

ADRIANA DE FÁTIMA GOMES GOUVÊA

**PRODUÇÃO DE BRIQUETE A PARTIR DA ADIÇÃO DA LIGNINA KRAFT COM
RESÍDUO DA INDÚSTRIA MOVELEIRA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS-BRASIL
2012

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

G719p
2012

Gouvêa, Adriana de Fátima Gomes, 1976-
Produção de briquete a partir da adição da lignina Kraft com
resíduos da indústria moveleira / Adriana de Fátima Gomes
Gouvêa. – Viçosa, MG, 2012.
viii, 101f. : il. ; (algumas color.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Briquetes. 2. Lignina. 3. Resíduos industriais. 4. Recursos
energéticos. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento
de Engenharia Florestal. Programa de Pós-Graduação em
Ciência Florestal. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.98672

ADRIANA DE FÁTIMA GOMES GOUVÊA

**PRODUÇÃO DE BRIQUETE A PARTIR DA ADIÇÃO DA LIGNINA KRAFT
COM RESÍDUO DA INDÚSTRIA MOVELEIRA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 15 de outubro de 2012.

Paulo Fernando Trugilho

Carla Priscila Távora Cabral

Angélica de Cássia O. Carneiro
(Coorientadora)

José de Castro Silva
(Coorientador)

Ana Márcia M. L. Carvalho
(Orientadora)

Dedico

à minha mãe Maria do Carmo Ladeira Gomes,

à minha avô Tereza (in memorian),

ao meu avô Josino (in memorian).

Ofereço

ao meu esposo Reginaldo,

ao meu filho Samuel.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me conduzir com muita paciência e permitir a realização desta conquista.

Agradeço aos meus pais (Jorge e Carminha), irmãos (Cristiane, Claudinha, e Douglas) e meu sobrinho e afilhado Davi, pela torcida.

Ao Departamento de Engenharia Florestal da UFV, pela oportunidade. À CAPES, pela concessão da bolsa.

Ao Prof. Claudio Mudado, pela oportunidade.

A minha orientadora, Profa. Ana Márcia Macedo Carvalho pela colaboração durante todo o desenvolvimento do trabalho e pela disposição de sempre ajudar, mesmo quando tudo parecia impossível. Meu muito obrigada!

As minhas estagiárias, Fabiana e Lumena, pela disposição de sempre ajudar e contribuir para a realização deste trabalho.

A minha coorientadora, Profa. Angélica de Cássia, pelas “dicas”, sugestões e colaborações de sempre.

Ao Prof. Paulo Fernando Trugilho, pela realização de grande parte das análises laboratoriais e por despender seu valioso tempo na realização das minhas análises estatística.

A Profa. Andréia Magaton, pelas valiosas sugestões.

Ao Prof. José de Castro Silva, pela co-orientação e sugestões para melhoria do trabalho.

Aos funcionários e professores do Laboratório de Celulose e Papel, Laboratório de Propriedades da Madeira e Laboratório de Painéis e Energia do Departamento de Engenharia Florestal-UFV, em especial ao Oswaldo.

Ao meu esposo Reginaldo, pela paciência durante essa jornada

Ao meu filho Samuel, que nasceu junto com este sonho, me dando forças para prosseguir e à minha filhinha que está chegando...Presente de Deus!

A todos os amigos que torceram por mim, em especial, Marcos, Carla e Kida.

A todas as pessoas que cuidaram muito bem do meu filho enquanto eu me dedicava ao doutorado: Carminha (minha mãe), Selma, Almerinda, Francieli, Valdireli e D. Lurdinha e família.

Aos professores e alunos da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, pela colaboração em compreender as minhas ausências quando necessário. Meus sinceros agradecimentos!

CONTEÚDO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1. Resíduos sólidos	2
2.2. Resíduos sólidos industriais de base florestal	2
2.2.1. Resíduos da indústria moveleira	3
2.2.2. Resíduos da indústria de celulose	5
2.2.2.1. Licor negro Kraft	7
2.3. Separação e obtenção da lignina kraft	9
2.3.1. Extração da lignina kraft	9
2.3.2. Caracterização da lignina kraft	11
2.3.3. Uso da lignina kraft	12
2.4. Produção de briquetes	14
3. Referências Bibliográficas	15
CAPÍTULO 1	19
RENDIMENTO E QUALIDADE DA LIGNINA EXTRAÍDA DO LICOR NEGRO KRAFT DE EUCALIPTO	19
1. Introdução	20
2. Material e Métodos	21
2.1. Propriedades da madeira	21
2.2. Cozimento kraft	22
2.2.1. Obtenção do licor negro Kraft	22
2.2.2. Caracterização do licor negro	22
2.3. Extração da lignina do licor negro kraft	23
2.4. Caracterização da lignina kraft	25
2.4.1. Caracterização química da lignina kraft	25
2.4.2. Cromatografia de permeação em gel	25
2.5. Delineamento experimental	26
3. Resultados e Discussão	26
3.1. Caracterização físico-química da madeira de eucalipto utilizada para produção do licor kraft	26
3.2. Caracterização da polpação e análise do licor negro kraft	27
3.3. Extração da lignina do licor negro kraft	29
3.3.1. Avaliação de diferentes ácidos minerais em diferentes concentrações para a precipitação da lignina	29
3.3.2. Avaliação do rendimento em extração e do teor de enxofre na lignina kraft obtida do licor negro kraft a 15% de ST sob as várias condições	30
3.4. Caracterização da lignina kraft obtida pelo método de carbonatação seguida de acidificação no pH 2 para produção dos briquetes	31
3.4.1. Constituição química	31
3.4.2. Massas molares por cromatografia de permeação em gel (GPC)	32
4. Conclusões	33
5. Referências Bibliográficas	33
CAPÍTULO 2	36
QUALIDADE DA LIGNINA KRAFT E RESÍDUOS DA INDÚSTRIA MOVELEIRA PARA GERAÇÃO DE ENERGIA	36
1. Introdução	37

2. Material e Métodos	37
2.1. Material	37
2.2. Métodos.....	38
2.2.1. Propriedades química e física dos resíduos.....	38
2.2.2. Análise termogravimétrica dos resíduos (TGA)	38
2.2.3. Classificação dos resíduos.....	39
2.2.4. Pirólise/cromatografia por CG/MS	39
2.2.5. Delineamento experimental	40
3. Resultados e Discussão	40
3.1. Propriedades físicas e químicas dos resíduos	40
3.2. Análise termogravimétrica dos resíduos (TGA)	42
3.3. Análise de periculosidade dos materiais	43
3.4 Cromatografia por CG/MS.....	45
4. Conclusões	47
5. Referências Bibliográficas	47
CAPÍTULO 3	49
ADIÇÃO DA LIGNINA EXTRAÍDA DO LICOR NEGRO KRAFT PARA PRODUÇÃO DE BRIQUETES	49
1. Introdução	50
2. Material e Métodos	51
2.1. Material	51
2.2. Métodos.....	51
2.2.1. Preparação do material, medição e umidade de equilíbrio higroscópico das partículas	51
2.3. Produção dos briquetes	51
2.3.1 Propriedades químicas dos briquetes produzidos	52
2.3.2. Propriedades físicas dos briquetes	52
2.3.2.1. Taxa de retorno e absorção de água	52
2.3.2.2. Densidade aparente e densidade energética dos briquetes.....	52
2.3.3. Propriedade mecânica: carga de ruptura	53
2.4. Delineamento experimental	53
3. Resultados e Discussão	54
3.1. Caracterização das partículas	54
3.2. Análise química elementar das partículas	54
3.3. Propriedades dos briquetes.....	58
3.3.1 Análise química imediata e poder calorífico.....	58
3.3.2. Densidade aparente	61
3.3.3. Carga máxima de ruptura - resistência mecânica.....	66
3.3.4. Absorção de água, perda de massa, taxa de retorno em comprimento e taxa de retorno em diâmetro	70
3.3.5. Densidade energética	75
4. Conclusões	79
5. Referências Bibliográficas	79
ANEXO A	82
Piogramas e estrutura molecular dos resíduos por análise no CG-MS.....	82
ANEXO B	88
Resumo das análises de variância (ANOVA)	88
ANEXO C	96
Ajustes de regressão para as correlações significativas	96

RESUMO

GOUVÊA, Adriana de Fátima Gomes, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2012. **Produção de briquete a partir da adição da lignina kraft com resíduo da indústria moveleira.** Orientadora: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho. Coorientadores: Angélica de Cássia O. Carneiro e José de Castro Silva.

Definem-se como resíduos das indústrias de base florestal as sobras que ocorrem no processamento mecânico, físico ou químico na indústria de transformação, que utiliza a madeira como principal matéria prima, e que não são incorporadas ao produto final. A geração de resíduos tem sido significativa no setor florestal acarretando problemas de ordem ambiental e econômica. Sua origem é derivada imediata da transformação de madeira maciça em algum produto florestal como painéis de madeira, polpa celulósica, carvão e móveis. O objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade técnica e ambiental de produzir briquetes a partir de resíduos de biomassa na forma de partículas de maravalha, partículas de painéis e lignina extraída do licor de negro do processo de polpação kraft de eucalipto. A lignina kraft extraída no processo de carbonatação seguida de acidificação até pH2 apresentou menor rendimento (49g/L) que a obtida pelo processo de acidificação no pH2 (52,8 g/L), porém com vantagens em relação ao baixo teor de enxofre (2,12%) quando comparado ao processo de acidificação (5,21%). A lignina obtida neste estudo para produção dos briquetes apresentou baixa resistência térmica, possivelmente em função da drástica modificação estrutural sofrida pelo processo de polpação e extração, porém apresentou boas características energéticas, como elevado poder calorífico (6.000 kcal/kg), baixo teor de materiais inorgânicos (0,49%) e baixa relação S/G (1,60 mmol). Os resíduos compostos por partículas de maravalha, painéis e lignina kraft possuem potencial energético, e foram classificados como Classe II- Não Perigosos. A produção de briquetes a partir desses resíduos com adição de lignina kraft apresentou ganho nas propriedades físicas e mecânicas. A produção de briquetes buscando um poder calorífico superior mais elevado, adicionando proporções de 60% de lignina Kraft foi inviabilizado, em função da redução da qualidade físico-mecânica dos briquetes, independente da temperatura de compactação. Entretanto, a adição da lignina apresentou vantagens em relação a resistência mecânica dos briquetes na temperatura de compactação de 75°C e 90°C com adição de 20% de lignina.

ABSTRACT

GOUVÊA, Adriana de Fátima Gomes, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, October 2012. **Production of the furniture industry waste and black liquor lignin from industry for the production of briquettes.** Advisor: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho. Co-advisers: Angélica de Cássia O. Carneiro and José de Castro Silva.

It is defined as waste from a forest-based industry, the leavings from the mechanical, physical or chemical processing in an industry of transformation that uses wood as the main raw material which are not included in the final product. The generation of waste has been significant in the forest sector causing environmental and economical problems. Its origin is derived from the immediate processing of solid wood into a forest product, such as wood panels, pulp, charcoal and furniture. The objective of this work was to study the technical and environmental feasibility to produce briquettes from industrial biomass – shavings particles, panel particles and lignin extracted from black liquor in the kraft pulping process of eucalyptus. The kraft lignin from carbonation followed by acidification until pH2 showed lower yield (49 g/L) compared to acidification process in pH2 (52,8 g/L), but it showed advantages concerning the low content of sulfur (2,12%) when compared to acidification process (5,21%). The lignin obtained in this study for the production of briquettes presented low thermal resistance, possibly because of the drastic structural alteration undergone in the pulping and extracting processes, but showed excellent energy characteristics, such as high heating power (6000 kcal/kg), low content of inorganic materials (0,49%) and low S/G ratio (1,60). The wastes of the shavings particles, panels and kraft lignin have energy potential and were classified as Class II – not dangerous. The production of briquettes with kraft lignin addition in adequate proportions and temperature showed advantages in the increase of mechanical resistance and durability. The production of briquettes with increased higher heating power in the proportions of 60% of kraft lignin addition was unviable due to the reduction of physical-mechanical quality of the briquettes, independent of temperature. Yet lignin addition presented advantages concerning the mechanical resistance of briquettes in temperatures of 75°C and 90°C with addition of 20% of lignin.

1. INTRODUÇÃO GERAL

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 da transformação da madeira em algum produto florestal, como painéis de madeira, celulose, carvão, móveis etc.

O volume de resíduos gerados no setor florestal tem sido significativo; por exemplo nas fábricas de celulose, geram-se aproximadamente 48 toneladas de resíduos para cada 100 toneladas de celulose produzida. A opção pelo aterro sanitário para disposição final destes resíduos é inviável, em função dos altos custos para sua implantação e manutenção, além da exigência de cuidados especiais no manuseio, tendo em vista os riscos de contaminação ambiental (BELLOTE et al., 2003).

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.

No atual estado de desenvolvimento, as indústrias de base florestal sofrem as pressões ambientais para tornar suas atividades sustentáveis. É imprescindível o desenvolvimento de estudos e pesquisas para otimizar o uso de seus resíduos como subprodutos.

Neste contexto os resíduos de biomassa não podem ser descartados, eles devem entrar novamente no processo produtivo, sendo reutilizados.

Os objetivos desse estudos foram: 1) extração laboratorial de lignina do licor negro kraft de eucalipto para a produção de briquetes; 2) avaliação e caracterização de partículas de maravalha, painéis e lignina kraft como matéria prima para confecção de briquetes para fins energéticos; 3) avaliação do potencial de uso da lignina kraft associada à resíduos madeireiros para produção de briquetes

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Resíduos sólidos

De acordo com a norma ABNT (2004), resíduos sólidos são aqueles resultantes dos resíduos nos estados sólido e semi-sólido, provenientes de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial e agrícola. Incluem-se nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam, para isso, soluções técnica e economicamente inviáveis em face de melhor tecnologia disponível.

Os rejeitos de resíduos sólidos urbanos (RRSU) são misturas complexas de compostos orgânicos, polímeros artificiais, produtos de celulose e materiais inorgânicos (EDUCAR, 2005).

A classificação dos resíduos é baseada, normalmente, na avaliação do seu comportamento em contato com um solvente. Assim, a lixiviação é o procedimento mais utilizado para analisar a potencialidade de transferência de matéria para o meio natural. Os ensaios de lixiviação são utilizados para determinar ou avaliar a estabilidade química dos resíduos, quando em contato com soluções aquosas, permitindo, assim, verificar o grau de imobilização de contaminantes (MATOS, 2011).

A demanda pela utilização de resíduos e de combustíveis renováveis é crescente. Devido à sua origem orgânica, alguns combustíveis são denominados biomassas, embora não sejam constituídos estritamente por componentes naturais, a exemplo de resíduos industriais de papel, resíduos sólidos municipais, resíduos da produção de alimentos, lodos resultantes do tratamento de efluentes municipais e industriais (PRNOBIS, 2006)

2.2. Resíduos sólidos industriais de base florestal

Definem-se, como resíduos das indústrias de base florestal, as sobras que ocorrem no processamento mecânico, físico ou químico, e que não são incorporadas ao produto final. A geração dos resíduos é consequência natural da transformação da madeira.

Os resíduos das indústrias de base florestal geralmente apresentam baixa densidade, elevado teor de umidade e são dispersos geograficamente, encarecendo a coleta e o transporte e dificultando o seu aproveitamento. Apresentam na maioria das

vezes, uma grande diversidade de formas e granulometria variada. Portanto, uma característica bastante comum dos resíduos é a sua heterogeneidade.

Os resíduos também podem estar associados a outros produtos químicos, como por exemplo, com tintas, resinas, vernizes e produtos de conservação. Isso pode conferir a esses resíduos, características de emissões contendo gases altamente tóxicos.

Devido às legislações ambientais cada vez mais severas, vem crescendo o interesse em estudos que visem a minimização e o aproveitamentos dos resíduos da indústria de base florestal. O uso energético dos resíduos sólidos florestais é obtido na maioria dos casos, por meio da queima direta em fornos e caldeiras.

Para que esse crescimento na expansão continue e melhore o uso da biomassa no Brasil, é preciso que, além do avanço tecnológico, sejam desenvolvidos modelos de gestão que garantam a sustentabilidade técnica, econômica e ambiental dessa fonte energética e que os resíduos sejam mais largamente utilizados e valorizados.

A América Latina é a região que mais incrementou a produção de energia com a biomassa, em média 2,28% por ano. O crescimento médio mundial é 0,57% por ano (OLADO, 2004, citado por CORTEZ et al.,2008). Paralelos a esse crescimento, surgem os resíduos que antes eram visto como lixo e hoje são a principal fonte para geração de energia e constituem parte importante na disponibilidade da biomassa em vários países, pela grande quantidade gerada. Essa fonte energética está encontrando mercado, em consequência do desenvolvimento tecnológico e dos baixos custos que representam sua utilização eficiente.

A possível escassez dos combustíveis fósseis tem elevado o interesse no mundo no aprimoramento de tecnologias de produção de combustíveis e energia provenientes a partir da biomassa. Esta é uma grande oportunidade para o aproveitamento dos resíduos. Aliado a este interesse surgiu o conceito de biorrefinaria, que é o aproveitamento de 100% da biomassa para a produção de produtos de alto valor agregado, como químicos, biopolímeros, biocombustíveis etc.

2.2.1. Resíduos da indústria moveleira

Na indústria moveleira nacional predomina o segmento de móveis retilíneos, caracterizados por móveis menos complexos, com faces retas, sem detalhes sofisticados de acabamento e com desenho simples, de linhas retas, que se destinam à população de renda média. A matéria-prima mais utilizada são os painéis de madeira aglomerada e de MDF. O processo de produção é simples, envolvendo poucas etapas, como corte dos painéis, usinagem e embalagem. Os painéis já são obtidos com revestimento de

melamina ou papel finish-foil e, por se tratar de móveis modulares, a montagem é, quase sempre, transferida para a etapa de comercialização (SILVA, 2007).

De acordo com Farage (2009), os resíduos de madeira e derivados provenientes de movelaria podem ser classificados em serragem, cepilho, lenha e pó. A serragem é um resíduo encontrado na maioria das indústrias gerada principalmente pelo processo de usinagem com serras. O cepilho ou maravalha e o pó constituem resíduos encontrados geralmente nas indústrias de móveis, gerados pelo processamento em plainas. A lenha engloba os resíduos maiores como aparas, refilos, casca, roletes entre outros e também pode ser encontrada em todas as indústrias de madeira.

No pólo moveleiro de Ubá, foram identificados resíduos das categorias acima discriminadas, em vários tamanhos, destacando-se o cepilho e a serragem; pó fino (10 a 40 μm), pó grosso (50 a 100 μm), ou seja, material particulado gerado nas unidades corte, desbaste, revestimento, usinagem, lixamento, e recolhido por exaustores e outros equipamentos de controle de emissões atmosféricas; como também aparas de madeira, de compensados, aglomerados e MDF (FARAGE, 2009).

Os resíduos gerados pelas industriais moveleiras são muito heterogêneos, em termos de formas e características físicas, são gerados em diferentes locais dentro da área fabril (BRAND e HASSEGAWA, 2005). As possíveis alternativas para a destinação dos resíduos da indústria moveleira são a compostagem, a produção de energia, como o uso da lenha, carvão vegetal, briquetagem, produção de materiais diversos e a produção de painéis (aglomerados, MDP, MDF, OSB e outros).

As atividades com maior representação na produção de resíduos madeireiros são as serrarias e laminadoras, que se constituem em indústrias de transformação primária da madeira e que produzem em torno de 80% do volume total de resíduos. A serragem de serrarias é heterogênea quanto à composição, pois serrarias trabalham geralmente com tipos diversos de madeira (PEDRAZZI, 2012).

Diferentemente da madeira maciça, os painéis de madeira reconstituída apresentam substâncias químicas que vão desde os adesivos (colas), utilizados no seu processo de formação, a produtos utilizados para dar maior resistência e estética aos móveis. Essas substâncias, em determinadas concentrações, podem apresentar riscos ambientais e sanitários, demandando cuidados especiais no gerenciamento dos seus resíduos (FARAGE, 2009).

Além dos resíduos de madeira, Silva (2005) também relacionaram uma grande diversidade de resíduos gerados em pólos moveleiros, como: solvente sujo; borra de cabine de pintura; latas vazias de produtos químicos (tintas, vernizes etc.); tambor vazio

de produtos químicos (solventes, colas etc.); lâmpadas UV; lixa usada; aparas de metal; tecido; lama de fosfato; borra plástica; estopas; lodo de galvanoplastia; pó de ardósia; tinta em pó; pó de mármore; espuma; borracha; plástico; e papelão.

2.2.2. Resíduos da indústria de celulose

O processo kraft de produção de polpa celulósica é o processo mais utilizado no mundo. No Brasil mais de 80% das empresas utilizam esse processo, devido principalmente à sua versatilidade para processar praticamente qualquer matéria-prima lignocelulósica e as excelentes propriedades de resistência da polpa celulósica obtida. As principais desvantagens deste processo se derivam principalmente de seu impacto ambiental.

O agente químico de cozimento utilizado no processo kraft é uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio com um pH de 13-14. A pressão e o tempo de cozimento podem variar de 7 - 10 bar e de 0,5 - 2 h, respectivamente, dependendo da temperatura de operação e o tipo de polpa a produzir. No processo kraft, a deslignificação ocorre através da ação do hidróxido de sódio e o sulfeto de sódio principalmente sobre as ligações éter da molécula de lignina. A quebra dessas ligações libera grupos hidroxila fenólicos, que favorecem a dissolução da mesma no meio alcalino.

Após o cozimento se obtém um licor negro de natureza alcalina, que contém a fração não celulósica da madeira e os reativos residuais. Depois, este licor negro se concentra em evaporadores de efeito múltiplo e o resíduo é queimado em um forno especial para gerar energia, a qual é usada para o processo na forma de vapor ou energia elétrica, e recuperar os agentes químicos que são reutilizados novamente.

Os principais resíduos gerados pelas indústrias de celulose são as cinzas, lama de cal, dregs, grits e o lodo biológico. As cinzas resultam da queima da biomassa em caldeiras, principalmente da queima de casca de madeira e licor negro. São gerados cerca de 20kg de cinza por tonelada de celulose produzida (FOELKEL, 2008).

A lama de cal se forma após a reação completa do hidróxido de cálcio com o licor, contendo o carbonato de sódio, ocorrendo de acordo com a equação 1.



Esse carbonato de cálcio (lama de cal) é eliminado do sistema por filtragem a vácuo.

A lama de cal (CaCO_3) tem maior relação de produção por tonelada de celulose produzida, na ordem de 240 kg/tonelada. Entretanto, na maior parte das fábricas atuais de celulose, esse material é calcinado em fornos rotativos horizontais para a produção de cal (CaO), com a eliminação do CO_2 , substituindo em 90% a aquisição de cal nova (FOELKEL, 2008).

A calcinação da lama de cal reduz seu descarte para níveis da ordem de 24 kg/toneladas de celulose, ficando sua geração para descarte restrita às ocorrências de paradas de fornos (FOELKEL, 2008).

Na descarga da cadeira de recuperação temos um fundido (smelt) que após ser diluído constitui o licor verde. O “Dregs” é um material sólido, de cor escura, sedimentado e removido na clarificação do licor verde, durante o processo de recuperação kraft. É removido do processo após passar por um filtro tipo tambor, com uma consistência de aproximadamente 30 a 40% e gerado na ordem de 10 kg/tonelada de celulose (FOELKEL, 2008).

Após a separação do dregs, ocorre a reação da cal hidratada com o licor verde (caustificação) e precipitação do resíduo sólido denominado “grits”. Os grits são impurezas como areias, o calcário e outras escórias introduzidas pelo “make-up” de cal, óxido de cálcio, e do calcário que se originou. Entretanto, nas unidades produtoras de celulose dotadas de fornos para recuperação da cal, a partir da lama de cal contendo ainda um pouco de sódio, forma-se junto com outras impurezas vítreas, fundidos, que provocam a granulação da cal, ou seja, ocorre um processo de peletização da cal, formando aí também parte dos grits, que posteriormente são recolhidos e retirados do processo, se acumulando com resíduos (MODOLO, 2006).

Na estação de tratamento de efluentes são gerados sólidos que saem do processo nos estágios de decantação primária, secundária e terciária, sendo estes sólidos adensados, prensados e estocados em silos fechados antes de saírem da E.T.E. Estes sólidos denominados de lodo do tratamento de efluentes são constituídos principalmente por fibras, cargas minerais, terra e areia, floculantes, sílicas, sódio, cálcio, sulfatos, carbonatos, etc; microorganismos, tolueno, ácidos resinosos, organoclorados, oligômeros de polímeros da madeira etc (FOELKEL, 2010).

No entanto, aplicando-se o conceito de biorrefinaria à indústria florestal surgiu o interesse em um aproveitamento mais nobre do licor negro, para além de geração de energia elétrica e vapor. Vale ressaltar ainda que segundo Wallberg et al. (2006) numa fábrica moderna de celulose kraft, o excedente de energia produzida pode chegar a 7 GJ

por tonelada de celulose seca ao ar, portanto o uso de parte do licor para outros fins não prejudicaria o abastecimento de energia e vapor para a fábrica.

A energia consumida nas fábricas de papel e celulose vem principalmente da geração de vapor, utilizado, por exemplo, no cozimento e no branqueamento da celulose, na concentração da lixívia, na secagem do papel, e na produção própria de energia elétrica (FALEIROS, 2010).

A evaporação e a combustão do licor negro constituem operações fundamentais do sistema devido ao fator econômico do consumo de energia e aos aspectos relacionados à preservação do meio ambiente. Neste contexto, o sistema de recuperação tem um papel fundamental.

Abertura de novos mercados de forma sustentável, de produtos químicos e combustíveis com baixa emissão de carbono será uma mudança sustentável na indústria.

A indústria de celulose e papel é grande consumidora de vapor e energia elétrica, no entanto as novas fábricas de celulose não integradas produzem excedente de energia de 30-40%. Nessas fábricas de celulose kraft modernas e otimizadas, a alternativa que vem sendo adotada para o excesso de licor negro, é o aproveitamento da lignina do licor para geração de subprodutos. Além disso, a extração da lignina pode gerar um licor negro para combustão com um valor térmico mais baixo, que por sua vez leva a uma carga mais baixa na caldeira de recuperação, que pode possibilitar o aumento na produção de polpa na fábrica (ÖHMAN, 2008).

A indústria de celulose e papel investe constantemente em novas tecnologias e no desenvolvimento de processos produtivos sustentáveis. O uso de subprodutos de processos nas caldeiras das fábricas e a cogeração estão entre as ações do setor para reduzir as emissões de carbono. Nesse sentido, ganha destaque o licor negro, um resíduo de madeira resultante da extração da celulose, que é um combustível alternativo e limpo (BRACELPA, 2010).

2.2.2.1. Licor negro Kraft

Em geral os licores negros kraft contém 15-18% de sólidos dissolvidos, sendo composto majoritariamente de lignina, carboidratos degradados, extrativos e agentes químicos inorgânicos. Porém, esta composição varia em função do tipo de madeira processada. Na Tabela 1 são apresentadas as composições típicas dos licores negros do processo kraft de madeiras de folhosas e coníferas.

Tabela 1 – Composição típica dos licores negros do processo kraft (LIN e LIN,1990)

Componente	Composição (% em massa)	
	Madeira de conífera	Madeira de folhosa
Lignina	45	38
Ácidos xilosacarídeos	1	5
Ácidos glucosacarídeos	14	4
Hidroxiácidos	7	15
Ácido fórmico	6	6
Ácido acético	4	14
Resinas e Ácidos graxos	7	6
Terebentina	1	-
Outros	15	12

A composição química e propriedades físicas do licor negro dependem dos componentes da madeira, do teor de sólidos do licor e das condições de polpação, incluindo o número kappa.

Diferentes condições de polpação podem resultar em várias mudanças na composição e estrutura dos principais compostos do licor negro. Este tipo de informação pode ser usada para pesquisar condições de polpação adequadas para a produção e isolamento de compostos específicos com potenciais de matérias-primas para várias aplicações. Naturalmente a qualidade da polpa não deve ser comprometida (NIEMELÄ et al., 2007).

