficou superior ao especificado pela certificação de qualidade *Enplus*.

Recomenda-se a repetição da análise química elementar, testar maiores proporções de lignina Kraft na composição dos briquetes, investigar a emissão os gases poluentes durante a queima dos briquetes com lignina *Kraft* e desenvolver estudo equivalente para pellets que também é um combustível adensado.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, A. V.; SHIMIZU, J. Y.; SOUSA, V. A. Seleção genética de progênes de *Pinus greggii* para formação de pomares de sementes. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 30, n. 62, p. 107-118, 2010.

ABIMCI - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE. **Compensados de paricá: Conceito e características de uma nova alternativa**. Curitiba, 2015. 8 p. Disponível em: <<http://www.abimci.com.br/wpcontent/uploads/2015/12/parica-para-site.pdf>>. Acesso em: 21 de novembro 2018.

ABRAF – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. **Anuário Estatístico 2013, ano base 2012**. Disponível em: <http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABRAF13/ABRAF13-BR.pdf>. Acesso em: 20 de outubro de 2018.

AMATA. **Revisão sobre o paricá: Schizolobium amazonicum Huber ex Ducke**. Disponível em: www.amatabrasil.com.br/download-arquivo?id=1028 Acesso em: 20 de setembro de 2018.

AZEVEDO J.L.D., 2015. A economia circular aplicada no brasil: uma análise a partir dos instrumentos legais existentes para a logística reversa, **XI Congresso Nacional de Excelência em Gestão**, RIO DE JANEIRO, 2015.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco energético nacional 2017: ano base 2016**. Rio de Janeiro, 2017. 288 p.

DELUCIS R. A.; SANTOS P.S.B.; BELTRAME R.; GATTO D.A Chemical and fuel properties of forestry wastes from pine plantations. **Revista Árvore**, Viçosa, v.41, n. 5, 2018.

Ferreira E.B.; Cavalcanti P.P.; Nogueira D.A. (2018). **ExpDes.pt: Pacote Experimental Designs (Portuguese). R package version 1.2.0**. Disponível em: <https://CRAN.R-project.org/package=ExpDes.pt> Acesso em 02 de fevereiro de 2018.

FILIPPETTO, D. **Briquetagem de resíduos agrícolas vegetais : viabilidade técnico-econômica e potencial de mercado**. 61 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

FOELKEL, C.E.B. **Qualidade da madeira**. Viçosa, 1977. Apostila digitada.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Statistics division**. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/download/R/RL/E>>. Acesso em: 17 de outubro 2018.

FURTADO, T.S.; VALIN, M.; BRAND, M.A.; BELLOTE, A.F.J. Variáveis do processo de briquetagem e qualidade de briquetes de biomassa florestal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 30, n. 62, p. 101-106, 2010.

GARCIA, D.P; CARASCHI, J.C.; VENTORIM, G. O setor de pellets de madeira no Brasil. **Ciência da Madeira**, Pelotas v.8 n.1, p.21-28, 2017.

GONÇALVES, J. E.; SARTORI, M. M. P.; LEÃO, A. L. Energia de briquetes produzidos com rejeitos sólidos urbanos e madeira de *Eucalyptus grandis*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 13, n. 5, p. 657-661, 2009

GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, C.M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da Nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

GOUVÊA A. F. G. **Produção de briquete a partir da adição da lignina kraft com 2012 resíduos da indústria moveleira** 101f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

HOFFMANN R.G. **Caracterização dendrométrica e avaliação do rendimento em laminação de madeira em plantios de paricá (*Schizolobium amazonicum* Huberex. Ducke) na região de Paragominas, PA.** 97f Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, 2009.

IBÁ - INSTITUTO BRASILEIRO DE ÁRVORES 2017. **Relatório anual 2017**. Disponível em: https://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf. Acesso em 5 de setembro de 2018.

KAMM, B.; GRUBER, P. R.; KAMM, M. Biorefineries-industrial processes and products: status quo and future directions. **Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co. Kga**, Alemanha, 2010.

KLOCK, U; ANDRADE, A.S. **Química da madeira. 4 ed.** Curitiba, 2013. Apostila digitada.

KLOCK, U.; MUÑIS, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira. 3. ed. rev.** Curitiba, 2005. Apostila digitada.

KRUUS, K.; HAKALA, T. The making of bioeconomy transformation. **Vtt Technical Research Centre Of Finland Ltd.** Finlândia, 2017.

KORURA R. K. **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da Lignina proveniente da biomassa lignocelulósica.** 50f. Trabalho de Graduação (Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2015.

LIU W-J.; JIANG H.; YU H-Q.; Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions. **Royal Society of Chemistry**, v.17, p 4888-4907, 2015.

LOURENÇON T.V.; HANSEL F. A.; SILVA T.A.; RAMOS L. R.; MUÑIS, G. I. B, MAGALHÃES W. L. E. Hardwood and softwood *kraft* lignins fractionation by simple

sequential acid precipitation. **Separation and Purification Technology**, v.154, p. 82–88, 2015.