Os principais constituintes da madeira são os polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) e lignina. Durante a polpação kraft, a lignina nativa é predominantemente degradada por várias reações de clivagem da ligação éter arila em fragmentos hidrofílicos com um incremento na quantidade de grupos hidroxílicos fenólicos presentes como fenolatos. Todas essas reações são responsáveis pela dissolução da lignina no licor negro. Os sólidos orgânicos do licor de um processo kraft são derivados, principalmente, da degradação da lignina e polissacarídeos (hemiceluloses e celulose), e uma menor fração de extrativos (gorduras, resinas, ceras, açúcares). Além disso, quantidade significativa de produtos da degradação de carboidratos, tais como ácidos carboxílicos alifáticos são formados por várias reações de catálise alcalina (SJÖSTROM, 1993). Os ácidos carboxílicos alifáticos presentes no licor negro são tradicionalmente divididos em ácidos voláteis (ácido fórmico e ácido acético) e ácidos hidroxílicos não voláteis.

As hemiceluloses, são muito vulneráveis durante o processo kraft de produção de polpa celulósica. Cerca de 55-65% desses polímeros são degradados e solubilizados durante o processo. A perda significativa das hemiceluloses durante a polpação kraft se deve a vários fatores inerentes a sua estrutura química, que incluem baixo peso

molecular, baixa cristalinidade, ramificação de suas cadeias poliméricas, baixa estabilidade dos monômeros componentes (xilose, galactose, manose, arabinose e raminose), e a presença de grupos acetilas (SJÖSTRÖM E ALÉN, 1999).

Em relação aos carboidratos existem várias áreas de possível utilização, quer para hemiceluloses, fibras ou açúcares. Hemiceluloses tem sido utilizadas comercialmente como adoçantes, espessantes e emulsificantes, por exemplo, como fibras ou alternativamente como uma fonte de açúcar, apresentando muitas aplicações como compostos bioativos e intermediários para síntese de produtos farmacêuticos (GATENHOLM et al., 2008).

2.3. Separação e obtenção da lignina kraft

2.3.1. Extração da lignina kraft

A lignina kraft é um tipo de lignina que se obtém do processo kraft, que é o processo químico mais utilizado no mundo, devido principalmente à sua versatilidade para processar praticamente qualquer matéria-prima lignocelulósica e às excelentes propriedades de resistência mecânica da polpa celulósica obtida.

O mecanismo geral envolvido na precipitação da lignina a partir do licor negro envolve a retirada de íons H^+ dos grupos fenólicos (protonização) da lignina quando o pH é reduzido. As forças de atração entre as moléculas da lignina aumentam de modo que as moléculas se agregam em partículas sólidas. Durante a precipitação ocorre a formação de um sistema coloidal, que passa por um tratamento de nucleação seguido de cristalização (crescimento do cristal), conforme ilustrado na Figura 1 (ÖHMAN, 2006).

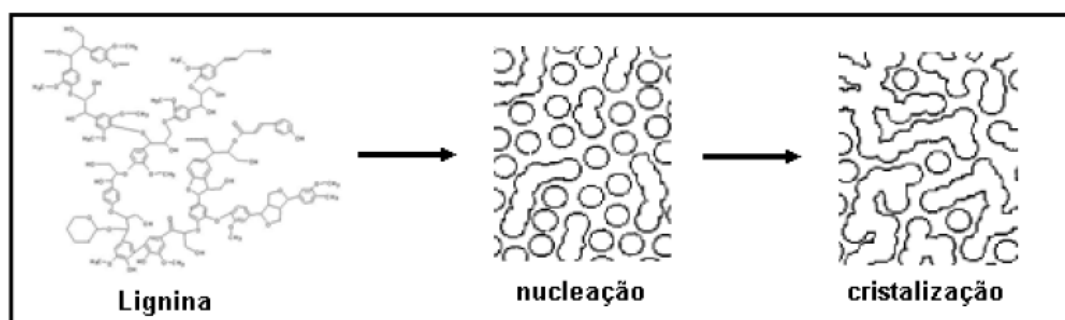


Figura 1– Etapas do processo de precipitação da lignina (Fonte: ÖHMAN 2006).

De modo geral, o procedimento de isolamento da lignina é realizado em duas etapas (Figura 2) (GARCÍA et al., 1984; NORTHEY, 1992). Na primeira, gás carbônico é borbulhado no licor negro quente a 60 ou 80° C, até um pH de 8-9, recuperando entre 75 e 80% da lignina por filtração. Depois o filtrado é então concentrado por evaporação, e o licor deve aquecido para facilitar a filtragem já que a frio, colóides são formados e dificultam a filtragem. O filtrado concentrado por evaporação é tratado com ácido sulfúrico até um pH final de 2-3, recuperando mais uns 10% de lignina (GARCÍA et al., 1984).

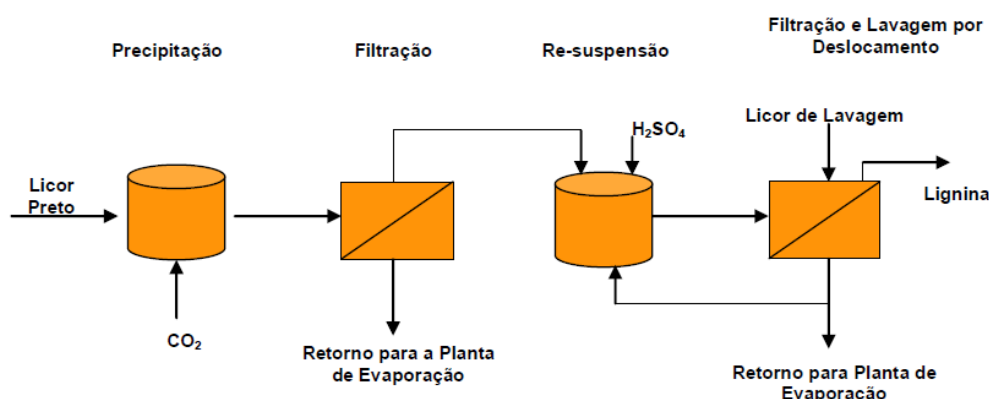


Figura 2 – O Processo Lignoboost (ÖHMAN, 2006).

Em 2007 foram produzidas 4.000 toneladas de lignina pelo processo Lignoboost, com um balanço de massa de 4.790 toneladas/dia de licor (30% Sólidos Totais-ST) para 348 toneladas/dia de lignina (70% ST). Este método possui pequena quantidade de ácido, de modo a obter uma lignina essencialmente pura, já que o objetivo principal da pesquisa é o seu uso como combustível (ÖHMAN et al., 2008).

Esforços para o uso mais eficiente da madeira têm despertado interesse na extração da lignina por ultrafiltração do licor negro kraft. Os principais benefícios dos processos de membranas na extração da lignina são a possibilidade de remoção do licor sem ajuste de pH ou temperatura, e a possibilidade de controlar a massa molecular da fração de lignina pelo diâmetro do poro da membrana. Ultrafiltração tem sido usada recentemente para extrair lignina do ciclo do licor de cozimento e para a extração de lignina e hemiceluloses no licor negro da unidade de evaporação (KEYOUMU et al., 2004; DAFINOV et al., 2005; HOLMQVIST et al., 2005; JÖNSSON; citados por JÖNSSON et al., 2008).

De acordo com Anastas (2003), citado por Maki-Arvela et al. (2010), a madeira deve ser fracionada em diferentes componentes de uma forma econômica e

verde para atender as exigências apresentadas frente a química verde, ou seja, os processos de separação devem não usar produtos químicos, menos energia e produzir menos lixo em comparação com as tecnologias convencionais.

A separação da lignina do licor de cozimento de fábricas de celulose Kraft pode dar origem a subprodutos da indústria de celulose e papel. A lignina extraída pode ser usada como combustível e obtenção de produtos químicos específicos. A extração da lignina do licor negro tem ainda a vantagem de reduzir a quantidade de calor necessária para a queima do licor na caldeira de recuperação (WALLBERG et al., 2006).

2.3.2. Caracterização da lignina kraft

Reações complexas de condensação entre os fragmentos de lignina ocorrem em função da redução do pH da solução, resultando na formação de um composto denominado lignina kraft (Figura 3).

Este produto se apresenta em sua totalidade como lignina, porém e não perfeitamente conhecida em comparação ao componente químico presente na madeira (HERNÁNDEZ, 2007).

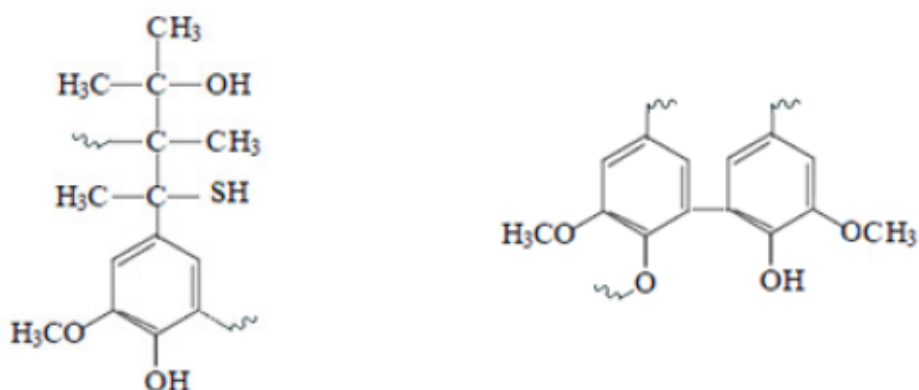


Figura 3 – Fragmentos de lignina kraft (Andrade, 2010 adaptado de Sigma-Aldrich 2010).

A Tabela 2 a seguir apresenta a composição elementar da lignina kraft.

Tabela 2 – Propriedades químicas da lignina kraft (GLASSER, 1981)

Composição elementar (%)	Lignina kraft
C	66,0
H	5,8
S	1,6
Contaminantes	Nenhum
Grupos funcionais	(%)
OH Fenólico	4,0
OH Alifático	9,5
HSO ₃	-
HS	3,3
OCH ₃	14,0
Solubilidade	Meio básico/ Solventes orgânicos
Massa Molecular (Da)	2.000 (M _N)*
Ligações principais entre as unidades	Ligações C-C com cadeias laterais e anéis aromáticos dialquil- éter

*M_N Se refere a massa molar predominante

Numerosos estudos têm sido realizados para elucidar a natureza da lignina obtida do aproveitamento de licores residuais de processos de obtenção de polpa celulósica. Algumas das principais conclusões destes estudos sugerem grandes diferenciações na composição química e em relação aos grupos funcionais em função do grau de deslignificação dos processos de polpação e condições de acidificação (FENGEL e WEGENER, 1984; LIN e DENCE, 1992).

2.3.3. Uso da lignina kraft

O estudo da lignina kraft é de importância considerável porque uma maior compreensão de suas propriedades e reações pode resultar no melhor aproveitamento dos subprodutos, considerando que dezenas de milhões de toneladas de lignina são anualmente queimadas ou perdidas no efluente de fábricas de polpa celulósica, isto representa uma grande fonte potencial e renovável de energia e subprodutos orgânicos.

As ligninas industriais são obtidas diariamente como um co-produto de processo de produção de celulose e alguns derivados químicos. A quantidade de lignina extraída das operações de polpação é estimada acima de 70 milhões de toneladas/ano, e menos de 2% é recuperada para utilização como produto químico (LORA, 2008).

A lignina produzida industrialmente tem sido utilizada como agentes dispersantes em tintas, pesticidas, inseticidas, aditivos para tintas e vernizes, como agente para melhorar a viscosidade dos lodos na perfuração de poços petrolíferos e artesianos, como agente aglomerante ou de flutuação no tratamento de efluentes, aditivo

para melhoramento e acondicionamento de solos, como agente de liberação lenta de nitrogênio no solo, entre outras aplicações, citado por García (1984); Kubo e Kadla (2004); Gonçalves e Benar (2001).

As ligninas têm sido utilizadas como dispersantes nas formulações de concreto para baixar significativamente a quantidade de água, resultando um produto mais resistente, de cura mais rápida e menos permeável. A lignina pode ser utilizada como emulsificante e como estabilizador de emulsões (NORTHEY, 1992). Esta propriedade apresenta especial interesse nas aplicações para asfaltos e tintas. Ligado à esta propriedade está o seu caráter tenso-ativo, na fabricação de detergentes e agentes de flutuação para tratamento de águas e na separação e purificação de metais na mineração (GARCÍA et al., 1984).

Outro uso muito difundido e pesquisado das ligninas é como aditivo para adesivos. As ligninas podem ser incorporadas em uma grande variedade de adesivos poliméricos, como resinas fórmicas, epóxidos, poli-isocianatos, poli-acrilamidas e pesquisas recentes para poliuretanos, no entanto a maioria das pesquisas esta direcionada para as ligninas kraft e lignosulfonadas (NIMZ, 1983). A literatura demonstra claramente que bons adesivos podem ser feitos usando uma grande variedade de tipos de ligninas (DUNKY, 2002).

A partir da reação da lignina com o enxofre recuperado do processo é possível produzir o dimetilsulfóxido (DMSO). Uma vez que as ligninas são provenientes de uma fonte de recursos renováveis e o enxofre vem da redução de enxofre nos combustíveis, ambas as matérias-primas pode ser considerados "verdes". A baixa toxicidade do DMSO verde é muito significativa, são recicláveis, após a maioria dos usos, e está presente em muitos alimentos. O DMSO é polar e possui várias aplicações, como em indústrias farmacêuticas e em pinturas. Dessa forma, o DMSO obtido a partir do licor negro pode contribuir para cumprir as exigências ambientais do século 21 (VIGNES, 2000).

A lignina é também uma das principais responsáveis pelo surgimento dos produtos densificados (briquete e peletes) de madeira em função de sua propriedade termoplástica. A densificação pela briquetagem consiste na compactação da biomassa a elevadas pressões e temperaturas. A lignina da madeira sendo um polímero termoplástico começa a escoar a partir de 170°C atuando como aglomerante das partículas da madeira (ROWELL, 1987).

A lignina extraída do licor, após úmida, apresenta uma textura pegajosa, permitindo que seja utilizada como aglomerante de partículas. Graças a esta

propriedade, os licores negros do processo bi-sulfito têm sido utilizados como aditivos de asfalto para ruas e estradas (GARCÍA et al., 1984).

A lignina extraída do licor pode também ser usada como aglutinantes para alimento de animais (OBERNBERGER e THEK, 2004). Além das ligninas industriais atualmente disponíveis, novas ligninas serão potencialmente disponibilizadas num futuro próximo a partir das operações de biorrefinaria para a produção de etanol a partir da biomassa lignocelulósica (LORA, 2008). A lignina é provavelmente um dos melhores exemplos que mostra como um resíduo industrial pode ser empregado como um produto comercial.

2.4. Produção de briquetes

O processo de briquetagem teve origem na Europa, ainda no início do século XX. Segundo Prado (2001), praticamente todos os tipos de resíduos orgânicos (biomassa) podem ser reutilizados para a produção de energia, com tecnologia mais sofisticada.

Quando pequenas partículas de material sólido são prensadas para formar blocos de forma definida e maior tamanho, o processo é chamado de briquetagem. O processo de densificação da biomassa, como a briquetagem, reduz custos e problemas como manuseio, transporte, estocagem e utilização de biomassa de baixa densidade (KALIYAN e MOREY, 2009).

O método de produção dos briquetes requer um controle de umidade do material utilizado. De acordo com Gonçalves et al. (2009), a umidade dos resíduos deve estar entre 8 e 15 %. O processo da briquetagem é feito pela densificação mediante elevadas pressões provocando um aumento térmico da ordem de 100°C, esta temperatura provoca uma “plastificação” das partículas pela lignina, que atua como aglomerante. A dimensão ideal dos briquetes para queima em fornos e caldeiras é de 75 a 100 mm de diâmetro por 250 a 350 mm de comprimento (KALIYAN e MOREY, 2009).

Existem muitos fatores que afetam o processo de briquetagem, afetando também a qualidade e propriedades do produto final. Estes fatores se devem às características próprias do material a ser briquetado, como tamanho da partícula, teor de umidade e densidade do material. O outro grupo inclui as variáveis do processo de briquetagem, como pressão, temperatura, aglutinante e tempo do processo (BHATTACHARYA et al., 1989)

A principal preparação que se deve fazer com o material a ser briquetado é a adequação da granulometria das partículas e sua secagem. A secagem térmica é viável

se a matéria-prima tiver com menos de 55% de umidade. Matéria-prima com maior teor de umidade deve ser submetida à pre-secagem. O teor de umidade contribui negativamente para o poder calorífico. Valores de umidade acima de 65%, gera energia insuficiente durante a combustão para satisfazer a evaporação da água e a produção de energia na forma de calor. A evaporação da água é fortemente endotérmica enquanto a reação de combustão é predominantemente exotérmica (VIRMOND, 2007).

A umidade presente no material pode resultar em ignição ruim, problemas com a liberação de materiais voláteis, além da perda de qualidade energética do combustível durante a combustão (VIRMOND, 2007).

Comparado à lenha, o briquete apresenta muitas vantagens, pois sua densidade energética e seu baixo teor de umidade (8 a 12 %) o farão sempre superior à lenha (25 a 35 % de teor de umidade). Por causa da maior densidade e do maior poder calorífico, a estocagem terá mais energia por unidade de volume, reduzindo os pátios de estocagem e a dimensão dos equipamentos de queima (SILVA, 2007).

O uso dos briquetes apresenta algumas desvantagens como os altos investimentos em equipamentos e gastos de energia no processo, tendência de se desmancharem quando expostos à água ou submetidos à alta umidade, alta carga tributária incidente na venda do produto e nos equipamentos utilizados (BHATTACHARYA, 2010).

3. Referências Bibliográficas

ABNT- **Associação Brasileira de Normas Técnicas**. Resíduos Sólidos- Classificação; NBR 10004. São Paulo: ABNT, 2004.

BELLOTE, A.F.J.; SILVA, H, D.; FERREIRA, C.A.; ANDRADE, G. C. Utilização de resíduos da produção de celulose e papel. **Revista da Madeira**. Ed 77. Nov 2003.

BELGACEM, N. M. ; BLAYO, A.; GANDINI A. Organosolv lignin a filler in inks, varnishes and paints". **Industrial Crops and Products**. 18, p. 145-153, 2004

BRAND, M. A., HASSEGAWA, M. Determinação da quantidade de resíduos madeiráveis gerados nas indústrias madeireiras em um raio de 150 km do município de Otacílio Costa. Universidade do Planalto Catarinense, Lages, 2005. 67 p.

BRACELPA. Relatório de Sustentabilidade 2010. Associação Brasileira de Celulose e Papel. 46 p. 2010.

BHATTACHARYA, S. C; SETT, S; SHRESTHA, R. M.. State of the art for biomass densification. **Energy Sources**, v 11, 161-182. 1989.

BHATTACHARYA, S. C. Fuel for Thought. Renewable Energy World (REW). Disponível em: <http://www.earthscan.co.uk/news/article/mps/UAN/228/v/3/sp/>. Acesso em: 25 de abril. 2010.

CORTEZ, L.A.; LORA.; E. S.; ALYARZA, J. A. C.; **Biomassa para energia**. Editora Unicamp, p. 17, 2008

DUNKY, M.; PIZZI T. ; LEEMPUT M. V.; **Wood Adhesion and Glued Products. Report on the State of the Art –**. 1st Edition. p 174. 2002. - February 2002.

EDUCAR . Programa educar. São Carlos: USP. Disponível em: <<http://www.educar.sc.usp.br>>. Acesso em: 10 mar. 2005.

FALEIROS,M. Pinoneiros para política setorial para eficiência energética. **O PAPEL**. n 4. Abril 2010.

FARAGE, R. M. P. **Aproveitamento dos resíduos lignocelulósicos gerados no Pólo Moveleiro de Ubá para fins energéticos**. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Ouro Preto, Engenharia Ambiental. Ouro Preto-MG, 2009.

FOELKEL, C. Resíduos Sólidos Industriais do Processo de Fabricação de Celulose e Papel de Eucalipto. Parte 02. Fatores de Sucesso para seu gerenciamento. Eucalyptus Online Book & Newsletter. São Paulo, ABTCP, 2008.

GARCÍA, H.F.; MARTÍN, J.F.; RODRÍGUEZ, J.J. Posibilidades de aprovechamiento de la lignina en la industria química. **Ingeniería Química**, Octubre, 249-254, 1984.

GONÇALVES, A. R.; BENAR, P.; Hydroxymethylation and oxidation of Organosolv lignins and utilization of the products. **Bioresource Technology**, 79, 103-111, 2001.

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

KALIYAN, N.; MOREY R. V. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. **Biomass & Bioenergy**, v 33,p 337-359, 2009.

KUBO, S. e KADLA, J. F. Poly(Ethylene Oxide)/Organosolv Lignin Blends: Relationship between Thermal Properties, Chemical Structure, and Blend Behavior; **Macromolecules**, 2004

LIN, S.Y.; DENCE, C.W. **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. 578p.

LORA. J. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Industrial Commercial Lignins: Sources, Properties and Applications. Chapter 10**, p. 225-241, 2008.

- MATOS, A. T. **Poluição Ambiental Impactos no Meio Físico**. Viçosa, MG. Editora UFV. 260p. 2011.
- MODOLO, R. C. E. Valorização de resíduos do sector de pasta e papel em produtos da construção civil. 2006. 119 p. (Dissertação de Mestrado) Universidade de Aveiro, Portugal. <Acesso em 21 setembro 2009>. Disponível em <<http://biblioteca.sindab.ua.pt/teses/2007001047>>.
- NIEMELÄ, K. TAMMINEM, T., OHRA –AHO, T. T. Black liquor componentes as potential raw materials. TAPPSA technical papers. Presented at the 14 th ISWFPC, Durban, South Africa. 2007.
- NIMZ, H. Wood Adhesives: Chemistry and Technology. Pizzi, A. Ed.; Marcel Dekker, editors Inc.: New York, NY, 247-288, 1983.
- NORTHEY, R.A. Low cost uses of lignin in materials and chemicals from biomass. **American Chemistry Society**, Symposium Series n° 476, 146-175, 1992
- OBERNBERGER I.; THEK G. Physical characteristion and chemical and composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behavior. **Biomass and Bionergy**, 2004.
- ÖHMAN, F. **Precipitation and separation of lignin from kraft black liquor**. Chalmers Technical University, Gothenburg, Sweden, 2006 (PhD-thesis).
- ÖHMAN, F.; THELIANDER, H.; TOMANI, P.; AXERGARD, P., Método para separar lignina do licor negro. Patente PI 0515247-0. 2008.
- PEDRAZZI C.; HASELEIN, C. R.; , SANTINI, E. J.; SCHNEIDER P. R. Qualidade de Chapas De Partículas de Madeira Aglomerada Fabricadas com Resíduos de uma Indústria de Celulose. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 16, n. 2, p. 201-212. 2012
- PRADO,G.; Em busca da energia ecológica. **Correio Braziliense Economia/Relacionamento**. [05/08/2001].
- PRONOBIS, M. The influence of biomass co-combustion on boiler fouling and efficiency. **Fuel**. v. 85, p.474-480, 2006.
- RESENDE, D. J. **Análise da combustão e carbonização do *Eucalyptus spp* por termogravimetria**. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, 96 p., 1995.
- ROCCA, A.C.C et al. Resíduos Sólidos Industriais. CETESB, 2ª Ed. São Paulo, 1993.
- RODRIGUES, V. A. J. Valorização energética de lodo biológico da indústria de polpa celulósica através da briquetagem. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós Graduação em Ciência Florestal. Universidade Federal de Viçosa. 134 p. 2010
- SILVA, C. M. et al. **Relatório final**: proposta de gerenciamento integrado dos resíduos sólidos do Pólo Moveleiro de Ubá – MG. Viçosa: UFV, 2005. Não Publicado

SILVA, C. A. da. Estudo técnico-econômico da compactação de resíduos madeireiros para fins energéticos. 2007. 68 p. Dissertação (Mestrado em Planejamentos de Sistemas Energéticos) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SJÖSTROM, E., ALÉN, R. **Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking**. 15. ed. 1999. 316 p. (Springer Series in Wood Science).

TABARÉS, J.L.M.; ORTIZB, L.; GRANADA, E., VIARC, F.P.; Feasibility study of energy use for densificated lignocellulosic material (briquettes). **Fuel**, 79 (2000) 1229–1237.

VIRMOND, E. Aproveitamento do lodo de tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte de energia. 2007. 134 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CAPÍTULO 1

RENDIMENTO E QUALIDADE DA LIGNINA EXTRAÍDA DO LICOR NEGRO KRAFT DE EUCALIPTO

Resumo: Por muitos anos o licor negro kraft tem sido utilizado como combustível para a geração de energia nas indústrias de produção de polpa celulósica. Nas modernas e otimizadas fábricas de celulose kraft, o excesso de energia gerada é vendida com excedente. O aproveitamento parcial da lignina do licor para geração de produtos de maior valor agregado pode constituir uma alternativa atrativa para possibilitar o aumento da capacidade de processamento do licor negro na caldeira de recuperação. O objetivo deste estudo foi avaliar diferentes metodologias de separação da lignina do licor negro kraft da madeira de eucalipto, determinando o rendimento e os parâmetros da qualidade visando o seu aproveitamento energético. Foram testadas três metodologias: (i) carbonatação, (ii) acidificação e (iii) carbonatação seguida de tratamento ácido, em diferentes condições de pH. Foram realizados dez cozimentos kraft de madeira de *Eucalyptus sp.* com 7 anos de idade para geração do licor a ser utilizado no experimento. Após a obtenção do licor, os mesmos foram armazenado num mesmo recipiente. As condições de extração da lignina do licor negro kraft foi definida em função do rendimento, teor de enxofre e inorgânicos da lignina obtida nos diferentes métodos de extração. Verificou-se que o melhor método de obtenção de lignina a partir do licor negro kraft para fins energéticos foi o de carbonatação seguida de acidificação com ácido sulfúrico 20% v/v no pH 2. Posteriormente quatro litros de licor negro foi concentrador de 15% para 27%. para obtenção de lignina em larga escala. A lignina obtida apresentou rendimento de 93,1 % em função da dificuldade de obtenção da lignina totalmente pura, pela presença de complexos lignina-carboidratos.

Palavras-chave: lignina kraft, polpação kraft, extração

CHAPTER 1

YIELD AND QUALITY OF LIGNIN EXTRACTED FROM KRAFT BLACK LIQUOR OF EUCALYPTUS

ABSTRACT

For many years, kraft black liquor has been used as fuel for the generation of energy in pulp industries. In modern and optimized pulping kraft factories, there is an excess of generated energy. The partial use of lignin from liquor to generate by-products may be an attractive alternative to enable the increase of processing capacity of the black liquor from the recovery boiler. The objective of this study was to evaluate three different methods to separate the lignin from kraft black liquor from eucalyptus wood to determine the yield and the patterns of quality of the lignin obtained for energetic purposes. Three kinds of treatment were carried out: (i) carbonation, (ii) acid and (iii) carbonation followed by acid treatment, in different pH conditions. To obtain the black liquor, ten kraft pulping of *Eucalyptus sp* wood – seven years old – were carried out. After obtaining the liquor, they were all mixed. The content of total solids (TS) in kraft liquor was 15%, later concentrated to 27%. The lignin obtained in the different methods of extraction was analyzed according to yield, content of volatile, content of fixed carbon, content of ashes and higher heating power. It was observed that the best method to obtain lignin from kraft black liquor for energy purposes and large scale production was the carbonation followed by acidification with use of sulfuric acid 20% v/v in pH2 and 4 due to the low content of ashes and sulfur; besides obtaining a high yield in kraft lignin.

Keywords: lignin kraft, pulping kraft, extraction

1. Introdução

A utilização da lignina kraft da indústria de polpa celulósica como combustível vem aumentando paulatinamente em razão de muitas fábricas Kraft operarem acima de sua capacidade produtiva. A produção de polpa é, algumas vezes, limitada pela alta quantidade de licor negro gerada, comprometendo a capacidade de queima na caldeira de recuperação. A energia consumida nas fábricas de papel e celulose vem principalmente da geração de vapor, utilizado, por exemplo, no cozimento e no branqueamento da celulose, na concentração da lixívia, na secagem do papel e na produção própria de energia elétrica (FALEIROS, 2010).

Durante o processo de polpação kraft, aproximadamente metade da biomassa lignocelulósica é dissolvida no licor negro. De acordo com Wallberg et al. (2006), o licor é composto basicamente por 39-54% de lignina, 25-35% de carboidratos degradados, de 3-5% de extrativos e 18 a 25% de componentes inorgânicos.

Uma alternativa que está sendo atrativa à indústria celulósica, é extrair parte da lignina do licor e comercializá-la para outros fins. Assim, ocorre um aumento da capacidade de produção de polpa celulósica, uma vez que a carga de sólidos na caldeira de recuperação torna-se reduzida.

Deste modo, a lignina depois de extraída do licor e devidamente lavada pode ser usada tanto como um biocombustível sólido ou como matéria-prima para produção de vários produtos químicos, tais como aditivo para adesivos, adesivos poliméricos, como resinas fórmicas, epóxidos, poli-isocianatos, poli-acrilamidas. Os anéis fenólicos presentes na estrutura complexa da lignina permitem a sua utilização como substituinte parcial do fenol, o qual é empregado em sínteses de resinas fenólicas, pois a lignina pode reagir com o formaldeído (PAIVA et al., 2000, citado por TITA et al., 2002).

A separação da lignina do licor pode ser feita por diferentes métodos, dentre os quais destacam os tratamentos ácidos e os tratamentos ácidos seguidos de carbonatação. No entanto, apesar de existirem alguns mecanismos já estabelecidos, ainda há a necessidade de avaliação do rendimento e caracterização da lignina kraft de eucalipto obtida do licor negro uma vez que estudos em se tratando de eucalipto são raros e com poucas características do material obtido.

Assim, o presente trabalho teve como principal objetivo extrair lignina do licor negro kraft de eucalipto, determinando o rendimento e suas propriedades para fins energéticos.

2. Material e Métodos

2.1. Propriedades da madeira

A madeira utilizada para a realização do cozimento foi um clone de *Eucalyptus sp.*, com 7 anos de idade, cedida por um empresa do setor florestal.

A composição química da madeira foi determinada em serragem obtida em moinho Willey, a partir de amostras de cavacos conforme a norma TAPPI T 257 om-92 e TAPPI 264 om-88. Foram realizadas as seguintes análises químicas na madeira: extrativos em acetona (SCAN TEST CM 49-93), lignina insolúvel (GOMIDE e DEMUNER, 1986), lignina solúvel (GOLDSCHIMID, 1971), análise da relação

Siringil/Guaiacil (LIN e DENCE, 1992), análise química imediata (ABNT NBR 8112, 1983) e composição química elementar. A metodologia utilizada para determinação da composição elementar dos resíduos (CHN) seguiu o método do equipamento Analisador Elementar, modelo Perkin-Elmer 2400, série 2. O percentual de oxigênio foi determinado por diferença entre a soma percentual dos elementos da composição elementar (CHNS), conforme sugerido no cálculo expresso como base seca por Cortez et al. (2008).

Para determinação do teor de enxofre (S) utilizou-se o extrator $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (TABATABAI e BREMNEM, 1970). Após a digestão Nitro-perclórica do extrato, a determinação foi realizada por turbidimetria com o auxílio de um espectrofotômetro, no comprimento de onda de 440 nm.

Para obtenção do poder calorífico superior utilizou-se o método da Bomba Calorimétrica Adiabática de acordo com a norma ASTM D2015 (ASTM, 1982).

A densidade básica da madeira foi determinada com amostra de cavacos, utilizando-se o método da medição indireta do volume (balança hidrostática), descrito pela norma TAPPI 258 om-85 (2002).

2.2. Cozimento kraft

2.2.1. Obtenção do licor negro Kraft

Para obtenção do licor negro foram realizados dez cozimentos de madeira de *Eucalyptus sp.*, com a seguinte condição de polpação: relação licor: madeira de 4:1, sulfidez 35%, álcali efetivo variando de 19 a 23,7%, temperatura de 147 a 160°C, tempo até alcançar a temperatura máxima de 45 minutos e tempo na temperatura máxima de 45 minutos. Transcorrido o período de cozimento, o licor foi filtrado em membrana de 8µm e armazenado em recipiente hermeticamente fechado para posterior caracterização.

2.2.2. Caracterização do licor negro

Determinou-se o pH, o teor de sólidos totais e o teor de inorgânicos, de acordo com as normas TAPPI Test Method, T650 OM-89 e T211 OM-85, respectivamente. Determinou-se, também, o poder calorífico superior de acordo com a norma ASTM D2015 (ASTM, 1982) e a composição química elementar do licor negro. A metodologia

utilizada para a determinação da composição elementar do licor negro (C, H, N, O) foi a mesma metodologia aplicada para a análise elementar da madeira.

2.3. Extração da lignina do licor negro kraft

-Método 1: Definição do tipo e concentração de ácidos no pH 2

Inicialmente foi testado o rendimento em lignina pela precipitação de ácido minerais (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 e HCl) em 3 concentrações (20% v/v, 60% v/v e 100% v/v). Os ácidos foram adicionados, nas diferentes concentrações, em uma alíquota de 100mL de licor negro kraft até atingir o pH 2, sendo o resultado obtido em triplicata. O licor foi colocado em uma placa metálica com aquecimento de 70 °C, por um tempo de reação de 1 hora. Posteriormente a lignina foi separada por um sistema de filtração, seguida de lavagem ácida com seus respectivos ácidos e posteriormente lavada com água destilada quente. Depois o material retido foi levado à estufa com ventilação forçada à temperatura de 105°C até a sua completa secagem. Em seguida foi realizada a pesagem para cálculo do rendimento gravimétrico em lignina. A lignina seca foi moída e peneirada até a granulometria de 100 mesh para garantir melhor homogeneidade. As cinzas da lignina isolada foram determinadas através da incineração em mufla a 800°C durante 45 minutos, sendo a massa da lignina corrigida (EL-SHEBAWY et al., 2008).

-Método 2: Extração da lignina utilizando CO_2

A melhor condição da etapa anterior, que foi o uso de H_2SO_4 à 20%, foi utilizada para a avaliação do uso de CO_2 na precipitação da lignina.

Para avaliar o potencial do CO_2 para extração da lignina foram testados os seguintes procedimentos: (1) CO_2 no pH 8,7; (2) $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{SO}_4$ no pH 2; (3) $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{SO}_4$ no pH 4; (4) H_2SO_4 no pH 2 e (5) H_2SO_4 no pH 4. O licor acidificado apenas com ácido sulfúrico foi utilizado como referência. Os resultados foram avaliados pelo teor de enxofre e rendimento em lignina dos processos.

Para a extração da lignina com H_2SO_4 a 20% foi utilizado 100 mL de licor negro kraft a 15% de sólidos totais. O pH do licor foi reduzido de 12,82 para 4,0 e 2,0. Depois, o licor acidificado foi transferido com uma solução ácida de H_2SO_4 pH 2 para um recipiente e centrifugado por 15 minutos, a uma rotação de 5.000 rpm. Enquanto que, para a avaliação do rendimento com dióxido de carbono, foi borbulhado CO_2 até o licor negro atingir o pH 8,7. Posteriormente foi adicionado H_2SO_4 a 20% até atingir o

pH 4 e 2. Para todas as condições a lavagem, secagem e rendimento foram realizados de acordo com o Método 1.

-Método 3: Extração de lignina em larga escala por carbonatação seguida de acidificação no pH2

A partir da melhor condição avaliada no método 2, que foi a carbonatação seguida de acidificação no pH 2, foi extraída quantidade de lignina suficiente para a realização do trabalho.

Quatro litros de licor negro foram concentrados de 15% de sólidos totais para 27% e cargas de CO₂ foram adicionadas até o completo consumo deste gás pelos grupos hidroxilas, a uma temperatura constante de 70 °C. Após a carbonatação até o pH 8,7 procedeu-se a acidificação do licor utilizando H₂SO₄ 20% v/v até o pH2. Com a lignina precipitada foram realizadas as lavagens com solução ácida no pH 2 para remoção de contaminantes, seguida de sucessivas lavagens com água destilada a quente. Em seguida a lignina foi seca em estufa a 40 °C , moída e posteriormente armazenada (Figura 1).

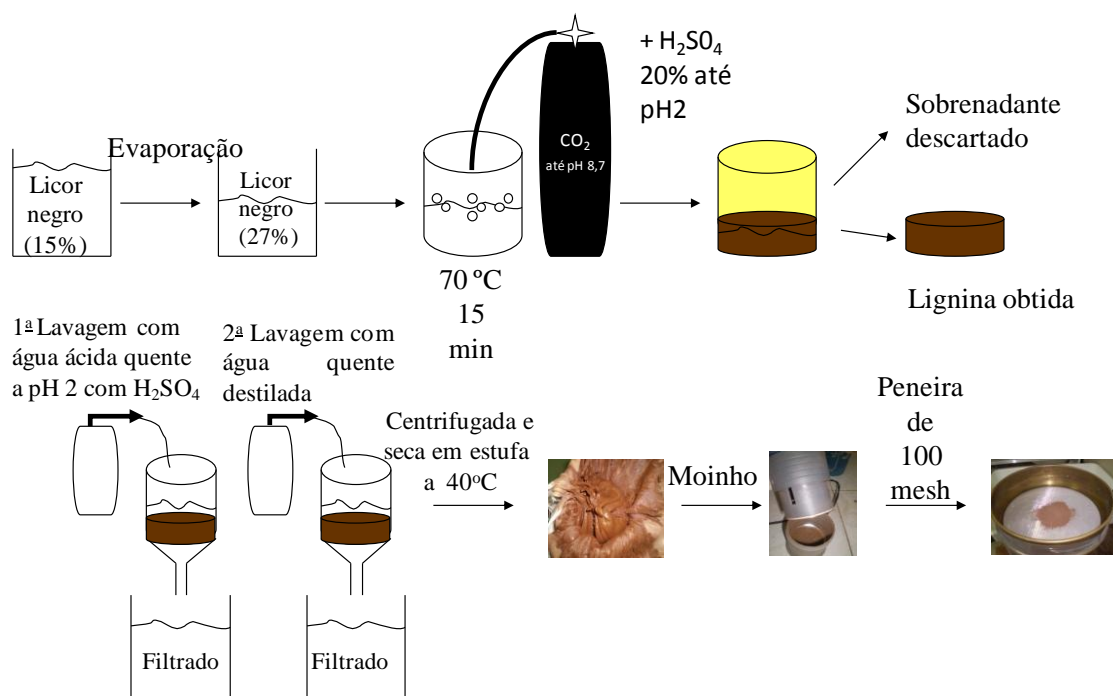


Figura 1 – Esquema experimental da extração da lignina kraft.

2.4. Caracterização da lignina kraft

2.4.1. Caracterização química da lignina kraft

As ligninas obtidas com diferentes ácidos minerais e concentrações foram caracterizadas em função do rendimento e teor de cinzas (El-SHEBAWY et al, 2008). As ligninas obtidas na avaliação do efeito da carbonatação seguida de precipitação ácida foi caracterizada em função do rendimento e teor de enxofre.

Para a lignina obtida em larga escala (carbonatação, seguida de acidificação no pH 2, foi realizada análise da constituição química em função do teor de carboidrato, lignina solúvel e insolúvel, poder calorífico superior e relação siringila/guaiacila da lignina. Na Tabela 1 encontram-se as metodologias utilizadas.

Tabela 1 – Caracterização da lignina obtida do licor negro kraft de eucalipto

Características	Metodologia
Teor de Carboidratos*	WALLIS et al. 1996
Lignina solúvel	GOLDSCHMID, 1971
Lignina insolúvel	GOMIDE e DEMUNER, 1986
Poder Calorífico Superior	ASTM D-2015-66
Lignina Siringila/Guaiacil	LIN e DENCE (1992)

* Glicana, xilana, galactana, manana, arabinana

2.4.2. Cromatografia de permeação em gel

Para a lignina obtida com base na melhor caracterização foi realizada a análise de GPC (Gel Permeation Chromatography).

Para a determinação da massa molar da lignina kraft, utilizou-se a técnica de cromatografia líquida a alta pressão HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) com as seguintes colunas GPC: pré –coluna PLgel + 3 colunas em série Plgel 500 A + 10³ A + 10⁴ A (PolymerLaboratories) (dimensão de cada coluna: 7,5 mm DI x 300 mm). Tendo com eluente o tetraidrofurano (THF), com fluxo de 1,0mL/min, na temperatura de 35°C. Esta técnica consiste em passar a fase móvel e as amostras de lignina em colunas preenchidas com um sólido inerte, a separação das moléculas se processa pela diferença dos volumes hidrodinâmicos dos componentes da mistura. Moléculas de lignina maiores (maior massa molar) apresentam um tempo menor de permeação nas colunas, pois apresentam maior velocidade de deslocamento dentro da mesma, emergindo mais rapidamente, enquanto moléculas pequenas apresentam velocidade de descolamento menor.

2.5. Delineamento experimental

Em uma primeira etapa, o rendimento em lignina kraft extraída do licor negro kraft e seus respectivos teores de materiais inorgânicos foram analisadas segundo um delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial com dois fatores: 4 tipos de ácidos (nitríco, sulfúrico, fosfórico e clorídrico) e 3 concentrações (20, 60 e 100% v/v) com 3 repetições totalizando 12 tratamentos e 36 unidades amostrais. Os resultados foram interpretados com o auxílio da análise de variância (ANOVA) a 95% de probabilidade e, quando estabelecidas diferenças significativas, os tratamentos foram comparados entre si, por meio do Teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

Posteriormente procedeu-se a carbonatação seguida da extração ácida com o ácido sulfúrico a 20% nos pH 2 e 4, sendo analisados os seguintes tratamentos: (1) CO₂ no pH 8,7; (2) CO₂+H₂SO₄ no pH 2; (3) CO₂+H₂SO₄ no pH 4; (4) H₂SO₄ no pH 2 e (5) H₂SO₄ no pH 4. Foram avaliados o rendimento de extração da lignina nos diferentes tratamentos e seus respectivos teores de enxofre. Sendo realizadas análise de variância (ANOVA) e, quando estabelecidas diferenças significativas, os tratamentos foram comparados entre si, por meio do teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Todos os tratamentos foram avaliados com três repetições. Sendo utilizado o programa SISVAR.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização físico-química da madeira de eucalipto utilizada para produção do licor kraft

Na Tabela 2 estão apresentados os valores médios das propriedades físicas e químicas da madeira utilizada para a produção do licor krat.

Tabela 2 – Propriedades da madeira de eucalipto utilizada para produção do licor negro kraft

Características	Média	
Densidade Básica (kg/m ³)	457,5	
Poder Calorífico Superior (kcal/kg)	4.624	
Análise Elementar (%)	C=44,06; N=0,09; H=5,82; O=50,02; S=0,012	
Análise Química Imediata (%)	Teor de Voláteis	86,05
	Teor de Cinzas	0,24
	Teor de Carbono Fixo	13,71
Relação S:G	Siringila (mmol)	2,14
	Guaiacila (mmol)	0,83
	S:G	2,57
Extrativo em Acetona (%)	2,18	
Lignina Solúvel (%)	3,8	
Lignina Insolúvel (%)	26,1	

Cont...Tabela 2 – Propriedades da madeira de eucalipto utilizada para produção do licor negro kraft

Lignina Total (%)		29,9
*Celulose (%)		47,1
Hemiceluloses	Xilana	11,7
	Galactana	1,6
	Manana	1,3
	Arabinana	0,3
	Grupos Acetilas	2,01
	Ácidos Urônicos	3,95
Total **		22,16

*Celulose (%): Glicanas totais (%) – mananas (%); ** Incluem as glicanas que constituem as hemiceluloses.

Observou-se que o teor de celulose, hemiceluloses e lignina foi de 47,1%, 22,16% e 29,9%, respectivamente. A quantificação dos constituintes químicos da madeira para extração da lignina é importante, pois quanto mais lignina presente na madeira, mais carga alcalina é demandada no cozimento para um mesmo número kappa, menor será o rendimento em polpa celulósica, conseqüentemente mais lignina e carboidratos serão dissolvidos no licor negro. Ao se extrair a lignina, extrai-se, também, relativa quantidade de celulose e hemiceluloses, e tendo os carboidratos menor poder calorífico quando comparado à lignina, quanto maior o seu percentual dissolvido no licor negro, menor será o seu potencial energético.

De acordo com GULLICHSEN e PAULAPURO (2000), cavacos de madeira que contêm menos hemiceluloses geram licor negro kraft de maior poder calorífico. Até 20% da massa de madeira, na forma de hemiceluloses, normalmente é removida das fibras durante o cozimento kraft, e essas hemiceluloses degradadas no licor negro têm poder calorífico de aproximadamente metade do valor calorífico da lignina.

3.2. Caracterização da polpação e análise do licor negro kraft

Na Tabela 3 encontram-se os valores médios das características obtidas do cozimento da madeira para obtenção do licor negro.

Tabela 3 – Caracterização média do cozimento kraft

Cozimento	Nº Kappa	Álcali Efetivo (%)	Rendimento (%)		
			Depurado	Rejeitos	Total
Média	23,08	21,14	53,59	0,43	54,02

O número kappa exerce influência na quantidade de lignina extraída, pois quanto menor o número kappa mais lignina dissolvida no licor negro Kraft. O rendimento total do cozimento foi de 54,02%, indicando que 45,98 % dos compostos orgânicos foram dissolvidos no licor negro kraft.

Na Tabela 4 encontram-se as propriedades químicas elementares e energéticas do licor negro kraft.

Tabela 4 – Propriedades do licor negro kraft

Composição elementar do licor negro (%)					Teor de Sólidos (%)			Poder Calorífico superior (kcal/kg)
C	N	H	S	O	ST	SO	SI	
31,36	0,09	4,19	4,34	60,02	15	51	49	3.233

ST=Sólidos Totais; SO=Sólidos Orgânicos; SI=Sólidos Inorgânicos

Verificou-se que o teor de carbono (31,6%) e hidrogênio (4,19%) do licor negro kraft foram inferiores aos normalmente observados na biomassa florestal, que fica em torno de 50 e 6%, respectivamente. Porém, estão de acordo com os valores encontrados por Cardoso et al. (2009) que avaliando diferentes licores negro kraft, encontrando valores de carbono na faixa de 30,8 a 39,1% e hidrogênio na faixa de 3,1 a 4,5 %.

Quanto à razão orgânico/inorgânico (O/I), os resultados obtidos mostrou que o licor negro kraft, apresentou em média, 51% em massa de matéria orgânica por massa total de sólidos secos. Os restantes (49%) representou o percentual de massa de inorgânicos contidos neste licor. Portanto, a razão orgânico/inorgânico foi de 1,04. A baixa relação encontrada é explicada pelo elevado número kappa do licor (Tabela 3). Cardoso et al. (2009) avaliando diversos licores negros provenientes de fábricas de polpa kraft brasileiras encontrou razão de orgânico/inorgânico variando de 1,8 a 2,3 para cozimentos com número kappa de 17. Em geral, a fração orgânica é maior que a inorgânica, porém é variável com o rendimento do cozimento e com a demanda de carga alcalina para se cozinhar a madeira, ou seja, se o rendimento for menor, um maior conteúdo de fração orgânica estará dissolvida no licor.

O poder calorífico do licor kraft foi de 3.233 Kcal/kg, isso se deve ao elevado conteúdo de sólidos inorgânicos (49%) e também a porcentagem de carbono, hidrogênio, enxofre, nitrogênio e oxigênio. Júnior (2007) e Cardoso et al. (2009) avaliando o poder calorífico do licor kraft com kappa 18 e teor de sólidos de 15% encontraram 3.464 kcal/Kg e 3.485 kcal/kg.

3.3. Extração da lignina do licor negro kraft

3.3.1. Avaliação de diferentes ácidos minerais em diferentes concentrações para a precipitação da lignina

Na Tabela 5 encontram-se os rendimentos em extração de lignina no licor negro kraft obtidos nos diferentes ácidos minerais em diferentes concentrações.

Tabela 5 – Rendimento médio das ligninas (g/L) extraída do licor negro kraft a 15% ST

Concentração (v/v)	Rendimento médio da lignina em g /L			
	Ácido Nítrico (HNO ₃)	Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Ácido Fosfórico (H ₃ PO ₄)	Ácido Clorídrico (HCl)
20%	39,2 bB	55,0 aA	36,0 cC	38,0 bC
60%	36,2 cD	48,0 bB	49,6 bA	45,4 aC
100%	48,8 aC	54,9 aB	59,4 aA	45,2 aD

Médias seguidas de, pelo menos, uma mesma letra minúscula, dentro da mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Médias seguidas de, pelo menos, uma mesma letra maiúscula, dentro da mesma linha não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Observou-se que o rendimento de extração da lignina kraft precipitada no ácido clorídrico e ácido nítrico variou de 36,2 a 48,8 g/L de licor negro kraf, o qual foi relativamente baixo quando comparado ao ácido sulfúrico e ácido fosfórico (36,0 a 59,4 g/L). O maior rendimento em lignina kraft foi obtido no tratamento utilizando ácido fosfórico (59,4%) seguido do ácido sulfúrico 20% v/v (55%).

O ácido sulfúrico apesar de conter o enxofre na sua composição apresenta vantagens em relação ao custo e por obter o rendimento elevado na forma diluída (20% v/v). Observou-se, de modo geral que, quanto maior for a concentração do ácido, maior será o rendimento de lignina kraft extraída (Tabela 5) e menor o conteúdo de compostos inorgânicos presente (Tabela 6). Portanto, a porcentagem da recuperação da lignina Kraft foi influenciada pela concentração e o tipo de reagente utilizado para precipitá-la. Ibrahim e Chuah (2004) estudando o efeito de diferentes ácidos minerais na precipitação da lignina derivada de uma palmeira nativa da África, também encontraram essas mesmas tendências.

Tabela 6 – Valores médios de teores de inorgânicos presentes na lignina extraída por diferentes ácidos minerais

Concentração (v/v)	Teor de cinzas na lignina extraída utilizando diferentes tipos de ácidos (%)			
	Ácido Nítrico (HNO ₃)	Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Ácido Fosfórico (H ₃ PO ₄)	Ácido Clorídrico (HCl)
20%	1,21 aB	1,23 aB	1,76 bA	0,89 aC
60%	1,29 aB	1,05 aB	2,75 aA	0,82 aC
100%	0,96 aC	1,05 aB	1,71 bA	1,28 aB

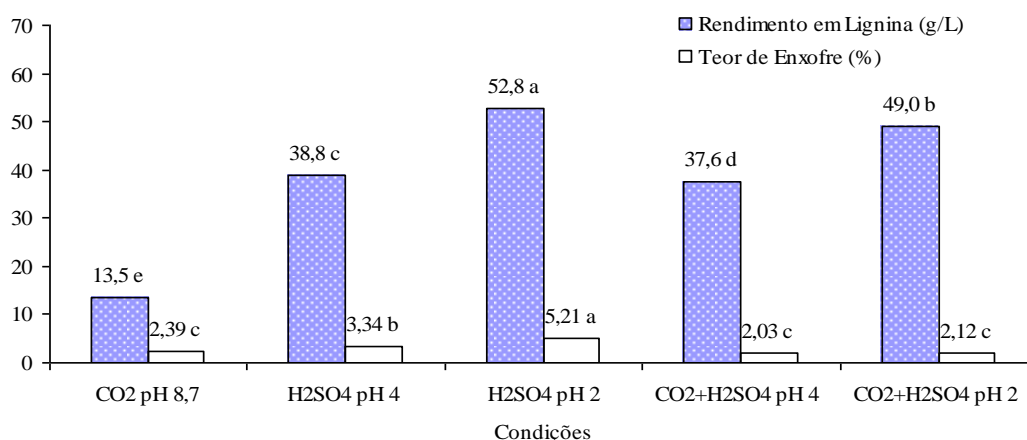
Médias seguidas de, pelo menos, uma mesma letra minúscula, dentro da mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Médias seguidas de, pelo menos, uma mesma letra maiúscula, dentro da mesma linha não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

De acordo com a Tabela 6 o maior teor de compostos inorgânicos foi encontrado para o ácido fosfórico independente da sua concentração. Sendo este ácido, considerado menos indicado para extração da lignina kraft, em função da elevada porcentagem de compostos inorgânicos, mesmo com seu elevado rendimento (Tabela 5).

3.3.2. Avaliação do rendimento em extração e do teor de enxofre na lignina kraft obtida do licor negro kraft a 15% de ST sob as várias condições

Na Figura 2 encontram-se os valores médios do rendimento em lignina, obtidos nas várias condições de extração e seu respectivos teores de enxofre.



Médias seguidas de, pelo menos, uma mesma letra dentro de cada análise não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Figura 2 – Rendimento e teor de enxofre na lignina kraft obtida em diferentes condições de extração.

De acordo com a Figura 2, maiores rendimentos em lignina foram observados para os tratamentos com o menor pH, independente da adição de CO₂. Para os tratamentos dentro do mesmo pH, observou-se uma redução no rendimento, com adição de CO₂, sendo assim, em se tratando de rendimento em lignina, o efeito do CO₂ foi negativo. O baixo rendimento em lignina pelo processo de carbonatação (13,5 g/L) foi devido ao elevado pH (8,7), que provavelmente pode ter isolado somente moléculas de lignina de baixa massa molecular. Cardoso et al. (2009), avaliando o conteúdo de lignina precipitada com H₂SO₄ 1N no pH 2, a partir de licor negro kraf de indústrias brasileiras, encontraram rendimentos de 39,7 a 42,3% para kappa 17. De acordo com a Figura 2, o rendimento em massa de lignina por massa de sólidos totais secos para o tratamento ácido no pH 2 foi de 35,2%. O baixo rendimento pode ser explicado pelo processo de polpação expresso pelo maior número kappa e a baixo teor de sólidos orgânicos (Tabela 3 e 4).

Os teores de enxofre variaram de 2,03 a 5,21% e os tratamentos, somente com H₂SO₄, apresentaram os maiores teores e foram estatisticamente diferentes dos demais. O maior teor de enxofre foi observado no tratamento com H₂SO₄ a pH 2 (5,2%), enquanto o menor teor foi no tratamento com carbonatação, sendo estatisticamente iguais. Assim, menores teores de enxofre foram detectados nos tratamentos com carbonatação em função da não ou menor adição de solução ácida. Sendo assim, em se tratando da qualidade da lignina, o processo de carbonatação apresentou efeito positivo.

A queima de combustíveis que contém enxofre (S) pode formar gases poluentes e com potencial bastante corrosivo quando entram em contato com a umidade do ar. Estes gases são os principais responsáveis pela ocorrência de chuva ácida (VIRMOND, 2007).

3.4. Caracterização da lignina kraft obtida pelo método de carbonatação seguida de acidificação no pH 2 para produção dos briquetes

3.4.1. Constituição química

Na Tabela 7 encontra-se a constituição química da lignina kraft.

Tabela 7 – Constituição química da lignina Kraft extraída do licor negro de eucalipto

Amostra	Glucanas (%)	Xilanas (%)	Galactanas (%)	Mananas (%)	Arabinanas (%)	Lignina Total (%)	S:G Rendimento	S:G
Lignina Kraft	0,4	4,8	0,5	ND	ND	93,0	1,52 : 0,96	1,58
Média	0,5	4,6	0,5	ND	ND	92,7	1,62 : 1,0	1,62
Média	0,5	4,7	0,5	ND	ND	92,9	1,57 : 0,98	1,60

ND= não determinado

De acordo com a Tabela 7, a lignina kraft obtida a partir do licor negro apresentou um rendimento de 93%. Esta proporção, em termos de lignina, é explicada pelas contaminações de material inorgânico e carboidratos presentes, assim, quanto maior a proporção destes dois últimos, menor será a proporção de lignina e, conseqüentemente, sua pureza. A obtenção da lignina totalmente pura é extremamente difícil, principalmente em função dos complexos lignina-carboidratos. Andrade (2010) obteve rendimento em lignina kraft de 93,1%, a partir da precipitação com H₂SO₄.