MACHADO J.F. **Produção de painel compensado para uso exterior com madeira de paricá e embaúba**. 78f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Irati, 2016.

MARQUES L. C. T.; YARED J. A. G.; SIVIERO M. A. A evolução do conhecimento sobre o paricá para reflorestamento no estado do Pará. Belém, EMBRAPA, 2006. 5p. (Comunicado Técnico, 158).

MELO, R.R. **Avaliação de variáveis tecnológicas na produção de painéis LVL confeccionados com paricá (*Schizolobium amazonicum* Huber ex Ducke)**. 164f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

MONTEIRO T. C.; LIMA J. T.; SILVA J.R.M.; TRUGILHO P.F.; BARAÚNA E. E. P. Energy Balance in Sawing *Eucalyptus grandis* Logs. **BioResources**, v.12, n. 3, p. 5790-5900, 2017.

NANOU P.; HUIJGEN W. J. J.; CARBO M. C.; KIEL J. H. A. The role of lignin in the densification of torrefied wood in relation to the final product properties. **Biomass & Energy**, v. 1, n. 15, 2017.

NUREK T.;GENDEK A.; ROMAN K. Forest residues as a renewable source of energy: elemental composition and physical properties. **Bioresources**, v.14, n.1, p6-20, 2019.

ÖHMAN, F. **Precipitation and separation of lignin from kraft black liquor**. Tese (PhD-thesis) - Chalmers Technical University, Gothenburg, Sweden, 2006.

PEREIRA B. L. C. **Propriedades de pellets: biomassas, aditivos e tratamento térmico**. 64f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

PROTÁSIO, T.P.; ALVES, I.C.N.; TRUGILHO, P.F.; SILVA, V.O.; BALIZA, A.E.R. Compactação de biomassa vegetal visando à produção de biocombustíveis sólidos. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 68, p. 273-283, 2011.

PROTÁSIO T. P.; TRUGILHO P. F.; SIQUEIRA H. F.; ALVES I. C. N.; ANDRADE C. R.; GUIMARÃES JÚNIOR J. B. Caracterização energética de pellets in natura e torreficados produzidos com madeira residual de pinus. **Brazilian Journal of Forestry Research**, v. 35, n. 84, p. 435-442, 2015.

QUIRINO, W. F.; BRITO, J. O. Características e índice de combustão de briquetes de carvão vegetal. Brasília,DF: IBAMA, Laboratório de Produtos Florestais, 1991. 16 p. (IBAMA-LPF.Série técnica, n. 13)

QUIRINO, W.F.; PINHA, I.V.O.; MOREIRA, A.C.O.M.; SOUZA, F. & TOMAZELLO FILHO, M. Densitometria de raios X na análise da qualidade de briquetes de resíduos de madeira. **Scientia Forestalis**, v. 40, n. 96, p. 525-536, 2012.

RAGAUSKAS A.J.; BECKHAM G.T.; BIDDY M.J.; R. CHANDRA R.; CHEN F.; DAVIS M.F.; DAVISON B.H.; DIXON R.A.; GILNA P.; Keller M.; LANGAN P.; NASKAR A.K.; SADDLER J.N.; TSCHAPLINSKI T.J.; TUSKAN G.; WYMAN C.E. Lignin valorization: improving lignina processing in the biorefinery, **Science**, v.344, n. 6427, 2014.

SANNIGRAHI P.; PU Y.; RAGAUSKAS A. Cellulosic biorefineries—unleashing lignin opportunities. **Environmental Sustainability**,V. 2, P. 383–393, 2010.

SBS- SOCIEDADE BRASILEIRA DE SILVICULTURA. **O setor florestal brasileiro: fatos e números 2008 ano base 2007**. Disponível em: <http://www.sbs.org.br/FatoseNumerosdoBrasilFlorestal.pdf> . Acesso em 27 de setembro de 2018.

SCHORR A.; DIOUF P. N.; STEVANOVIC T. Evaluation of industrial lignins for biocomposites production. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 65–73, 2014.

SERVIÇO NACIONAL DE INFORMAÇÕES FLORESTAIS. **Boletim SNIF 2017 Ed 1**. Disponível em: <http://www.florestal.gov.br/documentos/publicacoes/3230-boletim-snif-2017-ed1-final/file>. Acesso em 28 de outubro de 2018.

SILVEIRA, M. S. **Aproveitamento das cascas de coco verde para produção de briquetes em Salvador (BA)** .163 p. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo). Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Salvador, 2008.

VIDAURRE, G.B.; VITAL, B.R.V.; ZANETI, L.; COLLI, A.; NAUMANN, R. Paricá uma espécie promissora. **Revista da Madeira**, Curitiba, n. 97, 2006.

VIDAURRE, G.B.; CARNEIRO A.C.O.; VITAL, B.R.V.; SANTOS R. C.; VALLE M. L. A. Propriedades energéticas da madeira e do carvão de paricá (*Schizolobium amazonicum*). **Rev. Árvore**, vol.36, n.2, pp.365-371, 2012.