Em relação ao tipo de lignina (S e G), presente na lignina kraft, foi encontrado 1,57 mmol de unidades siringilas, valor este inferior ao encontrado para a madeira que lhe deu origem (Tabela 2). Enquanto que as unidades guaiacilas da lignina kraft foi de 0,98, apresentando-se praticamente semelhante à da madeira que lhe deu origem (Tabela 2). Isso indica que o processo de extração da lignina kraft foi mais eficiente nas unidades siringilas.

3.4.2. Massas molares por cromatografia de permeação em gel (GPC)

Os valores de massa molar média (M_w), massa molar numérica (M_n) e índice de polidispersidade são reconhecidos parâmetros para avaliar características de tamanho e linearidade de polímeros. A lignina kraft obtida apresentou massa molar numérica (M_n)=1176 unidades; massa molar média (M_w)= 5770 unidades e polidispersividade (M_w/M_n)=4,9. O índice de polidispersividade (IP) é um indicativo da faixa de variação das propriedades mecânicas do polímero. O ideal é que o IP seja o menos disperso possível para diminuir a variação nas propriedades.

Wang et al. (1992) comentaram que na lignina kraft é verificado um largo intervalo de valores de massa molar média, variando de 1000 g/mol a 12000 g/mol, dependendo da extensão de degradação e condensação que ocorrem durante o isolamento. Neste trabalho o intervalo de massa molar encontrado na análise de cromatografia para a lignina kraft extraída foi de 700 a 1060g/mol. Cardoso et al. (2009), avaliando a massa molar de lignina kraft extraída do licor negro de diversas indústrias brasileiras com número kappa 17 encontraram variações de 820 a 1050 g/mol.

A avaliação da massa molar é extremamente importante quando o polímero será submetido a elevadas temperaturas. De acordo com Fengel e Wegener (1984), quanto maior a massa molecular, mais alta será a temperatura de amolecimento da lignina. A totalidade dos procedimentos convencionais para a extração da lignina da madeira ocasionam mudanças estruturais, levando à obtenção de produtos que diferem significativamente quanto às propriedades físicas e químicas da protolignina, presente nos elementos da madeira.

Segundo Zaman e Fricke (1995), os íons de sódio são os responsáveis pela quebra das moléculas de lignina e, por conseguinte, pela diminuição da sua massa molar em soluções aquosas. O baixo valor da massa molar da lignina, proveniente do eucalipto, é explicado pela fácil deslignificação deste tipo de madeira e pelo alto teor de sódio presente no licor.

4. Conclusões

De acordo com o estudo realizado, foi possível concluir que:

A porcentagem de lignina extraída do licor negro kraft foi influenciada pelo valor de pH de precipitação e o tipo e concentração do reagente utilizado para precipitá-la.

Pelo processo de carbonatação obteve-se um menor rendimento da lignina extraída, porém com menor teor de enxofre, que é ambientalmente vantajoso.

Quanto maior o valor do pH utilizado na extração, maior o teor de cinzas presente na lignina para as mesmas condições de lavagem, influenciando, negativamente, seu uso energético. A extração da lignina do licor negro para fins energéticos deve ser realizada em pH de 2 a 3, condição onde se obteve um produto com menor teor de cinzas.

A concentração do licor kraft a 27% foi importante não só para obter um maior rendimento em lignina para um mesmo volume, mas também para reduzir o teor de enxofre na lignina obtida para energia.

Na avaliação da lignina nos diferentes pH, o teor de carbono fixo exerceu maior influência no poder calorífico do que o teor de materiais inorgânicos.

5. Referências Bibliográficas

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS-ASTM **D2015 - Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter**. Philadelphia, USA, 1982.

ANDRADE, A. S. Utilização de Micropartículas de lignina kraft combinada com amido anfótero visando o aumento das propriedades de papel de embalagem. Pós Graduação. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Paraná.p. 211.2010

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS -NBR 8112/83. Carvão vegetal-Análise Química Imediata. 1983, p. 6

COLODETTE J. L., GOMIDE J L; OLIVEIRA. C. R; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de Eucalipto no Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v.29, n. 1 p 129-137.2005

CARDOSO. M., OLIVEIRA, E.D., PASSOS, M. L. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. **Fuel**. v. 88, p. 756–763. 2009

CORTEZ, L.A., LORA., E. S., ALYARZA, J. A. C. **Biomassa para energia**. Editora Unicamp, p. 17, 2008

EL-SHEBAWY N. A. HASSAN M. A; DIAB M A. Uso de coagulantes poliméricos para maior eficiência na separação da lignina do licor negro de polpações Kraft e soda de resíduos agrícolas. **O Papel** . p 43-57. julho 2008.

- FALEIROS, M. Pioneiros para política setorial para eficiência energética. **O PAPEL**. n 4. Abril 2010.
- FENGEL, D., WEGENER, G. In: Wood Chemistry, Ultrastructure, Reações, Wide Gruyter, Berlin, 1984.
- FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 613 p.
- FIGUEROA, M. J. M., MORAES, P. D. de. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. **Ambiente Construído**, v. 9, n. 4, p. 157–174, nov. 2009.
- GLASSER, W.G. Potential role of lignin in tomorrow's wood utilization technologies. **Forest Products Journal**, 31 (3), 24-29, 1981.
- GOLDSCHMID, O. Ultravioleta Spectra. In: SARKANEM, K.; LUDWING, C.H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: J. Wiley, 1971. p.241-298.
- GOMIDE, J. L., DEMUNER, B. J. **Determinação do teor de lignina na madeira: método Klason modificado**. **O Papel**, v.47, n.1, p.36-38, 1986.
- GULLICHSEN, J. PAULAPURO, H. Forest products chemistry. In Stenius, P. **Papermarking science and technology** . v.3, Helsinque, 2000, 350 p.
- IBRAHIM M.N. M.; CHUAH S.B. Characterization of Lignin Precipitated From the Soda Black Liquor of Oil Palm Empty Fruit Bunch Fibers by Various Mineral Acids. **AJSTD** vol. 21 Issue 1 p.57-67. (2004).
- JÚNIOR, D. L. Métodos Alternativos para aproveitamento das hemiceluloses da madeira de eucalipto na indústria de celulose Kraft. 2007. p. 1-128. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- KALIYAN, K., MOREY, R. V. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. **Biomass & Bioenergy**. v. 33, n. 3, p. 337–359, USA, 2009.
- LIN, S.Y.; DENCE, C.W. **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. p.578.
- LORA, E. E. da S. Perspectivas da utilização da biomassa com fins energéticos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, 26., 1997, Campina Grande. **Anais...** Campina Grande: UFPB, 1997. p. 176.
- MYREEN, B. (2001) A new approach to the non-wood black liquor problem. In:TAPPI 2001 Pulping Conf *Non-Wood panel*, Seattle, WA.
- PINHEIRO, P. C. DA C.; VIANA, E.; REZENDE, M.E.A. DE; SAMPAIO, R. S. A produção de carvão vegetal. 2 ed. rev. e atual. Belo Horizonte: [s.n]. 2008. 103 p.
- Scan Test Standard of Scandinavian Pulp, Paper and Board – **SCAN - CM 49-93**. Stockholm, 1994.

SJOSTROM, E. (1993) Wood chemistry: Fundamentals and applications 2nd ed., San Diego: Academic Press.

TABATABAI, M.A, BREMNER, J.M. An alkaline oxidation method for determination of total sulphur in soils. **Soil Science Society American Proceeding**, Madison, v. 34, p. 62-65, 1970.

Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI -. **Test methods T 257 cm-85: sampling and preparing wood for anelysis**. Atlanta: Tappi Technology Park, 1996. v.1.

Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI. **Preparation of wood for chemical analysis**. T 264 om-88. TAPPI test methods. Atlanta: TAPPI Press.1996.

Technical Association of the Pulp and Paper Industry-TAPPI. **Test methods**. Atlanta, 1992

Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI. **Standard methods of technical association of the pulp and paper industry**. Atlanta: 2002.

Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI 650 cm-89. **Solids content of black liquor**. 2003, p. 1-10.

TITA S. P. S., PAIVA J. M. F., FROLLINI E. Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 12, nº 4, p. 228-239, 2002.

VIRMOND, E. Aproveitamento do lodo de tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte de energia. 2007. 134 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

WALLBERG, O., LINDE, M., JONSON, A. Extraction of lignin and hemicelluloses from black liquor. *Desalination*, p. 413-414, 2006.

WALLIS, A., WERNE, R., WRIGHT, P. Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps. **Appita Journal**, Melbourne, v.49, p.427-432, 1996.

WANG, J., MANLEY, J., FELDMAN, D. **Synthetic Polymer-Lignin Copolymers and Blends**, **Prog. Polymer Science**. V. 17. Pergamon Press Ltd, Grã-bretanha, p. 612, 1992.

ZAMAN, A. A. E., FRICKE, A.L. Effects of Pulping Conditions and Black Liquor on Viscosity of Softwood Kraft Black Liquors: Predictive Models. **Tappi Journal**, vol.78, num.10, p.107-118, 1995.

CAPÍTULO 2

QUALIDADE DA LIGNINA KRAT E RESÍDOS DA INDÚSTRIA MOVELEIRA PARA GERAÇÃO DE ENERGIA

Resumo: Transformar resíduos de material lignocelulósico em energia é uma das alternativas para evitar o destino inadequado deste material no ambiente, aumentar a qualidade no suprimento de energia e reduzir custos. Definem-se como resíduos das indústrias de base florestal, as sobras que ocorrem no processamento mecânico, físico ou químico, e que não são incorporadas ao produto final. A geração de resíduos tem sido significativa no setor florestal, as indústrias de base deparam-se com problemas de ordem ambiental, devido à grande quantidade de resíduos gerados. O objetivo deste trabalho foi caracterizar diferentes tipos de resíduos da indústria florestal e avaliar o seu potencial para aproveitamento energético. Os materiais utilizados foram resíduos de maravalha, painéis e lignina Kraft. A caracterização foi realizada em função da constituição química, análise elementar, análise química imediata e poder calorífico superior. Os materiais foram também classificados a partir da pirólise por CG/MS e quanto a sua periculosidade. Verificou-se que todos os materiais foram classificados como Classe II A- Não perigosos e não inertes e com potencial para uso energético.

Palavra-chave: resíduo sólido, biomassa, energia

CHAPTER 2

QUALITY OF THE KRAFT LIGNIN AND WASTE OF FOREST BIOMASS TO GENERATE ENERGY

ABSTRACT

In order to transform waste of lignocellulosic material into energy, one of the alternatives is to avoid the inadequate destination of this material in the environment, increase the quality of energy supply and reduce costs. It is defined as waste from a forest-based industry, the leavings from the mechanical, physical or chemical processing which are not included in the final product. The generation of waste has been significant in the forest sector. The forest-based industries face environmental problems due to the large quantity of waste produced. The objective of this work was to characterize different wastes and evaluate their energy use potential. The materials used were shavings particles, panels and kraft lignin. The characterization was carried out according to the chemical constitution, elementary analysis, immediate chemical analysis and higher heating power. The materials were also classified according to the pyrolysis per CG / MS and according to dangerousness. It was observed that all the materials were classified as Class II A – not dangerous and not inactive. Both materials have energy use potential.

Keyword: solid waste, biomass, energy

1. Introdução

O aproveitamento da biomassa tem sido visto como uma das alternativas para a geração de energia, não só pelas vantagens econômicas decorrentes da sua utilização, em geral, sem valor de mercado e vantagens ambientais a partir da não contaminação decorrente da deposição de resíduos no meio ambiente. No entanto, os resíduos lignocelulósicos geralmente apresentam baixa densidade, alta umidade e granulometria com tamanho e formas variadas, além de se encontrarem dispersos no ambiente dificultando o seu aproveitamento energético (SILVA, 2007). Segundo Quirino (1991) um resíduo lignocelulósico pode ser reciclado e reutilizado como matéria em um processo diferente daquele que lhe deu origem.

O baixo rendimento da maioria das indústrias de base florestal tem como consequência o elevado número de resíduos gerados, prejudicando a lucratividade da atividade. Resíduos não só representam um problema econômico, através do desperdício, como também um sério problema ambiental. Estes problemas podem ser revertidos em soluções, se forem adotadas medidas eficientes de gerenciamento dos resíduos, para que estes sejam transformados através de técnicas simples e de baixo custo em matérias-primas. A sua utilização é fundamental para poupar o uso de madeira virgem e reduzir o volume de resíduos gerados, além de colaborar para o aumento da receita da indústria.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar e avaliar o potencial de uso da lignina kraft e mais dois tipos de resíduos de madeira e aparas provenientes da indústria de móveis, para geração de energia.

2. Material e Métodos

2.1. Material

Utilizou-se neste estudo: resíduos de madeira de diversas espécies, provindos de serrarias, na forma de maravalha; resíduos de painéis compostos por aparas de MDP (Medium Density Particleboard) e MDF (Medium Density Fiberboard), provenientes de madeira de *Pinus*, ambos com acabamento do tipo BP, misturados na proporção de 1:1, em função de possuírem tipos de contaminantes semelhantes e grande disponibilidade nas indústrias moveleiras e lignina extraída do licor negro, oriundo do processo Kraft.

2.2. Métodos

Os resíduos de aparas de painéis foram triturado em moinho martelo, buscando com sua fragmentação a homogeneização do material. Em seguida as partículas foram classificadas por um peneiramento, selecionadas as partículas que passaram pela peneira de malha de 5,67 e ficaram retidas numa peneira de malha de 2,77 mm². A maravalha também passou pelo mesmo processo de classificação. A lignina utilizada foi isolada do licor negro do processo de polpação kraft.

2.2.1. Propriedades química e física dos resíduos

Para a análise química, as partículas (maravalha de madeira e painéis) foram reduzidas a frações menores, empregando-se para tal procedimento o moinho Willey, conforme a norma TAPPI T 257 om-92. As partículas foram selecionadas em um jogo de peneiras, possuindo as malhas de 40 e 60 mesh, segundo a norma da Tappi T 204 cm-97 (1997). A densidade a granel foi realizada a partir da determinação da massa de um volume conhecido, utilizando-se de um recipiente de 131 cm³. Na Tabela 1 encontram-se as análises realizadas e suas normas correspondentes

Tabela 1 – Propriedades dos resíduos e suas respectivas metodologias utilizadas

Características	Metodologia
Teor de umidade	ABNT NBR 11941
Extrativo	TAPPI T264 cn-97
Lignina insolúvel	GOMIDE e DEMUNER (1986)
Lignina solúvel	GOLDSCHMID (1971)
Teor de Carboidratos*	WALLIS et al. 1996
Análise Química Imediata	ABNT NBR 8112 (1983)
Poder Calorífico Superior	ASTM D-2015-66
Análise Elementar	De acordo com o manual do equipamento CHNS- com módulo O
Lignina Siringila/Guaiacial	LIN e DENCE (1992)

*Glicana, xilana, galactana, manana, arabinana

2.2.2. Análise termogravimétrica dos resíduos (TGA)

Para as análises termogravimétricas, as partículas dos resíduos foram reduzidas em um moinho do tipo ciclone, a uma fração de granulometria de 100 mesh e secas a 0% de umidade. As amostras foram secas em estufa a 103 ± 2 °C, por 24 horas. Os resultados foram obtidos em duplicatas a partir de um aparelho TGA 50, da marca SHIMADZU, utilizando um fluxo de nitrogênio de 50 ml/min. A massa das amostras submetidas ao teste foi de, aproximadamente, 4 mg. Os termogramas foram obtidos com

variações de temperatura desde a ambiente até 550 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto.

2.2.3. Classificação dos resíduos

A classificação dos resíduos quanto à sua periculosidade seguiu as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT / NBR 10004 (ABNT, 2004). Para a avaliação da imobilização dos contaminantes, foram empregados os ensaios de lixiviação e solubilização, propostos, respectivamente, pela NBR 10.005 e 10.006 (ABNT, 2004).

Os testes de lixiviação foram realizados para classificar os resíduos em perigosos (Classe I) ou não perigosos (Classe II), podendo este ser considerado não inerte (Classe IIA) ou inerte (Classe II B). A análise dos resultados verificados nos testes de lixiviação foi realizada com auxílio da listagem de substâncias e compostos classificados como perigosos, apresentados na norma já mencionada.

A maravalha e os resíduos de painéis, assim como as cinzas resultantes da sua combustão, foram classificados de forma individual. Porém, a lignina kraft foi misturada ao resíduo de maravalha na proporção de 1:5, em função da elevada quantidade de lignina kraf requerida para a análise.

2.2.4. Pirólise/cromatografia por CG/MS

As análises de pirólise das três amostras avaliadas (maravalha, painéis e lignina kraft) foram realizadas em cromatógrafo a gás modelo QP 5050A marca SHIMADZU, equipado com detector de massa e acoplado a um pirolisador, modelo PYR-4A.

O espectrômetro de massa foi operado no modo de ionização por impacto de elétrons com energia de 70 eV e varredura de massas no intervalo de 50 a 400 u.m.a. A temperatura do detector foi de 290 °C. Para registro e análise dos pirogramas, o aparelho foi acoplado a um microcomputador, utilizando-se o programa GC Solution.

Para a pirólise das amostras, em torno de 0,10 mg de material, foi injetado em um pirolisador com uma razão de Split 1/10 a 550 °C por cerca de 10 segundos. O gás hélio foi utilizado como carreador, com fluxo de 1,0 mL por minuto.

Os compostos foram separados em uma coluna capilar DB5 (30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de filme), com temperatura programada em 45 °C por 4 minuto até alcançar 240 °C numa taxa de aquecimento de 4 °C por minutos, permanecendo nessa temperatura por 30 minutos. A identificação dos

compostos foi feita com base nos bancos de dados, Wiley7; NIST 08; NIST 08s; NIST 05 e NIST 05s.

2.2.5. Delineamento experimental

As propriedades físicas e químicas dos três resíduos (maravalha, painéis e lignina kraft) foram interpretados por meio do delineamento inteiramente casualizado, com 3 repetições. Ao observar diferenças significativas entre os resultados encontrados, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

3. Resultados e Discussão

3.1. Propriedades físicas e químicas dos resíduos

Na Tabela 2 são apresentados os valores médios da análise química elementar dos diferentes resíduos de biomassa

Tabela 2 – Valores médios de análise elementar dos materiais

Resíduos	Análise elementar (%)				
	C	H	O	N	S
Maravalha	49,55 b	5,90 a	44,20 a	0,19 b	0,17 b
Painéis	46,40 b	5,70 b	43,36 a	4,44 a	0,11 b
Lignina kraft	60,70 a	5,40 b	30,06 b	0,20 b	1,29 a

Médias seguidas da mesma letra, na coluna, não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste Tukey.

O teor de carbono dos resíduos avaliados variaram de 46,40% a 60,70%, sendo o maior percentual observado para a lignina extraída do licor kraft (60,70%), sendo estatisticamente diferente dos demais. Para o teor de hidrogênio observou-se que os resíduos de painéis e lignina kraft foram estatisticamente iguais e menor que o resíduo de maravalha, variando de 5,40% a 5,90%. Materiais lignocelulósicos, que contêm maiores teores de carbono e hidrogênio, possuem maior capacidade térmica, em função da maior energia liberada por eles na reação de combustão. O teor de oxigênio dos resíduos foi de 30,06% a 44,20%. A lignina kraft apresentou o menor valor (30,06%), sendo esse significativamente diferente dos demais. Os resíduos provenientes de painéis obtiveram o maior valor de nitrogênio, sendo estatisticamente diferente dos demais. Isso se deve à presença de aditivos e adesivos que contêm quantidade significativa de compostos à base de amina. Para a lignina kraft, o teor de enxofre encontrado foi em

torno de nove vezes superior aos outros materiais. Apesar de o enxofre liberar energia durante a queima, ele provoca corrosão nos equipamentos e emissão de gases poluentes.

Na Tabela 3 são apresentados os valores médios da composição química dos resíduos.

Tabela 3 – Valores médios da análise química dos resíduos

Material	Caracterização Química (%)				
	Celulose	Hemiceluloses	Lignina Total	Extrativo	S/G(mmol/mmol)
Maravalha	48,3 a	14,1 b	32,25 b	4,77 b	2,40 a
Resíduos de painéis	46,6 a	14,9 b	31,80 b	10,67 a	1,34 b
Lignina kraft	0,5 b	5,2 a	92,90 a	-	1,61 b

Médias seguidas da mesma letra, na coluna, não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste Tukey.

Observou-se que não houve diferença significativas para os teores de celulose, hemiceluloses e lignina total entre os resíduos de painéis e maravalhas. Os extrativos totais presentes em maior quantidade nos resíduos de painéis (10,67%), deve-se a presença de adesivos e aditivos que também foram solubilizados durante a extração química. A relação siringila/guaiacila (S/G) da lignina das amostras dos resíduos de painéis e da lignina kraft foram inferiores e diferiram estatisticamente da maravalha. O menor valor encontrado para as amostras de resíduos de painéis se deve ao conteúdo predominante de unidades guaiacila, presente nas espécies do gênero *Pinus*, sendo este um dos gêneros utilizados como matéria prima para a produção de painéis MDF. A menor relação S/G é requerida para compostos lignocelulósicos com fins energéticos, uma vez que, a menor quantidade de unidades siringilas, em relação às unidades guaiacilas presentes nas estruturas da lignina, retardam a degradação térmica durante a combustão (PEREIRA, 2012).

Na Tabela 4 são apresentados os valores médios para densidade, poder calorífico superior e análise química imediata dos diferentes resíduos.

Tabela 4 – Valores médios de análise química imediata, poder calorífico superior e densidade dos materiais.

Materiais	Análise química imediata (%)			PCS (Kcal/Kg)	Dens(g/cm ³)
	TMV	CF	CNZ		
Maravalha	83,92 a	15,50 b	0,59 a	4.729 b	0,160 b
Resíduos de painéis	82,80 a	16,53 b	0,67 a	4.522 b	0,140 b
Lignina Kraft	74,05 b	25,46 a	0,49 a	5.737 a	0,392 a

Médias seguidas da mesma letra, na coluna, não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste Tukey.

Observa-se que as partículas de maravalha e de resíduos de painéis não diferiram entre si, independente do parâmetro avaliado. A lignina apresentou de forma significativa maior teor de carbono fixo (CF) e menor teor de materiais voláteis (TMV). Não houve diferença significativa no teor de cinzas dos resíduos. Os teores de materiais voláteis e carbono fixo na madeira, estão de acordo com Brito e Barrichello (1982) que preconizaram, em termos gerais, teores de materiais voláteis entre 75 a 85% e carbono fixo entre 15% a 25%. A literatura apresenta um teor de cinzas em torno de 0,5% nas madeiras em geral (FENGEL e WEGENER, 1989).

Segundo Moraes et al. (2004), nos combustíveis sólidos como a madeira, a quantidade de material volátil varia entre 76 e 86 % em base seca, sendo responsável pela maior parte da geração de calor na combustão.

A baixa densidade apresentadas pelos resíduos de maravalha e painéis na Tabela 4 reforçam a vantagem competitiva do reaproveitamento dos resíduos na forma de produtos compactados em comparação às formas de partículas, em função do baixo valor encontrado. Esse ganho se reflete na redução dos custos de transporte e armazenagem dos resíduos, concentrando muito mais energia por volume de material (densidade energética).

3.2. Análise termogravimétrica dos resíduos (TGA)

A Figura 1 apresenta a massa residual em função das faixas de temperaturas de 45°C a 550°C, durante a degradação térmica.

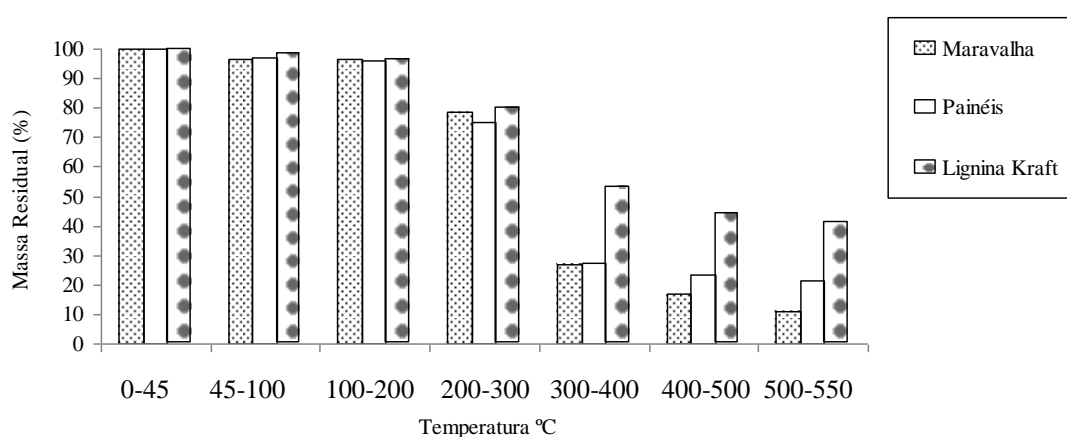


Figura 1 – Massa residual da degradação térmica dos materiais.

Observou-se que até a temperatura de 200 °C houve pouca variação na perda de massa, para os três diferentes tipos de resíduos. A partir da temperatura de 200°C ocorreu uma mais acentuada perda de massa, sendo que do total da massa inicial das

partículas de maravalha 78,44% se mantiveram após 300°C; 75,08% para as partículas dos resíduos de painéis e 79,86% da lignina kraft. A perda de massa inicial de todos os materiais avaliados, pode ter sido proveniente da perda de umidade e da decomposição térmica inicial dos constituintes químicos da madeira, além de outros componentes, que poderiam estar presentes nas partículas dos resíduos.

Durante a degradação térmica dos polímeros em taxa de aquecimento lenta e atmosfera inerte, a maior perda de massa da celulose ocorre entre 300 e 400 °C, a das hemiceluloses entre 250 e 350°C, e a da lignina entre 250 e 450 °C (ALÉN et al., 1996).

Entre 150 °C e 300°C ocorrem o rompimento das ligações de carbono e, em torno de 300 °C as ligações laterais alifáticas começam a romper fora do anel aromático. No caso da lignina kraft a degradação inicia-se em faixas inferiores a lignina nativa, uma vez que a lignina já sofreu modificações advindas do processo de polpação kraft.

Na temperatura final da degradação térmica, a lignina kraft manteve o maior percentual de massa residual 41,32% seguida das partículas de resíduos de painéis (21,45%) e partículas de maravalha (11,06%). A presença da espécie de *Pinus* com elevada estrutura do tipo guaiacil presente nos painéis de MDF possivelmente contribuiu para o elevado valor de massa residual das partículas desse resíduo, além da presença de tinta, vernizes e cola presente nos painéis.

Para a lignina kraft, a perda de massa compreendida entre 100 e 300°C pode ser também um indício da presença de fração de carboidrato contaminantes na amostra. Para as partículas de resíduos de painéis os componentes adicionais que constituem tais resíduos, além da madeira, podem ter iniciado a sua decomposição e registrado a perda de massa. A perda de massa apresentada pela lignina na faixa de temperatura de 300°C a 400°C foi bem menor quando comparada às partículas de maravalha e painéis, isso se deve a estrutura e resistência térmica da lignina a essa temperatura.

3.3. Análise de periculosidade dos materiais

Observou-se que, para os valores das análises dos parâmetros orgânicos voláteis e semivoláteis no extrato lixiviado dos diferentes resíduos, que os compostos avaliados para todas as amostras apresentaram limites inferiores aos determinados pela NBR 10004 (Anexo A Tabela 1 A). Os resíduos de madeira foram classificados como resíduo Classe II por se enquadrarem como resíduos não perigosos de acordo com o Anexo H da NBR 10004. São também classificados como resíduos não inertes, por apresentarem propriedades de combustibilidade e de biodegradabilidade.

A lixiviação é um termo geral para se referir a mecanismos físicos e químicos complexos, a fim de mobilizar um contaminante e o transportar para fora do resíduo. Os resultados das análises dos elementos inorgânicos do extrato lixiviado dos resíduos e das cinzas geradas pela combustão encontram-se no Anexo A (Tabela 2A). Os elementos inorgânicos do extrato lixiviado estão abaixo dos limites estabelecidos pela NBR 10004, assim, todos os resíduos foram classificados como Resíduos Classe II (não perigoso). Contudo, no resíduo da mistura de MDP e MDF foi encontrado um valor de concentração de cromo nas cinzas (3,511 mg/L), próximo do limite estabelecido pela norma NBR 10004. Provavelmente, devido à presença de revestimentos, tipo BP, nesses painéis. Vale ressaltar que isso não inviabiliza a utilização desses resíduos para fins energéticos.

São apresentados na Tabela 5 as concentrações médias dos elementos inorgânicos encontrados nos extratos solubilizados da mistura de partículas de maravalha e lignina kraft.

Tabela 5 – Concentração média dos elementos inorgânicos do extrato solubilizado para mistura de partículas de maravalha e lignina kraft na proporção de 5:1

Elementos (mg/L)	Maravalha + Lignina kraft (5:1)	Limite máximo no extrato solubilizado do resíduo NBR 10004/2004-ABNT
Alumínio total	1,28*	0,2
Arsênio	<0,01	0,01
Bário	0,06	0,7
Cádmio	0,009*	0,005
Chumbo	0,11*	0,01
Cianeto	0,97*	0,07
Cloreto	42	250,0
Cobre	0,01	2,0
Cromo total	<0,01	0,05
Fenóis	0,97*	0,01
Ferro total	0,3	0,3
Fluoreto	0,43	1,5
Manganês total	0,24*	0,1
Mercúrio	<0,0002	0,001
Nitrogênio nitrato	3,22	10,0
Prata	<0,001	0,05
Selênio	<0,01	0,01
Sódio	46	200,0

Cont... Tabela 5 – Concentração média dos elementos inorgânicos do extrato solubilizado para mistura de partículas de maravalha e lignina kraft na proporção de 5:1

Sulfato	500*	250,0
Surfactantes	1,73*	0,5
Zinco	0,05	5,0

* Elementos com limites superiores dos limites padrões da Norma NBR 1004.

Observa-se que as concentrações encontradas de alumínio total, cádmio, chumbo, cianeto, fenóis, manganês total, sulfato e surfactantes no extrato solubilizado do resíduo, contendo lignina kraft, foram superiores aos limites padrões preconizados pela NBR 10004 (ABNT, 2004), o que o caracteriza como resíduo CLASSE II A - NÃO INERTE. Este resultado pode ser explicado pelas declarações de Matos (2011), onde afirma que o solo possui capacidade de retenção de metais pesados, o que os torna em geral, pouco biodisponível. Contudo, se a capacidade de recepção do solo for ultrapassada, os metais poderão permanecer na solução ou complexo de troca do solo e, dessa forma, serem absorvidos pelas plantas, entrando, assim, na cadeia alimentar, ou serem lixiviados para o subsolo.

3.4 Cromatografia por CG/MS

Para a análise cromatográfica por CG/MS, somente os compostos com similaridade maior que 80% foram apresentados neste estudo. Os pirogramas dos resíduos e a estrutura molecular dos referidos compostos encontram-se no Anexo A (Figura 1A a 3A).

Na Tabela 6 são apresentados os resultados dos compostos, identificados através das análises de CG-MS.

Tabela 6 – Análise de CG/MS dos diferentes resíduos

Pico ¹	Nomes	TR/min	Área (%)		
			Maravalha	Resíduos (MDP +MDF)	Lignina kraft
1	2-metil-3-buten-1-ol	1,575		5,68	
2	Ácido etanóico	1,617			18,16
3	NI	1,825		2,00	
4	Ácido 3-metilpentanóico	2,133	25,17		
5	2-amino-1,3-propanediol	2,133		18,54	
6	Ácido tiofeno-2-acético éster benzílico	3,583			2,47
7	NI	5,050			5,00
8	1,4-dimetilpirazol	5,083		7,48	
9	1,4-dimetilpirazol	5,108	4,72		
10	2-metil-2-ciclopenten-1-ona	7,400			3,08

Cont...Tabela 8 – Análise de CG/MS dos diferentes resíduos

11	2-metil-2-ciclopenten-1-ona	7,533			
12	Ciclohexanona	8,575		2,51	
13	5-metil-3-hidrofurano-2-ona	8,725	6,13		
14	NI	9,800	1,92		
15	1,4-dimetil-3-pirazolidinona	11,158		6,42	
16	NI	11,225			8,29
17	3-metil-2,4-imidazolidinadiona	11,367	5,05		
18	3-metilciclopentan-1,2-diona	12,567		4,13	
19	2-hidroxibenzaldeído	12,608			2,27
20	3-metilciclopentan-1,2-diona	12,667	3,01		
21	2-metilfenol	13,683			5,66
22	<i>p</i> -guaiacol	14,592			21,88
23	Guaiacol	14,625		5,81	
24	Guaiacol	14,733	7,24		
25	2-hidroxi-6-metilbenzaldeído	16,125			1,30
26	1,2-dimetoxibenzeno	16,800			0,62
27	NI	17,000			
28	2,4-dimetilfenol	17,308			2,23
29	2-metoxi-6-metilfenol	17,992			3,06
30	4-metilguaiacol	18,542			3,54
31	4-metilguaiacol	18,592		5,41	
32	4-metilguaiacol	19,675	3,68		
33	3,4-dimetoxitolueno	20,267			1,07
34	NI	20,550			0,86
35	4-etilguaiacol	21,692			3,3
36	NI	21,717		4,38	
37	4-etilguaiacol	21,775	4,2		
38	4-vinilguaiacol	22,992			5,15
39	4-vinilguaiacol	23,067		7,37	
40	4-vinilguaiacol	23,192	9,45		
41	Siringol	24,358			9,23
42	Siringol	24,442		3,76	
43	Eugenol	24,492		3,09	
44	Siringol	24,567	7,84		
45	3,4-dimetoxiestireno	25,983		0,50	
46	<i>trans</i> - <i>m</i> -propenilguaiacol	26,200		1,88	
47	Isoeugenol	26,267	2,19		
48	4-metilsiringol	27,567			2,83
49	Isoeugenol	27,600		12,12	
50	<i>trans</i> - <i>m</i> -propenilguaiacol	27,717	11,6		
51	3,4,5-trimetoxi tolueno	30,033		1,34	
52	1,2,3-Trimetoxi-5-metilbenzeno	30,108	1,09		
53	2-metoxi-4-metil-6-propenilfenol	30,325		0,65	
54	3,5-dimetoxiacetofenona	31,342		5,85	
55	3,5-dimetoxiacetofenona	31,417	5,8		
56	Metoxieugenol	32,400		1,08	
57	Metoxieugenol	32,433	0,91		

1=Número do pico pela ordem de eluição da coluna. RT=Tempo de retenção do composto na coluna, minutos. %A = Porcentagem de área normalizada. A quantificação exata somente é possível com a construção de curvas de calibrações. NI = não identificado

Para a amostra de maravalha, vários compostos foram identificados, no entanto, o mais predominante foi o ácido 3-metil pentanóico, com 25,17%, de proporção relativa e tempo de retenção de 2,133 min, as amostras das partículas de painéis apresentaram, como composto predominante, no mesmo tempo de retenção, o 2-Amino-1,3-propanediol (18,54%), atribuído a compostos nitrogenados. As amostras de partículas de maravalha apresentaram, como composto predominante, o *p*-guaiacol, com 21,88% de proporção relativa.

4. Conclusões

De acordo com o estudo realizado foi possível concluir que:

Os materiais avaliados apresentaram elevado índice de combustibilidade (elevado poder calorífico e baixo conteúdo de cinzas) e baixa periculosidade.

O uso da lignina kraft pode ser utilizado na forma de mistura com outros produtos com a finalidade de reduzir a concentração de elementos inorgânicos no extrato solubilizado.

Os materiais avaliados possuem potencial energético, porém mais indicado para produção de briquetes e/ou pellets, devido a sua baixa densidade a granel.

5. Referências Bibliográficas

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Conjunto de Normas sobre resíduos. NBR 10004, NBR 10005, NBR 10006, NBR 10007. Resíduos Sólidos. Classificação. Procedimentos. Amostragem.** Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11941. . Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ALÉN, R.; KUOPPALA, E.; OESCH, P. Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.36, p.137-148, 1996.

BRITO, J.O.; BARRICHELO, L.E.G. **Aspectos técnicos da utilização o da madeira e carvão vegetal como combustíveis.** In: SEMINÁRIO DE ABASTECIMENTO ENERGÉTICO INDUSTRIAL COM RECURSOS FLORESTAIS, 2., 1982, São Paulo. São Paulo, 1982. p. 101-137.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions.** Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 613 p.

GOLDSCHMID, O. Ultravioleta Spectra. In: SARKANEM, K.; LUDWING, C.H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions.** New York: J. Wiley, 1971. p.241-298.

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

LIN, S.Y.; DENCE, C.W. **Methods in lignin chemistry.** Berlin: Springer-Verlag, 1992. 578 p.

MATOS, A. T. **Poluição Ambiental Impactos no Meio Físico.** Viçosa, MG. Editora UFV.260p. 2011.

MORAIS, S. A. L. de, NASCIMENTO, E. A. do, MELO D. C. de. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I – estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore.** v. 29, n. 3, p. 461-470, 2004.

PEREIRA, B. L. C. **QUALIDADE DA MADEIRA DE *EUCALYPTUS* PARA A PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL.** Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) UFV- Universidade Federal de Viçosa- Viçosa, MG. 2012. 99 p.

QUIRINO, W. F. Características de briquetes de carvão vegetal e seu comportamento na combustão. 1991.64 p. **Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) ESALQ.** Universidade Estadual de São Paulo. Piracicaba.

SILVA, C. A. da. Estudo técnico-econômico da compactação de resíduos madeiros para fins energéticos. 2007. 68 p. Dissertação (Mestrado em Planejamentos de Sistemas Energéticos) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SCHMIDL, W., DONG, D. E FRICKE, A.L. “Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Kraft Lignins,” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol.197, p.21-30 (1990)

VITAL, B. R. **Métodos de determinação da densidade da Madeira.** Viçosa, MG: SIF, 1984. 21 p. (SIF, Boletim Técnico, 1).

WALLIS, A.; WERNE, R.; WRIGHT, P. Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps. **Appita Journal**, Melbourne, v.49, p.427-432, 1996.

CAPÍTULO 3

ADIÇÃO DA LIGNINA EXTRAÍDA DO LICOR NEGRO KRAFT PARA PRODUÇÃO DE BRIQUETES

Resumo: A fim de melhorar a eficácia global da produção de energia, uma estratégia é o modelo de biorrefinarias, em que todos os componentes de biomassa são totalmente utilizados para produzir uma gama de produtos de maior valor agregado. A lignina kraft é um dos produtos oriundos do processo de produção de celulose e que pode ser utilizado na confecção de materiais densificados. O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento da adição da lignina extraída do licor negro kraft a briquetes confeccionados com resíduos da indústria moveleira na forma de maravalha e partículas de painéis; em diferentes proporções. Os briquetes foram produzidos em briquetadeira laboratorial, usando as temperaturas de 60, 75 e 90°C. O tempo de compactação e resfriamento foi de 5 minutos e pressão $68,9 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ (1000 PSI). Determinou-se a carga de ruptura, o poder calorífico superior, a composição química imediata e elementar dos briquetes e as propriedades físico-mecânicas. A adição de lignina kraft aos resíduos de madeira nas proporções e temperatura adequadas apresentou vantagens de aumento de resistência mecânica dos briquetes. A lignina kraft apresentou vantagens como aglutinante na produção de briquetes de resíduo de madeira em duas situações: a) temperatura de compactação de 90°C com adição de 20% de lignina kraft e, b) temperaturas de 60 e 75°C de compactação na proporção de adição de 40 e 60% de lignina kraft, respectivamente. Por outro lado a produção de briquetes com elevado poder calorífico superior foi inviabilizado em função da redução da qualidade físico-mecânica dos briquetes com maiores proporções de adição de lignina kraft.

Palavra-chave: briquetes, aglutinante, resíduo indústria moveleira

CHAPTER 3

ADDITION OF LIGNIN EXTRACTED FROM KRAFT BLACK LIQUOR FOR THE PRODUCTION OF BRIQUETTES

ABSTRACT

In order to improve global effectiveness of energy production, a strategy is the model of biorefineries in which all the components of biomass are totally used to produce a range of products with aggregated value. The kraft lignin is one of the products originated in the process of cellulose production that can be used in making densified products. The objective of this work was to evaluate the behavior of the addition of kraft lignin to wood waste, in the form of shavings and panel particles in different proportions. The briquettes were produced in laboratory briquetting, using the temperatures of 60, 75 and 90°C. The pressing and cooling time was 5 minutes and pressure $68,9 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ (1000 PSI). In order to evaluate chemical properties of briquettes, the immediate chemical analysis, elementary and the higher heating power were determined. Briquettes quality was evaluated through determining the physical and mechanical properties. The kraft lignin in the adequate proportions and temperature showed advantages in the increase of resistance and durability. The production of briquettes with increased higher heating

power was unviable due to the reduction of physical-mechanical quality of the briquettes with higher proportions of kraft lignin addition. However the kraft lignin presented advantages such as agglutinative in briquettes production from wood waste at a pressing temperature of 90°C with addition of 20% of kraft lignin, and at pressing temperatures of 60 and 75°C at a proportion of addition of 40 and 60% of kraft lignin to wood waste, respectively.

Keywords: briquetting, agglutinative, furniture industry waste

1. Introdução

A atividade biológica produz 300 bilhões de toneladas por ano de biomassa vegetal, pela fotossíntese. A celulose e a lignina são os constituintes mais importantes e, por conseqüência, os compostos naturais mais abundantes na terra (BELGACEM et al., 2004).

Nos últimos anos, tem surgido um grande interesse mundial no desenvolvimento de tecnologias “verdes” que possibilitam a utilização de produtos de menor impacto ambiental. A química “verde”, como um todo, implica no desenvolvimento de processos químicos e produtos que levem a um ambiente mais limpo, saudável e sustentável (WARNER et al., 2004).

Neste contexto, os subprodutos das indústrias têm recebido especial atenção a fim de garantir a preservação ambiental e proporcionar um melhor padrão de vida à sociedade. Dentre as pesquisas nesta área, as que buscam a aplicação de recursos naturais na preparação dos materiais vêm crescendo, podendo-se destacar o uso de lignina para diversas aplicações, como, por exemplo, resinas fenólicas e peletes na indústria alimentícia. A adição de lignina à resina fenólica pode ser usada como um extensor, por exemplo, para aumentar a taxa de cura, reduzir custos ou para modificação química da resina, sendo que a lignina é quimicamente incorporada a resina fenólica. A lignina pode ser adicionada no início, durante o processo de aquecimento ou no final da reação de condensação (DUNKY, 2002). Na indústria alimentícia, a lignina é usada como aglutinante para melhorar a qualidade de peletes na alimentação de animais (KALIYAN E MOREY, 2009) e também para geração de biocombustíveis (PER TOMANI et al., 2008). Entretanto, estudos da aplicação da lignina kraft no processo de briquetagem são escassos (LURII, 2008), bem como informações sobre as propriedades dos briquetes.

Desse modo, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade dos briquetes confeccionados com resíduos da indústria moveleira, na forma de maravalha e

partículas de painéis, com a adição de lignina extraída do licor negro Kraft, em diferentes proporções de mistura e temperaturas de compactação.

2. Material e Métodos

2.1. Material

As matérias primas utilizadas para a produção dos briquetes foram os resíduos da indústria moveleira na forma de maravalha (sem contaminantes), obtida a partir do processamento mecânico de diversas madeiras; resíduo de painéis de madeira (Medium Density Particleboard- MDP e Medium Density Fiberboard-MDF), na proporção de 50% cada, e lignina extraída do licor negro proveniente do processo de polpação kraft.

2.2. Métodos

2.2.1. Preparação do material, medição e umidade de equilíbrio higroscópico das partículas

Devido à desuniformidade dos resíduos provenientes dos painéis de MDP e MDF, foi necessário adequar a granulometria. Utilizou-se um moinho martelo para moagem. Posteriormente, as partículas, tanto de maravalha quanto de resíduo de painéis foram classificadas em peneira com malha 5,67 e 2,77 mm². As partículas de painéis (MDP e MDF) por conterem basicamente quantidades significativas de adesivos e aditivos semelhantes e em função da quantidade que se gera desses resíduos na indústria ambos foram misturados na proporção 1:1.

As partículas foram colocadas em uma câmara climática a 20 °C e 65 % de umidade relativa até atingir massa constante, para determinação da umidade de equilíbrio higroscópico das partículas. O teor de umidade foi calculado de acordo a norma ABNT NBR 9484 (1986).

A lignina foi obtida a partir do licor negro kraft de eucalipto, na forma sólida e posteriormente moída e peneirada, sendo recolhida a fração que ficou retida na peneira de 100 mesh.

2.3. Produção dos briquetes

Os briquetes foram produzidos em briquetadeira de laboratório, marca Lippel, modelo LB-32, em três temperaturas 60, 75 e 90°C, tempo de compactação de 5 minutos, tempo de resfriamento de 5 minutos e pressão de compactação igual a 68,9 x

10^5 N.m^{-2} (1000 PSI). A massa de partículas utilizada para produção de cada briquete foi de 16 gramas. Para cada tipo de resíduo madeireiro utilizado para a produção dos briquetes adicionaram-se 20, 40 e 60% de lignina kraft sobre a massa total de partículas da composição.

As condições de briquetagem foram definidas experimentalmente a partir de testes preliminares de tempo de compactação, tempo de resfriamento e temperatura. As condições escolhidas foram aquelas nas quais se obtiveram briquetes sem rachaduras ou fissuras e com menor deformação.

2.3.1 Propriedades químicas dos briquetes produzidos

Os briquetes produzidos foram analisados segundo as seguintes propriedades químicas: - poder calorífico superior (ASTM D2015, 1982), -composição química elementar (C, H, N, S e O) (De acordo com o manual do equipamento CHNS- com módulo O) e - análise química imediata (materiais voláteis, carbono fixo e cinzas) (ABNT NBR 8112 (1986)).

2.3.2. Propriedades físicas dos briquetes

2.3.2.1. Taxa de retorno e absorção de água

Para determinação da perda de massa ocorrida durante a fabricação dos briquetes pesou-se a massa inicial das partículas (aproximadamente 16 g de resíduos), nas diferentes porcentagens de lignina e, após o resfriamento, os briquetes foram pesados, obtendo-se a massa final. A diferença foi considerada como perda da massa ocorrida no processo de produção.

Para determinar a taxa de retorno, bem como a absorção de água, foram mensurados o comprimento, diâmetro e a massa dos briquetes, logo após a etapa de resfriamento. Depois, procedeu-se ao acondicionamento dos briquetes em câmara climática a temperatura de 20 °C e 65 % de umidade relativa, até atingirem massa constante. Após a estabilização, foram medidos novamente o comprimento, o diâmetro e a massa. A taxa de retorno foi calculada dividindo-se a diferença pela dimensão inicial e multiplicando-se por 100.

A absorção de água dos briquetes foi obtida pela diferença entre as duas pesagens, expressa em porcentagem

2.3.2.2. Densidade aparente e densidade energética dos briquetes.

A densidade aparente foi determinada pela pesagem dos briquetes e sua posterior imersão em mercúrio, obtendo-se o volume deslocado conforme o método da balança hidrostática, descrito por Vital (1984). A densidade energética foi obtida pelo produto do poder calorífico superior pela densidade aparente dos briquetes.

2.3.3. Propriedade mecânica: carga de ruptura

A carga de ruptura foi determinada empregando-se a máquina de ensaio universal modelo EMIC, na qual os briquetes foram comprimidos a uma velocidade de $3,5 \text{ mm min}^{-1}$ até a ruptura. A carga máxima de ruptura do briquete foi obtida e registrada através do software pav test. Utilizou-se a metodologia adaptada da norma ABNT NBR ISO 11093-9, uma vez que não existe norma específica para briquetes.

2.4. Delineamento experimental

Na Figura 1 é apresentado o desenho esquemático do delineamento experimental utilizado para avaliação dos efeitos da temperatura e da proporção de adição de lignina extraída do licor negro kraft (LK) nos dois diferentes resíduos sobre os parâmetros avaliados e suas repetições (R).

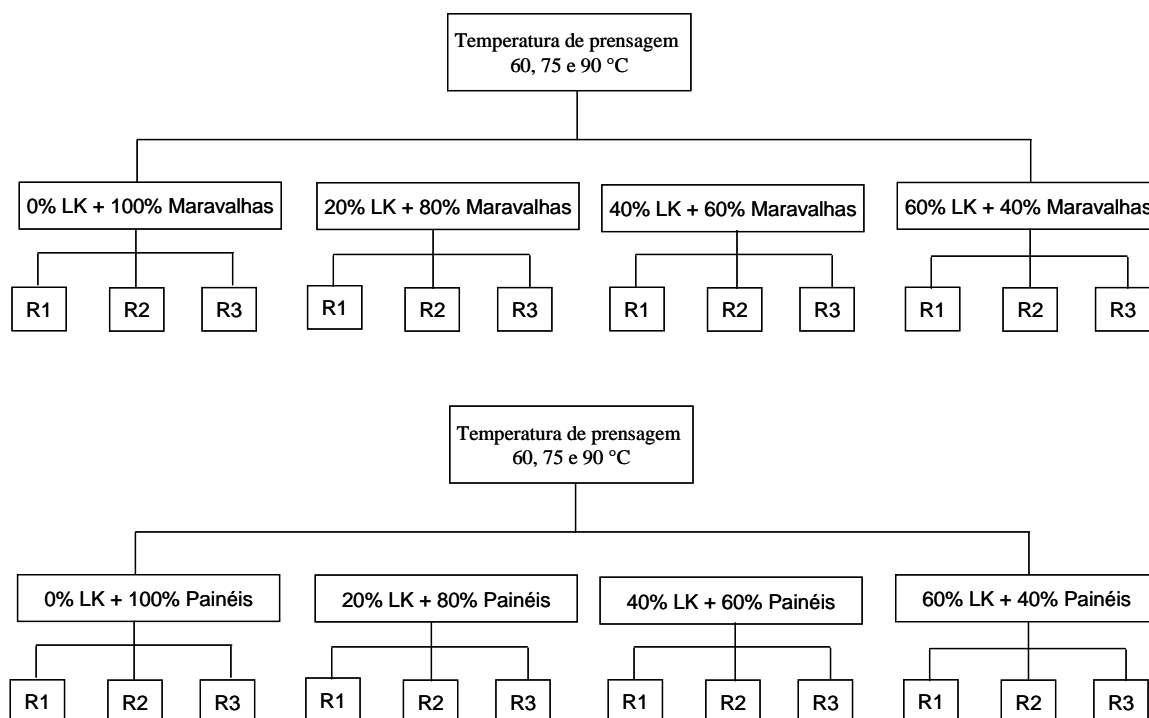


Figura 1 – Delineamento experimental em esquema fatorial utilizado para avaliação dos efeitos da temperatura e da proporção com três repetições para cada parâmetro analisado.

As propriedades químicas das misturas de partículas, que constituíram os briquetes, foram analisadas segundo um delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial, com dois fatores: 2 tipos de resíduo (maravalha de madeira e partículas de resíduo de painéis) e 4 proporções (0, 20, 40, 60%) de adição de lignina kraft, com 3 repetições, totalizando 8 tratamentos e 24 unidades amostrais. Os resultados foram interpretados com o auxílio da análise de variância (ANOVA) a 95% de probabilidade. Para a comparação do tipo de resíduo utilizou-se o teste de Tukey ($\alpha=5\%$) e, para a avaliação do efeito das proporções, procedeu-se a análise de regressão ajustando modelos linear simples e quadrático.

Para as propriedades físicas e mecânicas, foi usado o delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial, porém, com três fatores: temperatura de compactação (60°C, 75°C e 90°C), tipo de resíduo (partículas de maravalha, partículas de resíduos de painéis) e 4 proporções (0, 20, 40, 60%) de adição de lignina kraft, com 3 repetições, totalizando 24 tratamentos e 72 unidades amostrais. Os resultados foram interpretados com auxílio de análise de variância (ANOVA) a 95% de probabilidade. Para os efeitos de proporção e temperatura foi usada a análise de regressão com ajustes e modelos linear simples e quadrático. Para o fator resíduo foi realizado o teste de Tukey ($\alpha=5\%$). Utilizou-se o programa SISVAR para a realização da análise.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização das partículas

Na Tabela 1 são apresentados os valores médios das propriedades das partículas utilizadas para produção dos briquetes.

Tabela 1 – Valores médios de dimensões e umidade de equilíbrio higroscópico das partículas

Resíduos	Teor de Umidade (%)	Comprimento(mm)	Largura(mm)
Maravalha	11,52	4,32	1,63
Painéis	9,05	5,45	2,10
Lignina kraft	7,45	-	-

3.2. Análise química elementar das partículas

O resumo da análise de variância para o delineamento experimental adotado para a análise elementar (C, H, O, N e S) encontra-se no Anexo B (Tabela 1B).

Verificou-se que a interação resíduos x proporção de adição de lignina kraft foi significativa, a 5% de probabilidade para todos os elementos avaliados. A interação indica a existência de dependência entre os dois fatores. Dessa forma, optou-se por

estudar o desdobramento e a avaliação do efeito de resíduo dentro de proporção e proporção dentro de resíduo (Anexo B Tabela 1B).

O resumo da análise de variância para o desdobramento da interação e avaliação do efeito de resíduo, dentro de cada nível de proporção de adição de lignina kraft, para a análise elementar, encontra-se no Anexo B (Tabela 2B). Observou-se efeito significativo do tipo de resíduo dentro de todas as proporções de adição de lignina kraft avaliadas, exceto para adição de 60 e 40% de lignina kraft para as variáveis carbono (C) e hidrogênio (H), respectivamente (Anexo B Tabela 2B).

Na Tabela 2 estão apresentados os valores médios da composição elementar das partículas que constituíram os briquetes, em função da adição da lignina e do tipo de resíduo, bem como o teste de comparação múltipla realizada.

Tabela 2 – Valores médios da composição elementar dos resíduos dentro de cada nível de proporção de adição de lignina kraft

Proporções de lignina kraft (%)	Resíduos	Composição elementar (%)				
		C	H	O	N	S
0	Maravalha	49,43 a	5,90 a	38,86 a	0,18 b	0,10 b
	Painéis	46,50 b	5,73 b	37,46 b	4,43 a	0,17 a
20	Maravalha	51,80 a	5,80 a	37,00 a	0,41 b	0,77 b
	Painéis	49,40 b	5,70 b	35,43 b	3,50 a	0,81 a
40	Maravalha	54,06 a	5,66 a	34,93 a	0,38 b	0,82 b
	Painéis	52,60 b	5,63 a	33,30 b	2,93 a	0,83 a
60	Maravalha	55,76 a	5,50 b	32,83 a	0,26 b	0,83 a
	Painéis	55,46 a	5,60 a	32,27 b	2,07 a	0,80 b

Médias seguidas de mesma letra, dentro das proporções, não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Observou-se que o teor de carbono (C) dos resíduos de maravalha e painéis variaram de 46,50% a 55,76%, sendo os menores valores verificados na composição dos briquetes, sem adição de lignina e os maiores valores foram observados na composição de maior adição de lignina, devido a concentração desse elemento presente neste composto. Considerando todos os resíduos e proporções avaliadas, o teor de hidrogênio (H) variou de 5,50% a 5,90%, sendo que o comportamento desse elemento foi inverso ao do carbono, ou seja, tender a reduzir com a adição de lignina. Em relação ao teor de oxigênio (O), as menores concentrações foram obtidas nos briquetes produzidos com maior quantidade de lignina, em que no resíduo maravalha apresentou teor de oxigênio significativamente maior em relação aos resíduos de painéis. A presença de carbono e hidrogênio contribui positivamente para o poder calorífico e, o conteúdo de oxigênio negativamente, entretanto o conteúdo de hidrogênio também pode influenciar negativamente os resultados devido à formação de água (OBERNBERGER et al., 2006).

Os briquetes produzidos com resíduos de painéis, independente da proporção de lignina kraft adicionada apresentaram os maiores teores de nitrogênio (N) em relação aos produzidos com resíduos de maravalha. Isso se deve provavelmente a composição química dos adesivos a base de uréia e melamina utilizados na fabricação dos painéis, além do tipo de acabamento superficial. O teor de nitrogênio (N) variou de 0,18 a 4,43%, sendo que o menor valor observado foi para os briquetes produzidos com partículas de maravalha e sem lignina. Para o teor de enxofre (S), quanto maior foi a proporção de adição de lignina Kraft aos briquetes, maiores concentrações foram encontradas, independente do resíduo avaliado. Esses valores são um reflexo da composição industrial da lignina kraft. Vale ressaltar que quando a combustão é realizada de maneira completa, além de calor é formado vapor de água, CO₂, gases de enxofre (SO, SO₂, SO₃) e NO_x. Os compostos de enxofre e de nitrogênio formados são considerados poluentes quando a concentração se encontra acima da permitida por legislação (Matos, 2011). De acordo com os padrões de aceitação para consumo humano no Brasil, segundo a Portaria N° 518 do Ministério da Saúde (2004), citado por Matos (2011), os valores máximos permitidos de sulfato são 250mg/L. Elevadas concentrações de sulfato tem efeito laxativo ou purgativo no organismo humano. O gás sulfídrico (H₂S) é tóxico, corrosivo e causa sérios problemas de odor e sabor à água. Em relação ao nitrogênio, concentrações que contabiliza apenas a massa de nitrogênio do ânion (N-NO₃⁻) acima de 10mg/L é considerada máxima para se prevenir a meta-hemoglobinemia ou cianose (dificuldades de transporte de oxigênio, pelo sangue, para os tecidos do corpo), a qual as crianças estão particularmente suscetíveis. O efeito do excesso de NO₃⁻ no organismo pode, também, estar associado à síntese de nitrosaminas e nitrosamidas carcinogênicas (MATOS, 2011).

O resumo da análise de variância para o desdobramento da interação e avaliação do efeito das proporções (0, 20, 40 e 60%) de lignina kraft dentro de cada resíduo encontra-se no Anexo B (Tabela 3B).

Na Figura 2 encontram-se os ajustes de regressões para a composição química elementar dos resíduos em função das proporções de adição de lignina kraft.

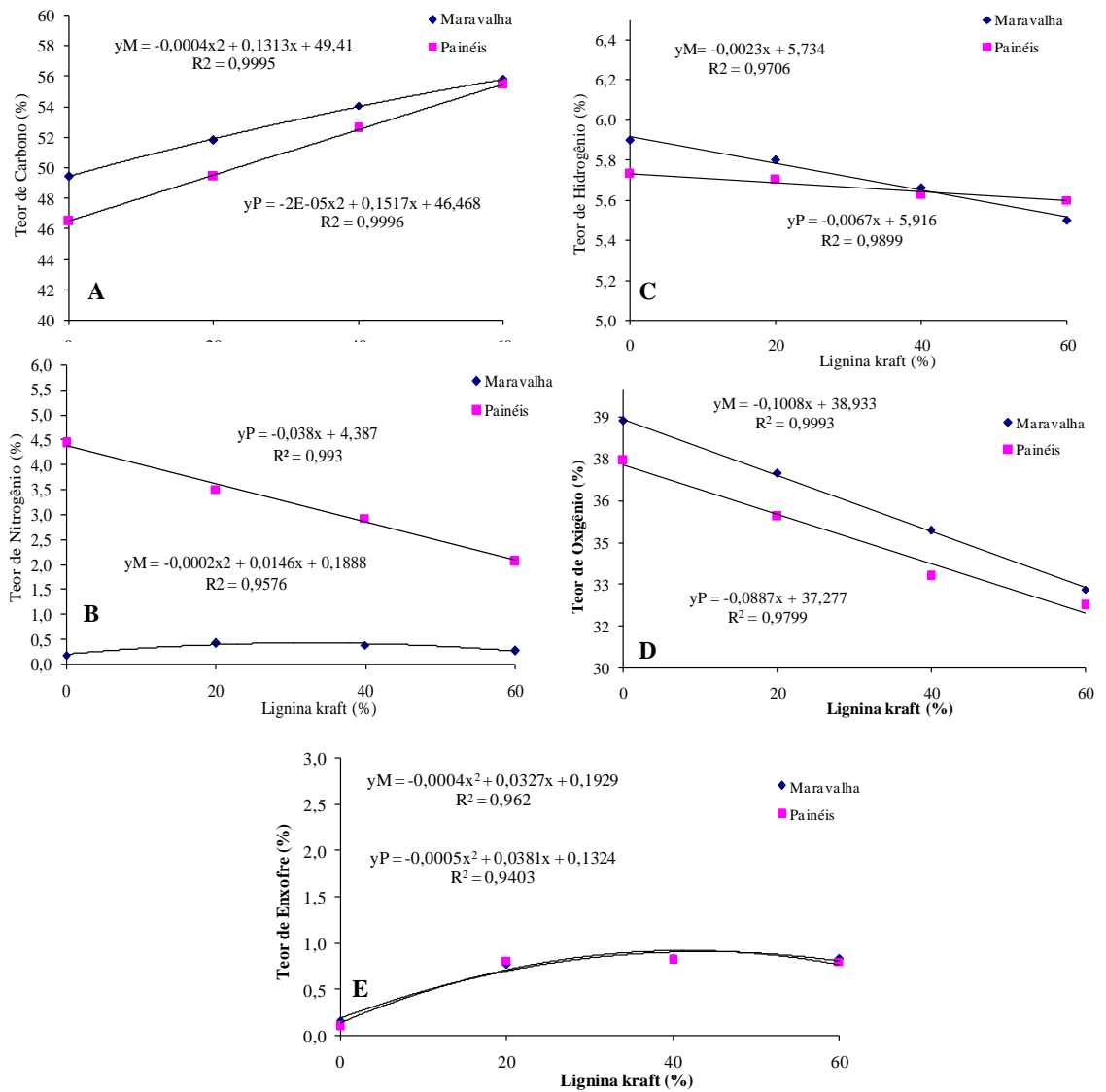


Figura 2 – Comportamento do teor de carbono (A), hidrogênio (B), oxigênio (C), nitrogênio (D) e enxofre (E) (%) encontrado nas diferentes misturas de resíduos em função das proporções de adição de lignina kraft.

Observa-se na Figura 2 que quanto maior a proporção de lignina kraft adicionada na composição dos briquetes, maior foi a quantidade de carbono, sendo que para o resíduo de maravalha os valores foram mais elevados (Figura 2A). A mistura de resíduos de painéis com adição de lignina kraft apresentou maior teor de nitrogênio em todas as proporções (Figura 2B). Para ambos os resíduos houve um incremento do teor de hidrogênio com redução da proporção de lignina kraft adicionada (Figura 2C). Para os dois resíduos, constatou-se que quanto maior a proporção de lignina adicionada, menor o teor de oxigênio nos briquetes (Figura 2D). Per Tomani et al. (2008) avaliando

peletes com 15% de lignina e 85% de casca com conteúdo de umidade de 12% encontraram as seguintes características: C=53,3%; H=6,1%; O=36,6%; S=0,5% e N=0,4%. No presente trabalho foram observados valores aproximados para resíduo de maravalhas com adição de 20% lignina kraft.

3.3. Propriedades dos briquetes

3.3.1 Análise química imediata e poder calorífico

A interação Resíduo x Proporção de lignina kraft (%) foi significativa a 5% de probabilidade para todas as variáveis analisadas nos briquetes (Anexo B Tabela 4B). Dessa forma, procedeu-se o desdobramento da interação de resíduo dentro de proporção e proporção dentro de resíduo.

De acordo com a análise de variância observou-se que para todas as variáveis avaliadas houve diferença significativa a 5% de probabilidade, exceto para as proporções de 0%, 40% e 60% de adição de lignina kraft para o teor de cinzas (TCZ), nas proporções de 20% de adição de lignina kraft para o teor de carbono fixo (CF) e nas proporções de 40% de adição de lignina kraft para o poder calorífico superior (PCS) (Anexo B Tabela 5B).

Na Tabela 3 são apresentados os valores médios da análise química imediata e poder calorífico superior das composições de matérias primas utilizadas para a produção dos briquetes.

Tabela 3 – Valores médios para o teor de materiais voláteis (TMV), teor de cinzas (TCZ), teor de carbono fixo (CF) e poder calorífico (PCS), das composições de matérias primas utilizadas para a produção dos briquetes

Proporções de lignina kraft (%)	Resíduos	Propriedades (%)			
		TMV (%)	TCZ (%)	CF (%)	PCS (Kcal/kg)
0	Maravalha	83,87 a	0,59 a	15,53 b	4729 a
	Painéis	82,86 b	0,73 a	16,40 a	4522 b
20	Maravalha	81,49 a	0,41 b	18,30 a	4848 a
	Painéis	80,41 b	0,67 a	18,92 a	4705 b
40	Maravalha	79,01 a	0,58 a	20,40 b	4888 a
	Painéis	77,87 b	0,48 a	21,64 a	4856 a
60	Maravalha	77,41 a	0,56 a	22,03 b	5103 b
	Painéis	75,30 b	0,75 a	23,94 a	5167 a

Médias seguidas de mesma letra, para tipo de resíduo, não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Na Tabela 3 observa-se uma redução no teor de materiais voláteis (TMV) à medida que se aumenta a quantidade de lignina na composição dos briquetes. Os teores

de materiais voláteis variaram de 75,30% nos briquetes produzidos com painéis e 60% de adição de lignina Kraft a 83,88% em briquetes produzidos com maravalha e sem adição de lignina Kraft, mostrando uma redução de 11,39% com a adição de lignina. Observou-se, também, que nos briquetes produzidos com resíduos de maravalha e painéis nas proporções de 60% de adição de lignina kraft apresentaram menores valores de TMV, o que refletiu nos maiores teores de carbono fixo (TCF) e de poder calorífico superior (PCS), para essas mesmas condições. Esse fato deve-se ao conteúdo de lignina kraft adicionada. Ressalta-se que materiais combustíveis com alto índice de carbono fixo apresentam queima mais lenta, implicando em um maior tempo de residência dentro dos aparelhos de queima, em comparação com outros que tenham menor teor de carbono fixo (BRITO E BARRICHELLO, 1982).

Os teores de cinzas (TCZ) apresentaram valores de 0,20% a 0,89%, sendo esse teor correspondente à porcentagem de material inerte presente na amostra. Observa-se que o maior teor de cinzas foi encontrado na composição dos briquetes produzidos apenas com resíduo de painéis, este mesmo tratamento teve poder calorífico superior (4.522 kcal/kg). Por outro lado, verifica-se que o teor de cinzas dos briquetes produzidos com resíduos de painéis e 60% de lignina na sua composição também apresentaram um baixo teor de cinzas, porém um alto poder calorífico superior (5.167 kcal/kg). Isso deve ao fato da lignina apresentar alta concentração de carbono, contribuindo para a elevação do poder calorífico.

De modo geral, a adição de 60% de lignina na composição dos briquetes promoveu um incremento médio de 10% no poder calorífico dos mesmos. Per Tomani et al. (2008) relataram que adição de compostos pode incrementar a qualidade energética, mas entretanto é importante salientar que as características tecnológicas não devem ser avaliadas isoladamente.

Analisando, ainda a Tabela 3, verifica-se que os briquetes produzidos com resíduo de maravalha apresentou, significativamente, maior poder calorífico que o resíduo de painéis até a adição de 20% de lignina kraft. Verificou-se também, um aumento significativo no poder calorífico para as misturas de partículas de maravalha e painéis com adição de lignina kraft. (Figura 3 D, Tabela 3). Quirino (2004) encontraram para 258 espécies de madeira brasileira um poder calorífico superior médio de 4710 kcal/kg. Nesse trabalho foi encontrada uma faixa entre 4522 a 5177 Kcal/kg.

O resumo da análise de variância para o desdobramento da interação e avaliação da proporção de adição de lignina kraft, nos briquetes dentro dos resíduos de maravalha

e painéis para a análise química imediata e poder calorífico superior encontra-se no Anexo B (Tabela 6B).

Na Figura 3, são apresentados os valores observados e estimados do teor de materiais voláteis (A), carbono fixo (B) teor de cinzas (C) e poder calorífico superior (D) das diferentes composições de matéria-prima utilizadas para a produção dos briquetes, em função da proporção de adição de lignina.

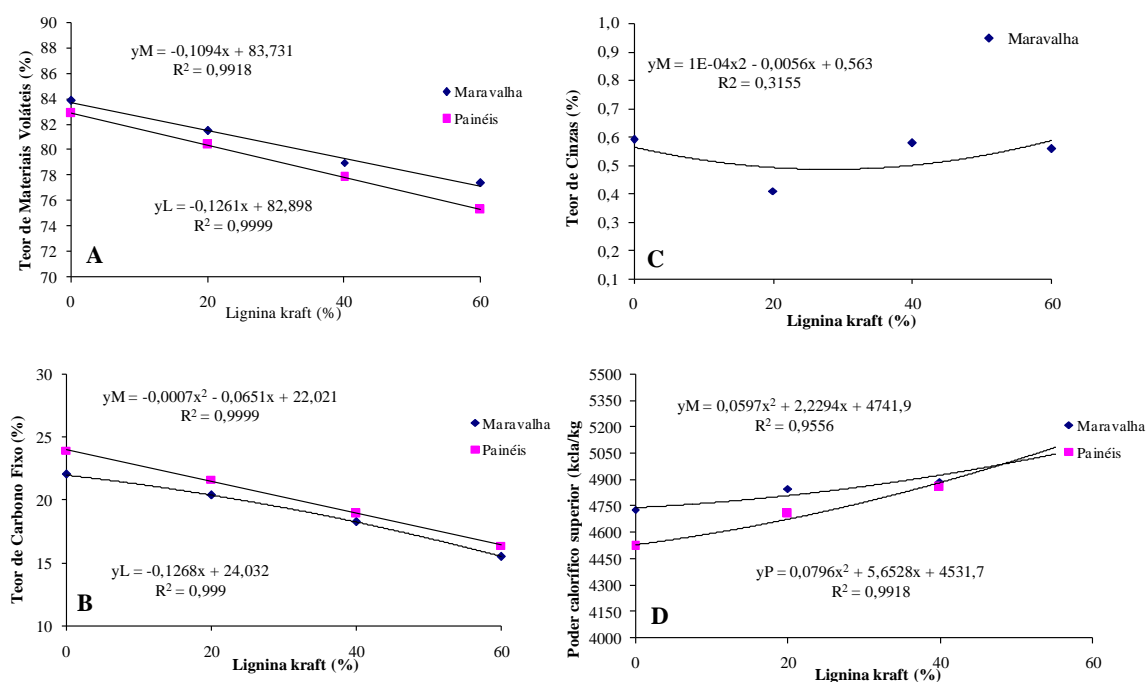


Figura 3 – Efeito da adição de lignina no teor de materiais voláteis (A), carbono fixo (B) teor de cinzas (C) e poder calorífico superior (D) das diferentes composições de matéria-prima utilizadas para a produção dos briquetes.

De acordo com a Figura 3A observa-se que quanto maior a quantidade de lignina adicionada ao resíduo madeireiro, menor o percentual de materiais voláteis. Isso se deve a composição aromática da lignina, que contribui para que a mesma tenha mais carbono fixo que a madeira. A quantidade carbono fixo foi inversamente proporcional ao teor de voláteis (Figuras 2A e 2B). Os briquetes de partículas de maravalha, com adição de 20% de lignina kraft resultaram em menores teores de cinzas (Figura 2C).

Em relação ao poder calorífico superior, verifica-se que quanto maior a quantidade de lignina kraft adicionada à composição dos briquetes, maior será o poder calorífico.

3.3.2. Densidade aparente

No Anexo B Tabela 7B, encontra-se o resumo da análise de variância para o delineamento experimental adotado. Verificou-se que a interação tripla foi significativa, dessa forma, optou-se por fazer o desdobramento da interação tripla e avaliar cada efeito, isoladamente.

O desdobramento da interação e a avaliação do efeito de temperatura dentro dos níveis de e proporção de adição de lignina Kraft, mostrou que, não houve efeito significativo para os briquetes confeccionados com partículas de maravalha e painéis na adição de 20 e 40% de lignina kraft, respectivamente (Anexo B, Tabela 8B).

Na Figura 4, são apresentados os valores médios observados e estimados da densidade aparente dos briquetes produzidos com resíduo de maravalha (M) e resíduos de painéis (P) em função da adição de lignina e da temperatura compactação

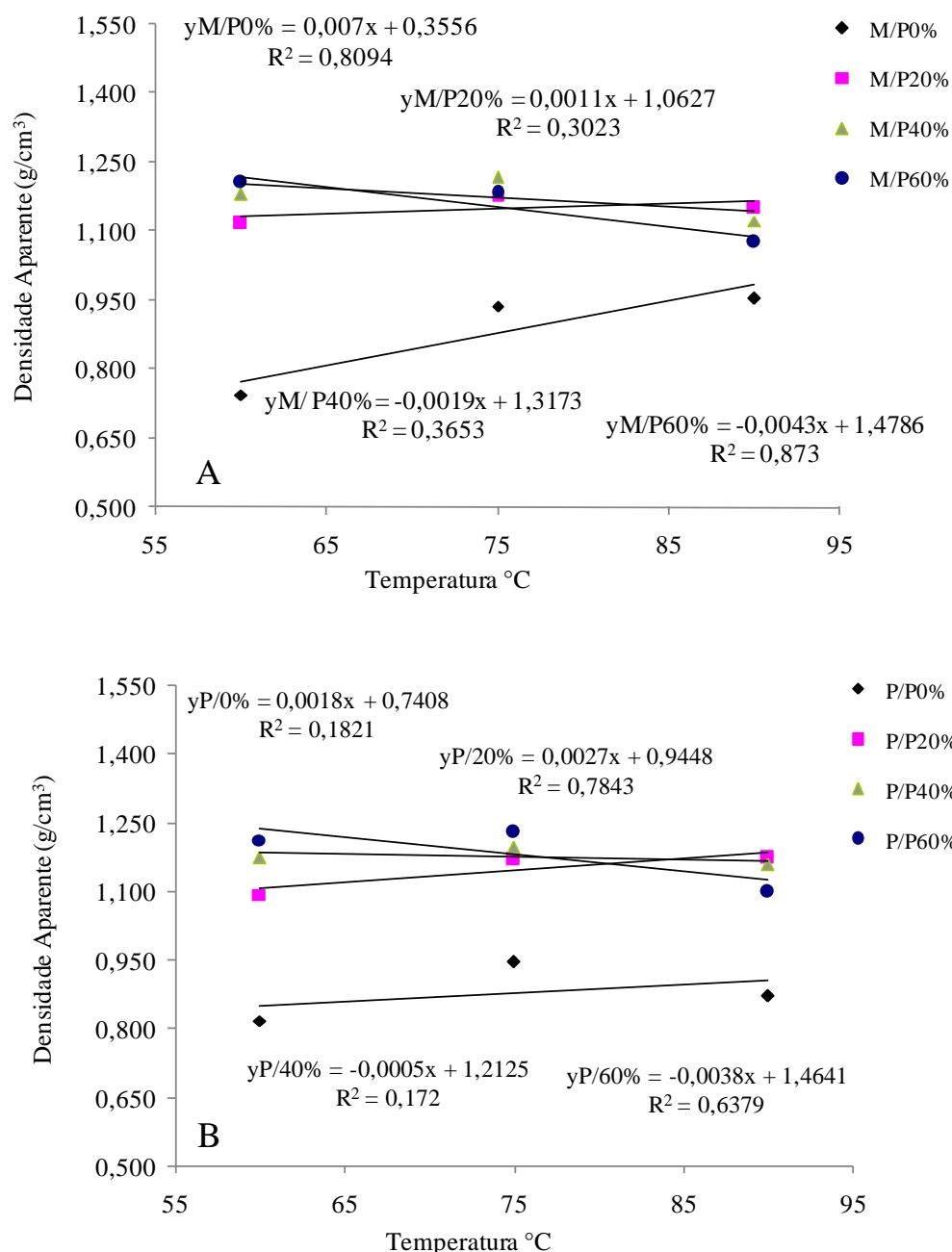


Figura 4 – Densidade aparente dos briquetes produzidos com maravalha (A) e painéis (B) com diferentes adições de lignina em função da temperatura de compactação.

Ocorreu um aumento da densidade aparente dos briquetes de maravalha produzidos sem adição de lignina com o aumento da temperatura de compactação (Figura 4 A). Isso era esperado visto que, com o aumento da temperatura ocorre maior plastificação da lignina, promovendo melhor união entre as partículas. Irvine (1984) verificou que para várias espécies, a transição vítrea da lignina na madeira, no ponto de saturação das fibras, ocorre em zona compreendida entre 60 e 90 °C. O mesmo efeito não foi observado para os briquetes de resíduos de painéis.

Verifica-se que os briquetes produzidos com até 20% de lignina kraft na sua composição, independente do resíduo utilizado, tiveram um incremento da densidade

aparente, com o aumento da temperatura de compactação, e para aqueles produzidos com mais de 20% de lignina ocorreu o inverso, ou seja, a densidade foi menor com o aumento da temperatura. Este fato pode ser explicado devido à mistura dos materiais utilizados para confecção dos briquetes apresentarem comportamento térmico distintos, em relação a sua composição.

De acordo com a análise de variância, não houve efeito significativo da temperatura de compactação e da adição de lignina na densidade aparente dos briquetes, exceto para aqueles compactados nas temperaturas de 60°C e 90°C e sem adição de lignina, na sua composição (Anexo B Tabela 9B).

Na Tabela 4 são apresentados os valores médios de densidade aparente dos briquetes em função do tipo de resíduo, temperatura de compactação e adição de lignina.

Tabela 4 – Valores médios de densidade aparente para os briquetes confeccionados com resíduo de maravalha e painéis dentro de cada nível temperatura de compactação e proporção de adição de lignina kraft

Temperatura de compactação °C	Proporção de lignina kraft (%)	Resíduo	Densidade aparente (g/cm ³)
60	0	Maravalha	0,744 b
		Painéis	0,817 a
60	20	Maravalha	1,093 a
		Painéis	1,116 a
60	40	Maravalha	1,173 a
		Painéis	1,180 a
60	60	Maravalha	1,205 a
		Painéis	1,212 a
75	0	Maravalha	0,937 a
		Painéis	0,943 a
75	20	Maravalha	1,169 a
		Painéis	1,179 a
75	40	Maravalha	1,195 a
		Painéis	1,217 a
75	60	Maravalha	1,183 a
		Painéis	1,229 a
90	0	Maravalha	0,871 b
		Painéis	0,953 a
90	20	Maravalha	1,151 a
		Painéis	1,173 a
90	40	Maravalha	1,123 a
		Painéis	1,158 a
90	60	Maravalha	1,075 a
		Painéis	1,098 a

Médias seguidas de mesma letra, para tipo de resíduo, não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

De modo geral, observa-se que os briquetes produzidos com resíduos de painéis apresentaram densidade aparente, ligeiramente maior, em relação aos

produzidos com maravalhas, isso se deve ao maior volume de partículas de painéis usadas na compactação em função da sua baixa densidade a granel.

De modo geral, apesar de não apresentarem diferenças significativas, os briquetes produzidos com lignina tiveram maior densidade em relação aos demais. No entanto, nas temperaturas de compactação entre 60 e 75 °C houve aumento da densidade aparente com a adição de maiores proporções de lignina kraft. Na temperatura de 90 °C, proporções acima de 20% de adição de lignina kraft ocasionaram redução na densidade aparente dos briquetes. Isso se deve ao amolecimento da lignina kraft em temperatura acima de 90°C (Figura 5).

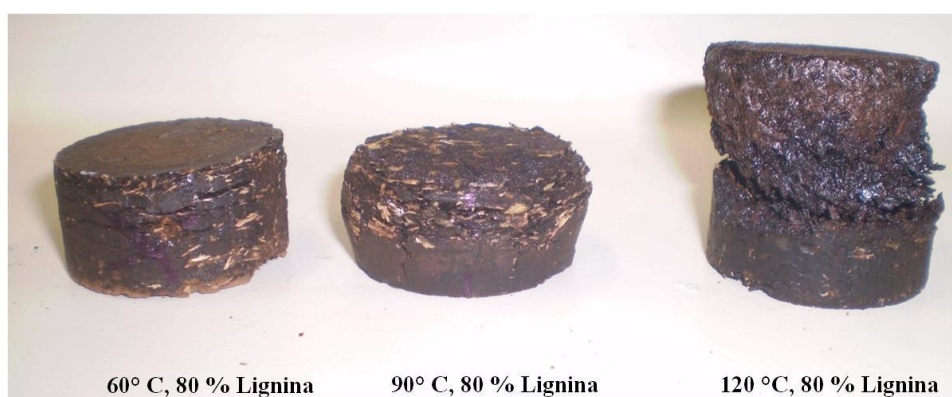


Figura 5 – Aspectos dos briquetes confeccionados em teste préliminares na proporção de 80% de lignina kraft e na temperatura de 60 , 90 e 120°C .

De acordo com Figueroa e Morais (2009) as transições vítreas da madeira estão ligadas à temperatura, teor de umidade, peso molecular do polímero, natureza do material, se ele apresenta de maneira isolada ou se está como madeira, ou na forma cristalina ou amorfa.

No Anexo B (Tabela 10B) encontra-se o resumo da análise de variância do desdobramento da adição de lignina kraft dentro do efeito de temperatura e resíduo para a análise de densidade aparente nos briquetes. De acordo com os resultados houve efeito significativo da proporção de lignina independente da temperatura e resíduo. Procedeu-se então ao estudo da avaliação dos briquetes composto pelos diferentes resíduos de maravalha (M) e painéis (P) nas diferentes temperaturas de compactação em função das proporções de adição de lignina kraft (Figura 6).

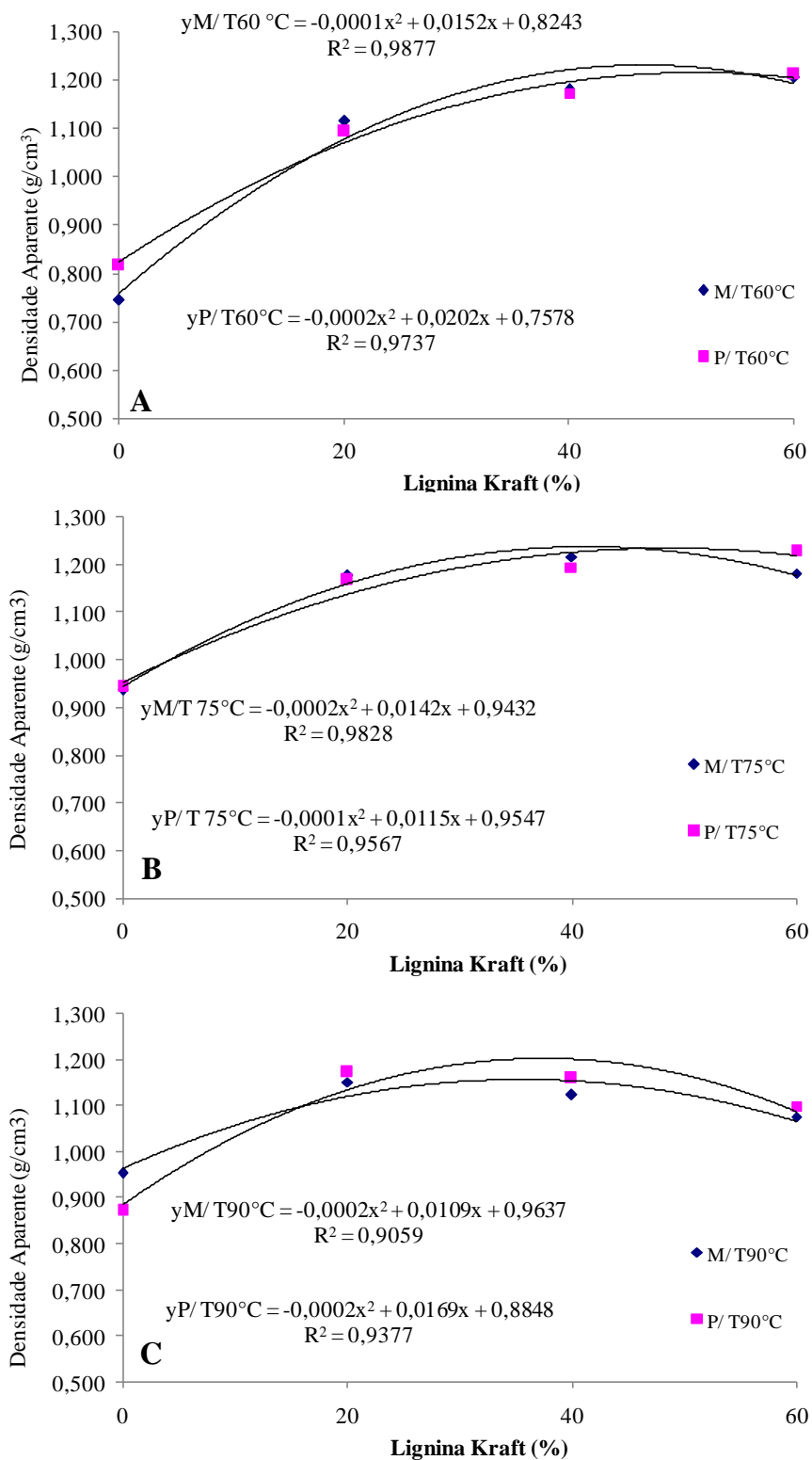


Figura 6 – Comportamento da densidade aparente dos briquetes nas temperaturas de 60°C (A), 75°C (B) e 90°C (C) por resíduo em função da proporção de adição de lignina kraft.

Avaliando as Figuras 6A e 6B, observa-se que os briquetes produzidos nas temperaturas de 60°C e 75°C obtiveram maior densidade aparente quando se adicionou 60% de lignina, independente do tipo de resíduo utilizado. Para os briquetes produzidos

a temperatura de 90°C, as maiores densidade aparente foram observadas naqueles confeccionados com 20% de lignina kraft.

3.3.3. Carga máxima de ruptura - resistência mecânica

Verificou-se que as interações temperatura de compactação x adição de lignina e tipo de resíduo foram significativas a 5% de probabilidade (Anexo B Tabela 11B). Dessa forma, procedeu-se ao desdobramento dessas interações. Verificou-se, também, que houve diferença significativa em nível de 5% de probabilidade para as adições de lignina na composição dos briquetes em função da temperatura de compactação, na carga de ruptura máxima (Anexo B Tabela 13B).

Na Figura 7 observa-se a carga máxima de ruptura dos briquetes, produzidos com diferentes resíduos, em função da temperatura de compactação e da adição de lignina.

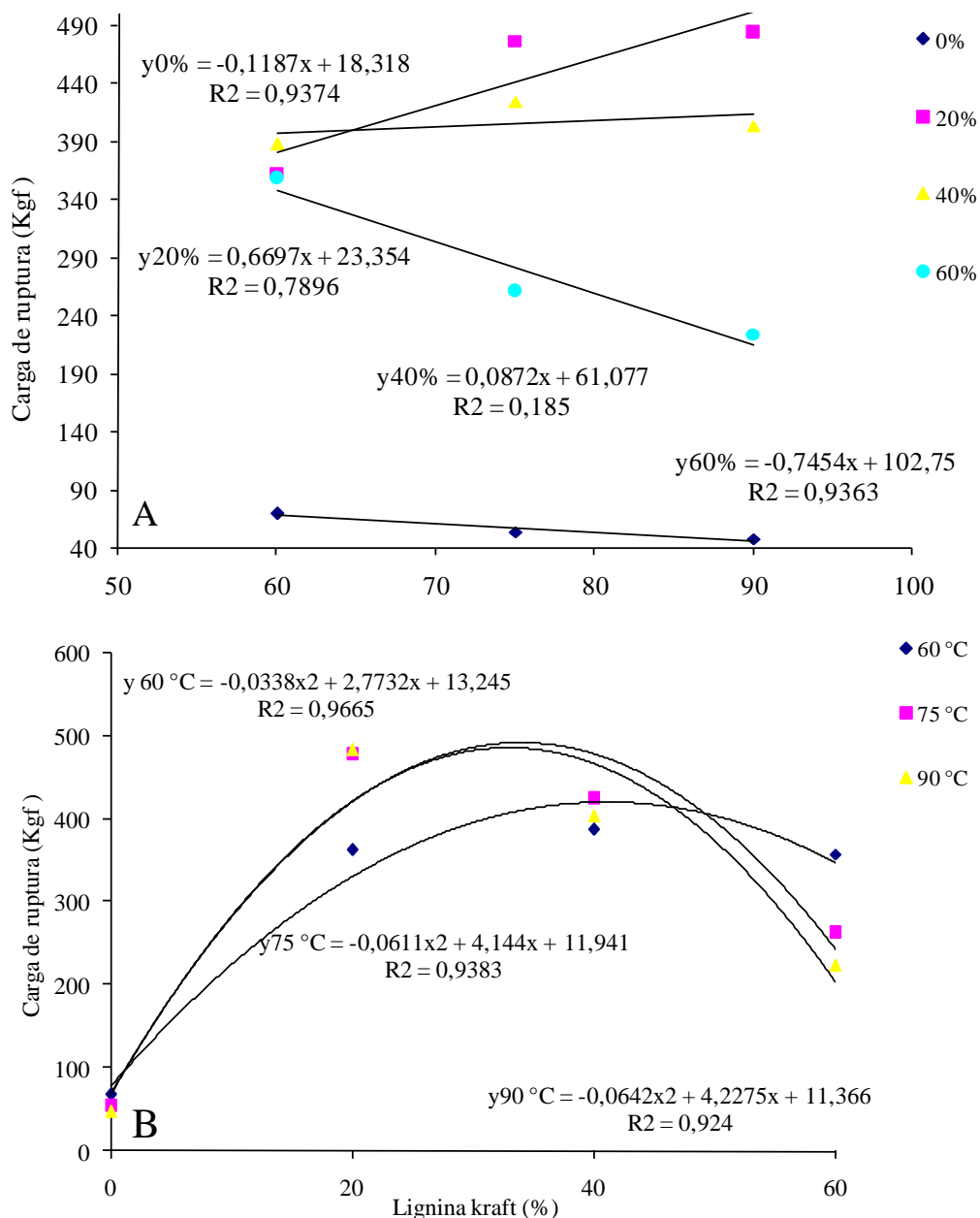


Figura 7– Carga máxima de ruptura dos briquetes produzidos com diferentes resíduos em função da temperatura de compactação (A) e da adição de lignina (B).

De acordo com a Figura 7A, observa-se que para os briquetes produzidos com 60% de lignina na sua composição, o aumento da temperatura de compactação ocasionou uma perda de resistência. Para os briquetes produzidos com 20 e 40% de lignina na composição, um incremento da temperatura promoveu o aumento da carga de ruptura dos briquetes. Isto evidencia que a lignina kraft apresentou baixas temperaturas de plasticização e que adições, acima de 40%, ocasiona sua perda de resistência mecânica dos briquetes, devido ao alto escoamento da mesma.

No presente trabalho, foram utilizadas temperaturas acima de 60°C e abaixo de 90°C, em testes preliminares, verificou-se que temperaturas de compactação mais

elevadas acarretaram o escoamento excessivo da lignina kraft, impedindo a união com das partículas de maravalha e resíduos de painéis. Ressalta-se que adições de lignina acima de 60% acarretam perda de qualidade dos briquetes, que é intensificada com o uso de temperaturas acima de 90°C (Figura 5). A carga máxima de ruptura é uma análise que interfere, de forma significativa, na qualidade de briquetes, pois está relacionada com seu transporte e armazenamento.

Vale salientar que a adição da lignina kraft à composição da matéria prima utilizada para a produção dos briquetes visa ao aumento da resistência mecânica e aumento do poder calorífico, principalmente, quando se pretende trabalhar com materiais lignocelulósicos em temperaturas abaixo dos níveis ideais para plasticização da lignina presente na biomassa e que apresentam baixo poder calorífico. Payne (1978) incrementou a resistência de peletes com a adição de 2,5 % de lignina na composição, obtendo valores médios de carga de ruptura de 16,92 kgf, enquanto os produzidos sem a lignina obtiveram valores médios de 13,39 kgf, ou seja, 27% de incremento na resistência, devido à adição de 2,5% de lignina.

De acordo com o resumo da análise de variância para o desdobramento de resíduos, nas proporções de adição de lignina kraft para a carga de ruptura dos briquetes, observou-se que a interação foi não significativa somente para as proporções de 0 e 60% de lignina kraft (Anexo B Tabela 14B).

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios de carga de ruptura dos briquetes produzidos com diferentes adições de lignina em função do tipo de resíduo utilizado.

Tabela 5 – Valores médios de carga de ruptura dos briquetes em função do tipo de resíduo

Proporção de lignina kraft (%)	Resíduos	Carga de ruptura (Kgf)
0	Maravalha	41,7 a
	Painéis	71,3 a
20	Maravalha	488,9 a
	Painéis	394,1 b
40	Maravalha	440,9 a
	Painéis	370,6 b
60	Maravalha	280,3 a
	Painéis	281,8 a

Médias seguidas de mesma letra, para tipo de resíduo, não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

De acordo com a Tabela 5 observa-se que os briquetes produzidos com resíduos de maravalha e com 20 e 40% de lignina foram significativamente mais resistentes que os produzidos com resíduos de painéis. Os briquetes produzidos com

60% de lignina kraft obtiveram as menores resistências, independente dos resíduos utilizados.

No Anexo B (Tabela 15B) encontra-se a análise de variância para o desdobramento da adição de lignina em função da temperatura de compactação. Para carga máxima de ruptura dos briquetes, como foi constatado efeito significativo em relação ao tipo de resíduos, procedeu-se então a análise de regressão. Na Figura 8, observa-se a carga máxima de ruptura dos briquetes produzidos com os diferentes tipos de resíduos, em função da adição de lignina.

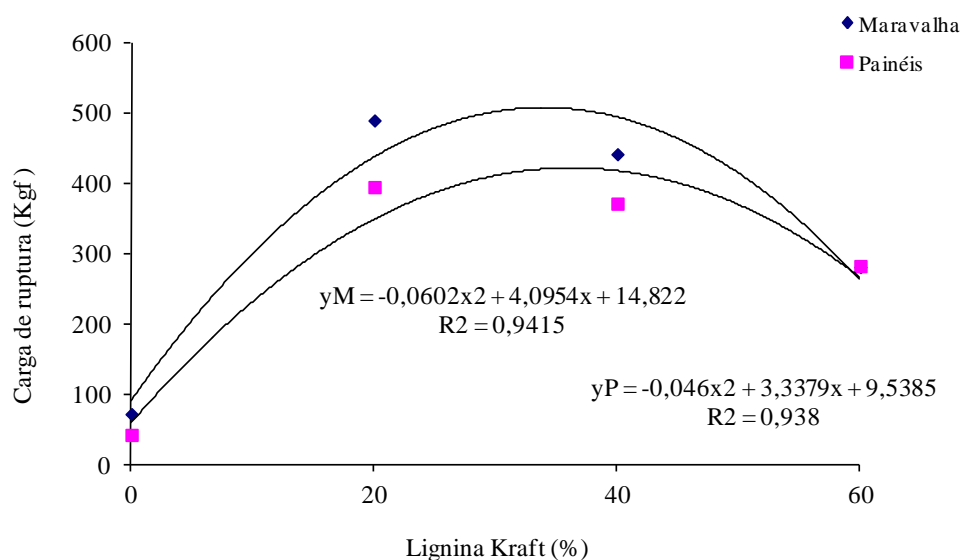


Figura 8 – Carga máxima de ruptura dos briquetes confeccionados com diferentes resíduos, em função da adição de lignina kraft.

De acordo com a Figura 8 os briquetes produzidos com os resíduos de maravalha apresentaram maior carga de ruptura em relação aos produzidos com resíduos de painéis, independente da quantidade de lignina adicionada à composição.

Os maiores valores de carga de ruptura foram observados para os briquetes produzidos com 20% de lignina, tendo a sua resistência reduzida com maiores adições de lignina kraft.

As propriedades mecânicas dos briquetes são muito importantes, pois influenciam na capacidade de armazenamento e possível desintegração. Requisitos para produção de briquetes para uso energético são determinados por especificações pertinentes. Na República Checa, as Instruções n.º MZP [14/10/2003] são válidas para briquete de resíduo de madeira. Analogicamente, especificações são válidas em outros países europeus, por exemplo na Alemanha (DIN 51731), na Áustria (ÖNORM M

7135), na Suécia (SS 187120 e SS 187121), na Suíça (SN 166000) e na Noruega (NS 3165, NS 3166, NS 3167 e NS 6168). Todos esses padrões exigem, no mínimo, uma densidade de 900 kg/m³. Requerimentos mínimos de resistência não tem sido especificados. No entanto, a resistência adequada é importante para movimentação usual evitando o esmagamento no transporte e a quebra durante a queda (Novakova e Brozek, 2008).

3.3.4. Absorção de água, perda de massa, taxa de retorno em comprimento e taxa de retorno em diâmetro

Através da análise de variância (Anexo B Tabela 16B), verifica-se que houve interação tripla significativa para absorção de água (AbsA), perda de massa (PerdaM), taxa de retorno em comprimento (Txcomp) e taxa de retorno em diâmetro (TxDia) dos briquetes. Dessa forma, procedeu-se ao desdobramento dessa interação e avaliou-se cada efeito, isoladamente.

A análise de variância para o desdobramento e avaliação do efeito da temperatura dentro de cada nível de resíduos e proporção de adição de lignina Kraft, para as variáveis em estudo, apenas nas variáveis absorção de água e perda de massa tiveram todos os tratamentos significativos a 5% de probabilidade (Anexo B Tabela 17B).

A análise de variância do desdobramento e avaliação do efeito de resíduo dentro de cada nível de temperatura e proporção de lignina e o nível de significância para os parâmetros avaliados, encontram-se no Anexo B (Tabela 18B).

Na Tabela 6 são apresentados os valores médios das propriedades físicas dos briquetes em função do tipo de resíduo.

Tabela 6 –Valores médios da propriedades físicas dos briquetes em função temperatura e proporção de adição de lignina kraft

Temperatura, °C	Proporções de lignina kraft (%)	Resíduos	AbsA (%)	PerdaM (%)	TxCom (%)	TxDia (%)
60	0	Maravalha	6,770 a	2,200 a	13,403 a	0,950 a
		Painéis	6,060 b	2,050 a	8,280 b	0,870 b
60	20	Maravalha	4,847 a	1,100 b	0,113 a	0,623 a
		Painéis	4,367 b	2,167 a	0,017 a	0,303 b
60	40	Maravalha	3,497 a	2,100 a	0,037 a	0,283 a
		Painéis	3,157 b	1,847 b	0,007 a	0,213 b
60	60	Maravalha	1,980 b	2,147 a	0,003 a	0,153 a
		Painéis	2,627 a	2,063 a	0,001 a	0,073 a
75	0	Maravalha	5,683 a	1,717 a	10,253 a	0,437 a
		Painéis	4,997 b	1,613 a	7,313 b	0,457 a
75	20	Maravalha	4,310 a	2,460 b	0,563 a	0,243 a
		Painéis	4,020 b	3,813 a	0,163 b	0,240 a
75	40	Maravalha	2,580 a	2,800 b	0,290 a	0,203 a
		Painéis	2,330 b	4,093 a	0,097 b	0,143 a
75	60	Maravalha	0,927 a	2,327 b	0,020 a	0,170 a
		Painéis	0,123 b	2,860 a	0,027 a	0,040 b
90	0	Maravalha	5,227 a	2,943 a	8,033 a	0,260 b
		Painéis	4,993 b	2,987 a	4,443 b	0,596 a
90	20	Maravalha	2,350 a	2,970 a	0,023 b	0,047 a
		Painéis	1,973 b	3,200 a	0,170 a	0,103 a
90	40	Maravalha	1,280 a	4,407 a	0,000 a	0,020 a
		Painéis	1,167 a	4,567 a	0,030 a	0,060 a
90	60	Maravalha	0,303 a	5,647 a	0,000 a	0,000 a
		Painéis	0,087 b	5,267 b	0,000 a	0,030 a

Médias seguidas de mesma letra, para tipo de resíduo, não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

De modo geral, verificou-se que quanto maior a temperatura de compactação na briquetagem, maior foi a perda de massa e, quanto maior a proporção de lignina adicionada e maior a temperatura de compactação, menor foi a absorção de água nos briquetes (Tabela 6, Figura 9 A, B e C).

Os briquetes produzidos com maravalha na temperatura de compactação de 60 °C, de modo geral, apresentaram maior absorção de água, perda de massa, taxa de retorno em comprimento de diâmetro (Tabela 6). Os briquetes produzidos na temperatura de 75°C tiveram maior perda de massa quando comparados aos briquetes sem adição de lignina kraft, sendo que os produzidos com maravalha tiveram menor perda de massa em relação aos briquetes produzidos com painéis. Para os briquetes produzidos na temperatura 90°C, houve maior perda de massa que aqueles com adição de lignina e com resíduo de maravalha (Tabela 6).

Em todas as temperaturas de compactação analisadas, as taxas de retorno em diâmetro e comprimento, para todos os briquetes foram significativamente menores nas

proporções de 20%, 40% e 60% de adição de lignina kraft. Nas temperaturas de 60 e 75°C de compactação, os briquetes com resíduos de painéis obtiveram uma taxa de retorno em diâmetro e comprimento menor que os briquetes com maravalha (Tabela 6). A perda de massa dos briquetes pode ocorrer pela evaporação de água, volatilização de extrativos ou de compostos adicionais presentes no material durante o processo de compactação.

O resumo da análise de variância para o desdobramento e avaliação do efeito de lignina kraft dentro de temperatura e tipo de resíduos, maravalha e painéis encontra-se no Anexo B (Tabela 19B). Observou-se que para todas as propriedades avaliadas (AbsA, PerdaM, TxCom e TxDia) o efeito da proporção foi significativa a 5% de probabilidade, exceto para a variável perda de massa (PerdaM) na temperatura de 60°C, nos briquetes confeccionados com partículas de painéis.

De acordo com Tabela 6, a taxa de retorno em comprimento foi superior à taxa de retorno em diâmetro para todos os briquetes, que se intensificou com o aumento de temperatura e adição de lignina, isso deve-se ao efeito dessas variáveis que contribuíram para a redução da higroscopicidade.

As maiores absorções de água ocorreu nos briquetes produzidos sem lignina e as menores absorções de água, nos briquetes produzidos com 60% de lignina. (Figuras 9 A, B e C). A maior perda de massa foi observada para os briquetes produzidos com resíduo de painéis e 40% de lignina, na temperatura de 75°C. Na temperatura de compactação de 90°C, a maior perda de massa foi observada para os briquetes produzidos com 60% de lignina (Figura 9 D, E e F).

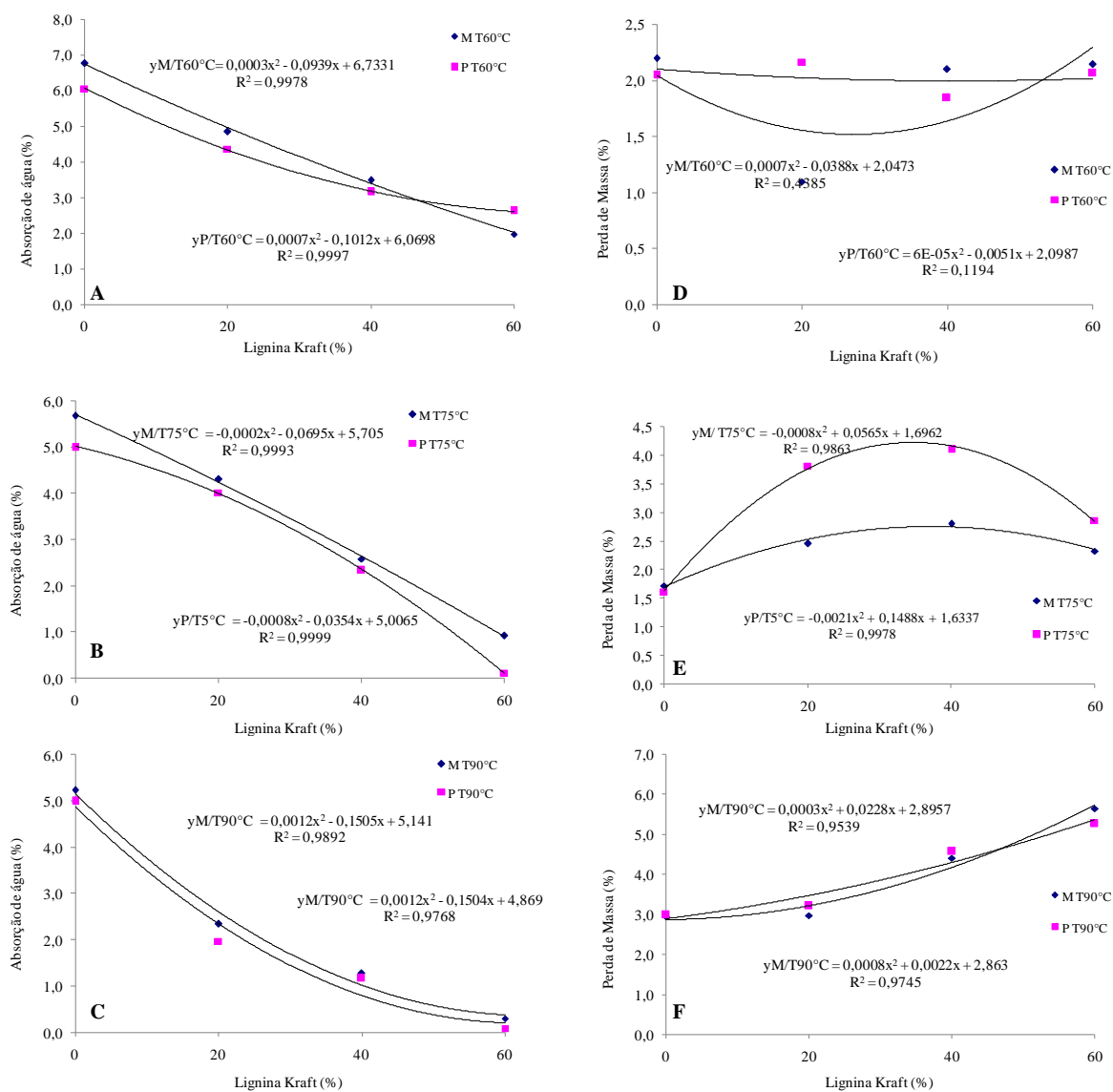


Figura 9 – Absorção de água (A-C) e perda de massa (D-F) dos briquetes na temperatura de 60, 75 e 90°C, em função da adição de lignina sob diferentes temperaturas de compactação.

A adição de lignina na composição dos briquetes interferiu na taxa de retorno em comprimento e diâmetro, sendo que quanto maior a proporção de lignina, menores foram as taxas de retorno (Figura 10 A-F).

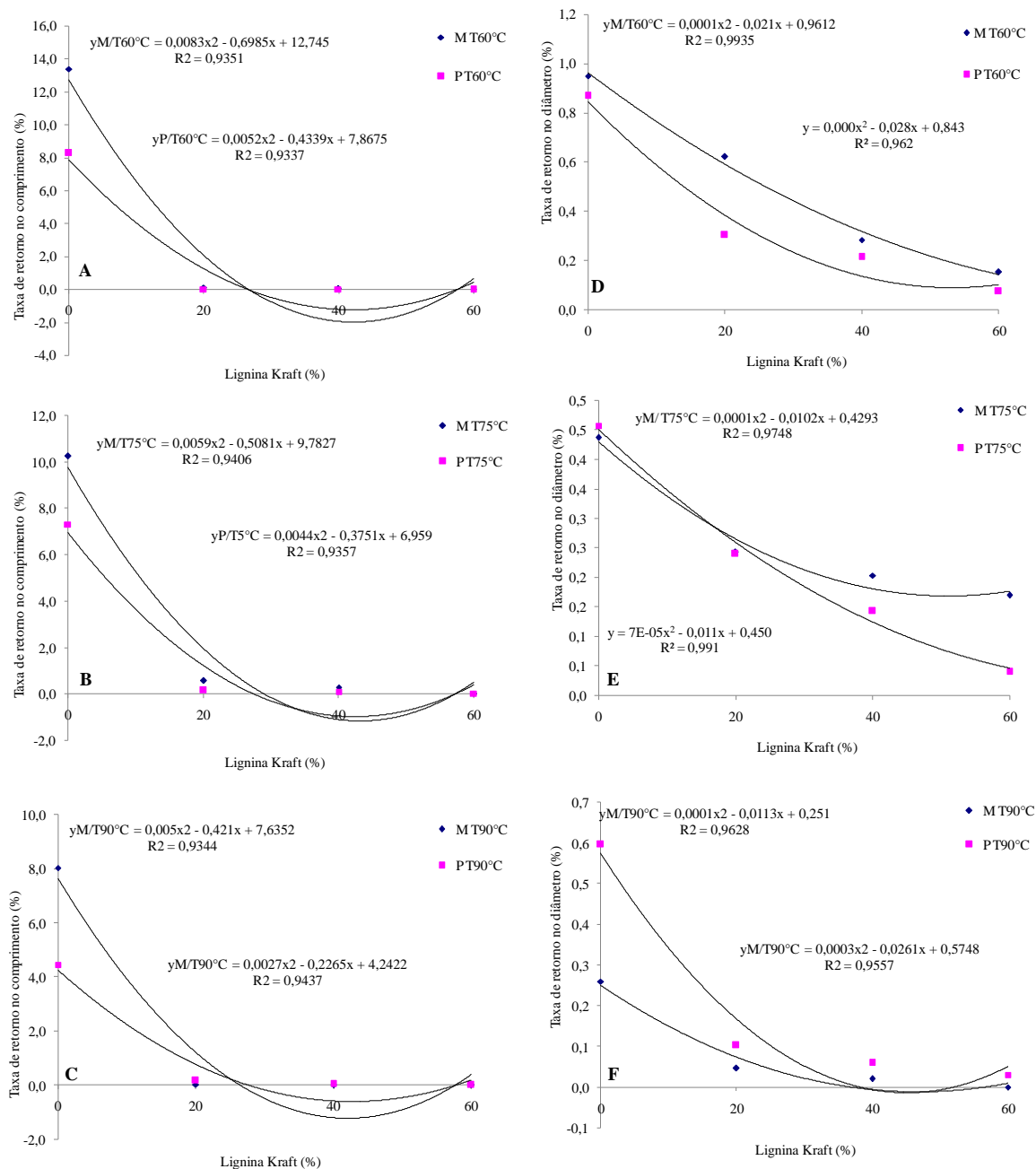


Figura 10 – Taxa de retorno em comprimento (A-C) e diâmetro (D-F) dos briquetes produzidos nas diferentes temperaturas de compactação em função da adição de lignina kraft.

3.3.5. Densidade energética

De acordo com a análise de variância, houve efeito significativo dos tratamentos sobre a densidade energética dos briquetes, sendo a interação significativa entre eles (Anexo B Tabela 20B), procedeu-se o desdobramento da interação.

Considerando a variável temperatura de compactação e tipo resíduo em função da proporção de adição de lignina kraft, verificou-se que todos os tratamentos foram significativos, exceto para os briquetes com resíduos de painéis na proporção de 20% de adição de lignina kraft (Anexo B Tabela 21B).

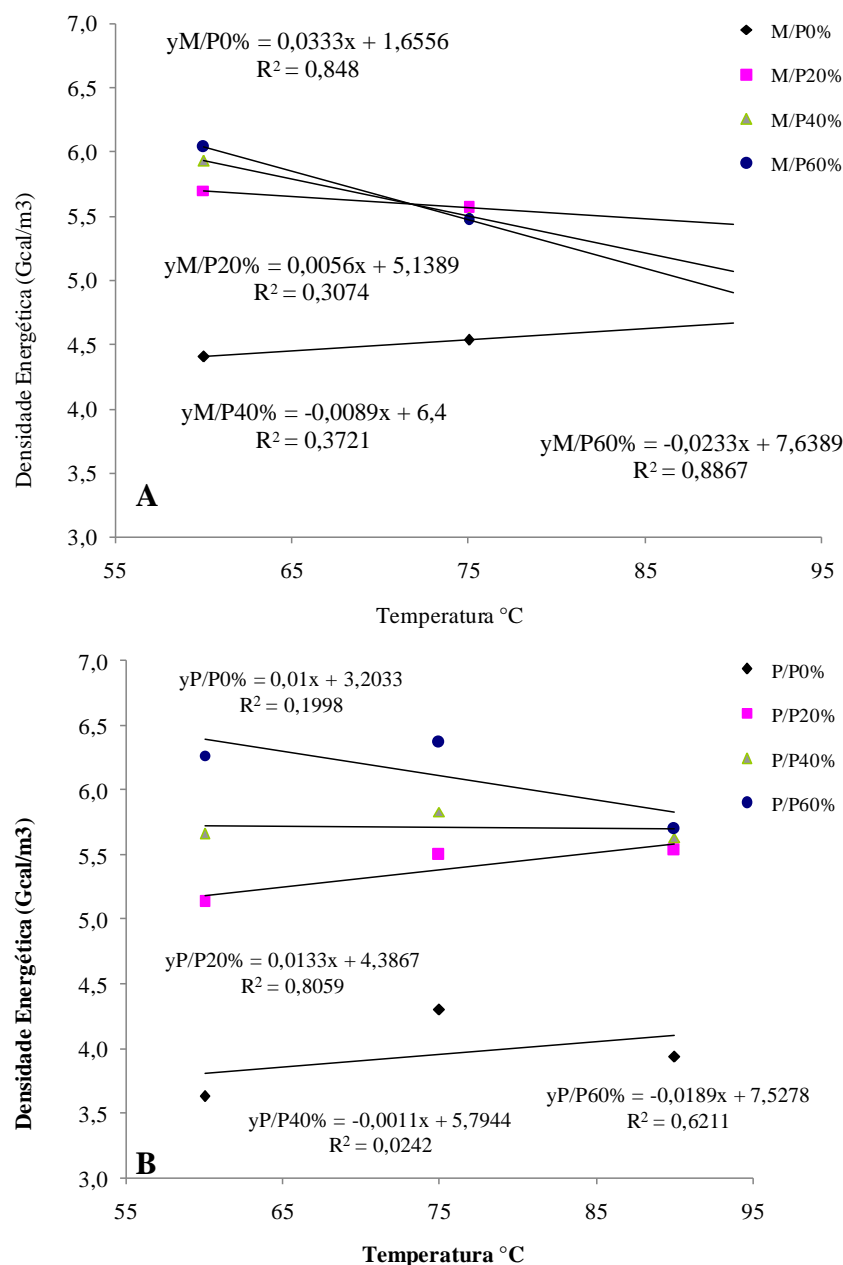


Figura 11 – Densidade energética dos briquetes produzidos com diferentes adições de lignina e resíduos de maravalha (A) e painéis (B), em função da temperatura de compactação.

Para os briquetes produzidos com partículas de maravalhas observa-se que quanto maior a temperatura de compactação, menor a densidade energética dos briquetes, exceto para os produzidos sem adição de lignina kraft (Figura 11A). Para os briquetes confeccionados com ambos os resíduos, na temperatura de 60°C, quanto maior a adição de lignina kraft, maior foi a densidade energética (Figura 11 A-B). Para os briquetes com partículas de painéis, a exceção dos produzidos com 60% de lignina kraft, verifica-se que quanto maior a temperatura maior a densidade energética dos briquetes (Figura 11B).

No Anexo B (Tabela 22B), encontra-se o desdobramento da interação do tipo de resíduo dentro dos níveis de temperatura de compactação e da adição de lignina na densidade energética dos briquetes.

Os briquetes produzidos sem adição de lignina Kraft, aumentaram a densidade energética com o aumento da temperatura de compactação, exceto para os briquetes produzidos com resíduos de painéis a 90°C. Os briquetes produzidos com lignina apresentaram os maiores valores de densidade energética (Tabela 7).

Tabela 7 – Valores médios das densidades energéticas dos briquetes em função do tipo de resíduo dentro de cada nível temperatura e proporção

Temperatura °C	Proporção de lignina kraft (%)	Resíduos	Densidade Energética (Gcal/m ³)
60	0	Maravalha	3,50 a
		Painéis	3,60 a
60	20	Maravalha	5,40 a
		Painéis	5,13 b
60	40	Maravalha	5,76 a
		Painéis	5,67 a
60	60	Maravalha	6,17 a
		Painéis	6,27 a
75	0	Maravalha	4,30 a
		Painéis	4,40 a
75	20	Maravalha	5,70 a
		Painéis	5,50 b
75	40	Maravalha	5,93 a
		Painéis	5,83 a
75	60	Maravalha	6,03 b
		Painéis	6,37 a
90	0	Maravalha	4,53 a
		Painéis	3,93 b
90	20	Maravalha	5,57 a
		Painéis	5,53 a
90	40	Maravalha	5,50 a
		Painéis	5,63 a
90	60	Maravalha	5,47 b
		Painéis	5,70 a

Médias seguidas de mesma letra, para tipo de resíduo, não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

De acordo com o desdobramento da interação e avaliação do efeito da adição de lignina dentro dos níveis de temperatura de compactação e do tipo de resíduos encontra-se no Anexo B (Tabela 23B).

Observa-se na Figura 12 que os maiores valores de densidade energética foram obtidas para os briquetes produzidos com 40 e 60% de lignina na sua composição. Os briquetes produzidos com resíduos de painéis e 60% de lignina kraft apresentaram os maiores valores de densidade energética, independente da temperatura analisada

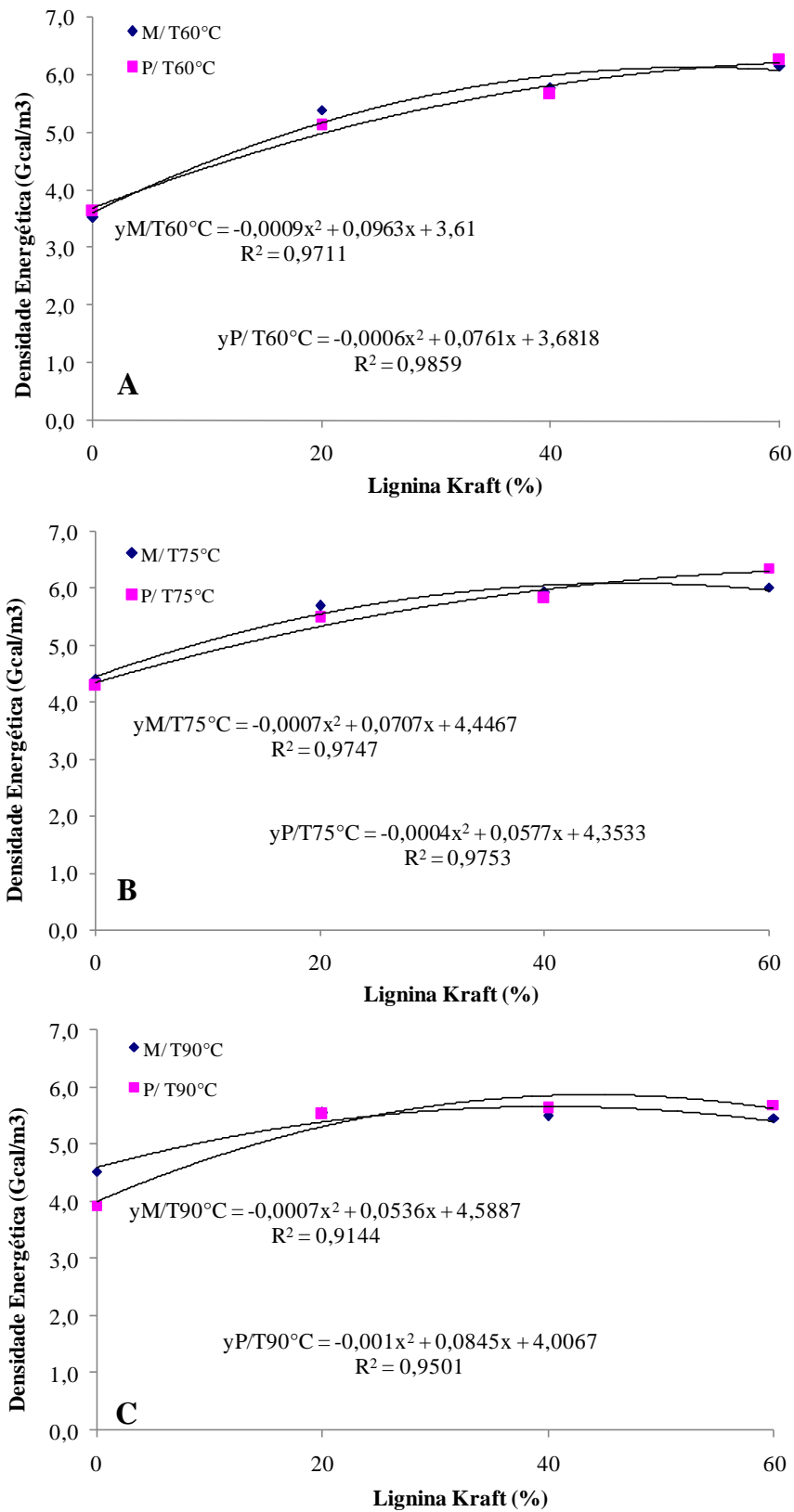


Figura 12 – Densidade energética dos briquetes produzidos com diferentes tipos de resíduos e nas temperaturas de 60°C (A), 75 °C (B) e 90 °C (C), em função da adição de lignina kraft.

4. Conclusões

De acordo com o estudo realizado, foi possível concluir que:

Independente do resíduo testado, a proporção de 20% de adição de lignina kraft foi a melhor condição pois produziu briquetes com maior resistência mecânica e menor teor de cinzas.

Quanto maior a quantidade de lignina kraft adicionada aos briquetes, independente do resíduo, maiores foram os poderes caloríficos. Entretanto, a resistência mecânica foi maior entre 20 e 40% de adição de lignina kraft independente da temperatura utilizada. Contudo a 60°C, os briquetes na proporção de 60% de lignina podem alcançar melhores níveis de resistência mecânica, porém ainda inferiores a 20 e 40% de adição de lignina kraft.

A lignina kraft deve ser adicionada aos briquetes buscando aumento da resistência quando se pretende trabalhar com materiais lignocelulósicos em temperaturas de compactação abaixo dos níveis ideais para plasticização, como ocorreu na temperatura de 60°C.

A melhor densidade energética observada para os briquetes, independente da temperatura, foi com 60% de adição de lignina kraft. Enquanto, que para a resistência mecânica os melhores valores encontrados foram no intervalo de 20 e 40% de adição de lignina kraft.

A adição de lignina kraft aumentou a densidade aparente dos briquetes nas temperaturas de 60 e 75°C. Entretanto, houve queda nesses valores na temperatura de 90°C.

A lignina kraft contribui significativamente para impedir o inchamento em comprimento nos briquetes com partículas de madeira em temperaturas abaixo dos níveis de plasticização da lignina, independente da proporção adicionada.

5. Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS-ABNT. **NBR 9484:** Compensado - Determinação do teor de umidade. Rio de Janeiro. 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS-ABNT. **ABNT NBR ISO 11093-9 - Papel e cartão - Ensaio de tubetes-Determinação da resistência ao esmagamento.** Rio de Janeiro. 2009. 3p.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112 – Análise química imediata do carvão vegetal.** Rio de Janeiro, 1986.

ASTM D2015 - Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter. Philadelphia, USA, 1982.

BELGACEM, N. M. ; BLAYO, A.; GANDINI A. Organosolv lignin a filler in inks, varnishes and paints”. **Industrial Crops and Products.** 18, p. 145-153, 2004

BRITO, J.O.; BARRICHELO, L.E.G. **Aspectos técnicos da utilização da madeira e carvão vegetal como combustíveis.** In: SEMINÁRIO DE ABASTECIMENTO ENERGÉTICO INDUSTRIAL COM RECURSOS FLORESTAIS, 2., 1982, São Paulo. São Paulo, 1982. p. 101-137.

DUNKY, M.; PIZZI T. ; LEEMPUT M. V.; **Wood Adhesion and Glued Products. Report on the State of the Art –.** 1st Edition. p 174. 2002. - February 2002.

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

IRVINE, G. The Glass Transitions of Lignin and Hemicellulose and Their Measurement by Differential Thermal Analysis. **Journal Tappi,** Norgross, EUA, v. 67, n.5, p. 116-121, 1984.

KALIYAN, K., MOREY, R. V. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. **Biomass & Bioenergy.** v. 33, n. 3, p. 337–359, USA, 2009.

LURII, V.G. Comparative results of the combustion of lignin briquettes and black coal. **Solid Fuel Chemistry.** v.42, n. 6. p.342-348. 2008.

MATOS, A. T. **Poluição Ambiental Impactos no Meio Físico.** Viçosa, MG. Editora UFV. 2011. 260 p.

NOVAKOVA, A.; BROZEK, M.; Mechanical Properties of Pellets from Sorrel. Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Engineering, **Engineering for Rural Development.** Jelgava, 29. 2008.

OBERNBERGER, I., BRUNNER, T., BÄRNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels – significance and impact. **Biomass & Bioenergy,** n. 30, p. 973-982, 20 September 2006.

PAYNE JD. Improving quality of pellets feeds. **Milling Feed and Fertilizer.** 162:34-41. 1978.

PER TOMANI, N. B.; SVÄRD, S. H.; ÅMAND, L. Pilot-Scale Combustion with lignin as a solid biofuel. **Tappi Engineering, Pulping and Environmental Conference.** Portland, Oregon, Aug-25-27.2008.

QUIRINO, W. F. Poder calorífico da madeira e de descartes ligno-celulósicos. **Biomassa e Energia.** v1, n 2, p. 173-182. 2004.

VITAL, B. R. **Métodos de determinação da densidade da Madeira**. Viçosa, MG: SIF, 1984. 21 p. (SIF, Boletim Técnico, 1).

WARNER, J. C.; CANNON, A. S.; DYE, K. M.; **Environmental Impact Assessment Review**. (24) p.775–799. 2004.

ANEXO A

Piogramas e estrutura molecular dos resíduos por análise no CG-MS

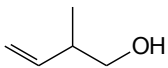

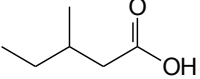
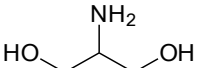
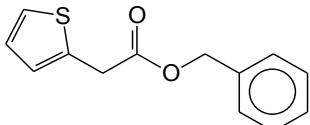
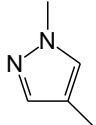
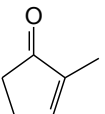
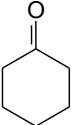
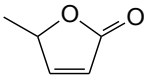
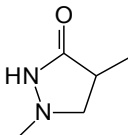
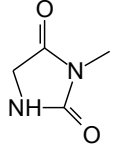
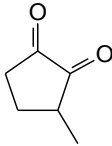
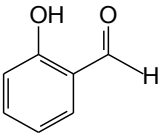
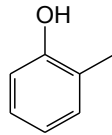
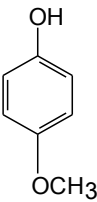
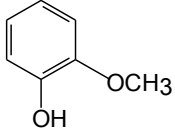
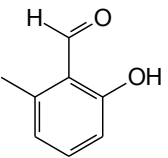
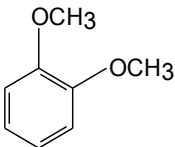
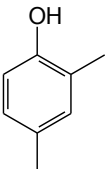
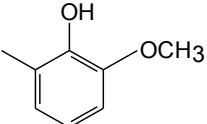
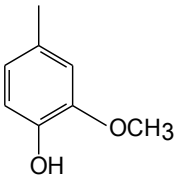
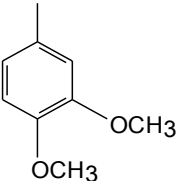
Tabela 1A – Análises do extrato lixiviado (compostos orgânicos) dos diferentes resíduos

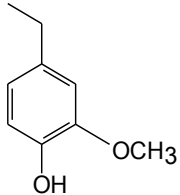
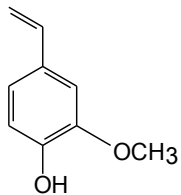
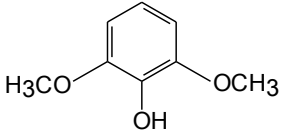
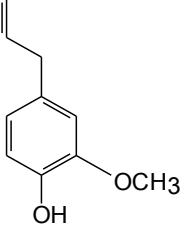
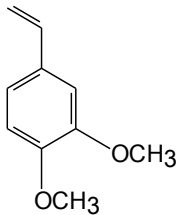
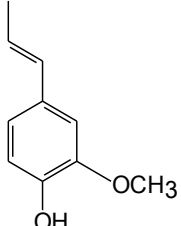
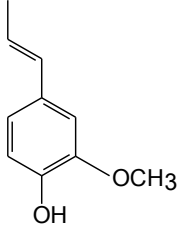
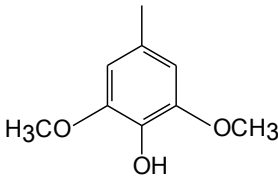
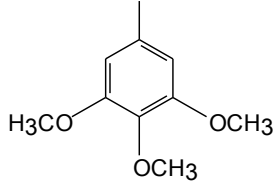
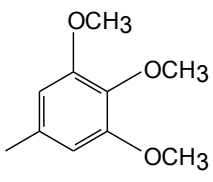
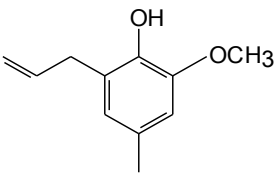
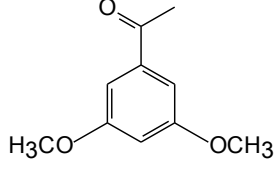
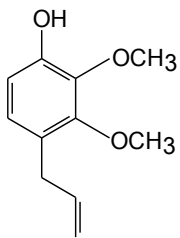
Elementos (µg/L)	Resíduos			Limite máximo no extrato lixiviado do resíduo
	Partículas de maravalha	Partículas de painéis (1:1)	Maravalha + Lignina kraft (5:1)	
Benzeno			<2,0	500
Benzo(a)pireno			<0,05	70
Cloreto de Vinila			<2,0	500
Clorobenzeno			<2,0	100.000
Clorofórmio	Nd	<0,001	<5,0	6.000
Cresol total			29,5	200.000
o-Cresol			12,5	200.000
m-Cresol			8,5	200.000
p-Cresol			8,5	200.000
1,4-Diclorobenzeno			<2,0	7.500
1,2-Dicloroetano			<2,0	1.000
1,1-Dicloroetileno			<2,0	3.000
Hexaclorobenzeno			<0,05	100
Hexaclorobutadieno			<2,0	500
Metiletilcetona			<2,0	200.000
Tetracloroetileno			<2,0	4.000
Tricloroetileno			<2,0	7.000
2,4,5-Triclorofenol			<0,05	400.000
2,4,6-Triclorofenol			<0,05	20.000

Tabela 2A – Valores dos elementos inorgânicos do extrato lixiviado dos materiais analisados

Elementos (mg/L)	Resíduos			Limite máximo no extrato lixiviado do resíduo NBR 10004/2004- ABNT
	Partículas de maravalhas	Partículas de painéis (MDP + MDF) (1:1)	Maravalha + Lignina kraft (5:1)	
Arsênio	Nd	Nd	<0,01	1,0
Bário	0,127	0,124	<0,3	70
Cádmio	0,020	0,010	<0,05	0,5
Chumbo	0,007	0,008	0,11	1,0
Cromo Total	Nd	Nd	<0,1	5,0
Fluoreto	Nd	Nd	0,25	150
Mercurio	Nd	Nd	<0,0002	0,1
Prata	Nd	Nd	<0,01	5,0
Selênio	0,022	0,006	<0,01	1,0
Cinzas (mg/L)				
Arsênio	Nd	Nd	-	1,0
Bário	0,353	0,708	-	70
Cádmio	0,010	0,015	-	0,5
Chumbo	0,016	0,02	-	1,0
Cromo Total	0,017	3,511	-	5,0
Selênio	Nd	0,269	-	1,0

Tabela 3 A – Estrutura molecular da análise dos materiais utilizados por CG/MS

NI do pico	Estrutura	NI do pico	Estrutura
1		2	
4		5	
6		8, 9	
10,11		12	
13		15	
17		18, 20	
19		21	
22		23,24	
25		26	
28		29	
30, 31, 32		33	

<p>35, 37</p> 	<p>38, 39,40</p> 
<p>41, 42, 44</p> 	<p>43</p> 
<p>45</p> 	<p>46, 50</p> 
<p>47, 49</p> 	<p>48</p> 
<p>51</p> 	<p>52</p> 
<p>53</p> 	<p>54, 55</p> 
<p>56, 57</p> 	

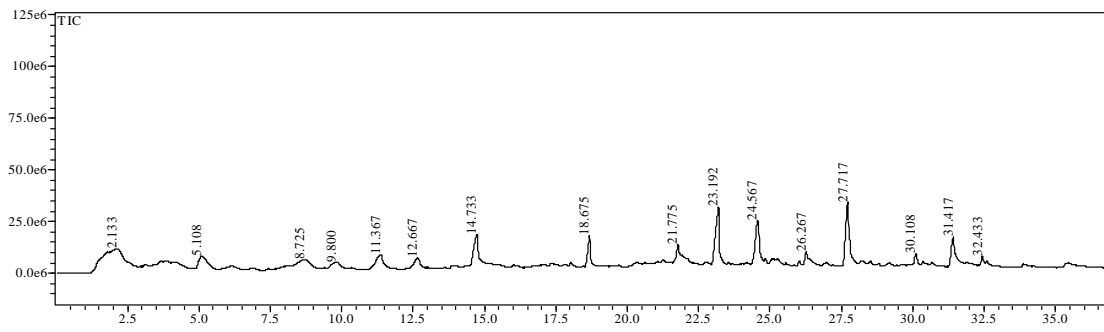


Figura 1A – Pirograma da amostra de maravalha.

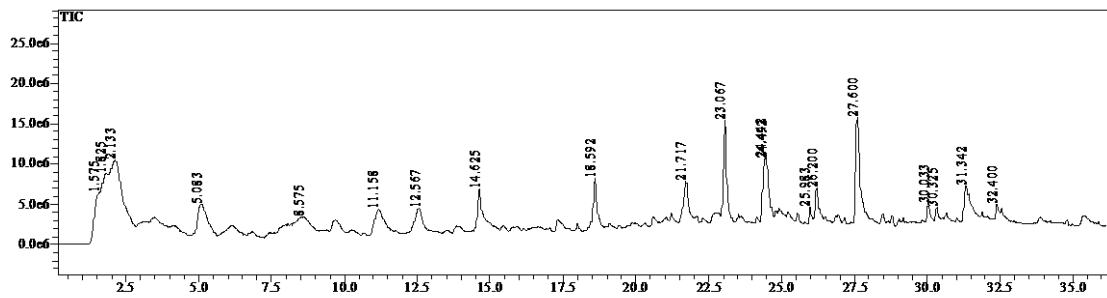


Figura 2A – Pirograma da amostras painéis.

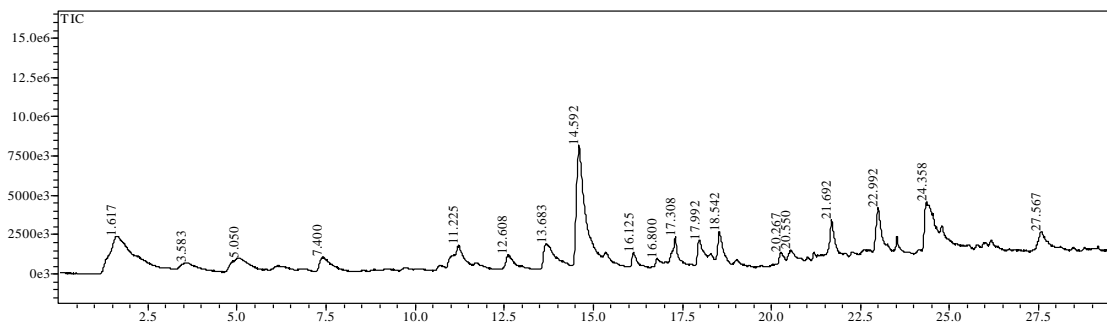


Figura 3A – Pirograma da amostra de lignina kraft.

ANEXO B

Resumo das análises de variância (ANOVA)

Tabela 1B – Resumo da análise de variância para análise elementar das proporções utilizadas na confecção dos briquetes

FV	GL	Quadrado médio				
		C	H	O	N	S
RES(R)	1	18,903750 *	0,015000 *	10,010417 *	51,395193 *	0,135150 *
PROP(P)	3	66,054861 *	0,081667 *	36,030417 *	1,408347 *	0,653593 *
RxP	3	2,001528 *	0,019444 *	0,364861 *	1,585548 *	0,206327 *
Resíduo	16	0,107917	0,001250	0,035000	0,000801	4,58333333E-0007
Total	23					
Média		51,8791667	5,6916667	35,2625000	1,7754583	0,5583750
CV(%)		0,63	0,62	0,53	1,59	0,12

FV = fonte de variação, GL = grau de liberdade; * e ns = significativo, a 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente.

Tabela 2B – Resumo da análise de variância para o desdobramento da interação e avaliação do efeito do resíduo (RES) dentro de cada proporção (PROP) de adição de lignina kraft (0,20,40,60%)

FV	GL	Quadrado médio				
		C	H	O	N	S
RES/0	1	12,906667 *	0,041667 *	2,940000 *	27,157537 *	0,007350 *
RES/20	1	8,640000 *	0,015000 *	3,681667 *	14,322150 *	0,745537 *
RES /40	1	3,226667 *	0,001667 ns	4,001667 *	9,730813 *	0,000067 *
RES /60	1	0,135000 ns	0,015000 **	0,481667 *	4,941337 *	0,001176 *
Resíduo	16	0,107917	0,001250	0,035000	0,000801	0,000002

FV = fonte de variação, GL = grau de liberdade; * e ns = significativo a 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente.

Tabela 3B – Resumo da análise de variância para o desdobramento da interação e avaliação do efeito da adição de diferentes proporções (PROP) de LK dentro de cada nível de resíduos (RES) para o teor carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S)

FV	GL	Quadrado médio				
		C	H	O	N	S
PROP/Maravalha	3	22,7356 *	0,0900 *	20,3497 *	0,0352*	0,4784 *
PROP/Painéis	3	45,3208 *	0,0111 *	16,0456 *	2,9587*	0,3815 *
Resíduo	24	0,107917	0,001250	0,035000	0,000801	0,0000

FV = fonte de variação, GL = grau de liberdade; * e ns = significativo, a 5% de probabilidade e não significativo.

Tabela 4B – Resumo da análise de variância para o teor de materiais voláteis (TMV), teor de cinzas (TCZ), teor de carbono fixo (CF) e poder calorífico superior (PCS)

FV	GL	Quadrado médio			
		TMV	TCZ	CF	PC
RES(R)	1	10,693350 *	0,176817*	8,120067 *	38032,085504 *
PROP(P)	3	55,539700 *	0,070006*	55,351139 *	274970,064771 *
RxP	3	0,401228 *	0,079250*	0,474544 *	21551,541660 *
Resíduo	16	0,119813	0,017188	0,157783	1259,839212
Total	23				
Média		79,7816667	0,5708333	19,6475000	4852,5520833
CV(%)		0,43	22,97	2,02	0,73

FV = fonte de variação, GL = grau de liberdade; * e ns = significativo, 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente.

Tabela 5B – Resumo da análise de variância para o desdobramento da interação e avaliação do efeito dos resíduos dentro de cada proporção (0, 20, 40, 60 %) de adição de LK para o teor de materiais voláteis (TMV), teor de cinzas (TCZ), teor de carbono fixo (CF) e poder calorífico (PCS)

FV	GL	Quadrado médio			
		TMV	TCZ	CF	PCS
RES/0	1	1,530150 *	0,028017 ns	1,144067 *	64273,500000 *
RES /20	1	1,760417 *	0,317400 *	0,582817 ns	30806,634150 *
RES /40	1	1,949400 *	0,015000 ns	2,306400 *	1521,315267 ns
RES /60	1	6,657067 *	0,054150 ns	5,510417 *	6085,26106 *
Resíduo	16	0,119813	0,017188	0,157128	1259,839212

FV = fonte de variação, GL = grau de liberdade; * e ns = significativo, a 1% e 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente.

Tabela 6B – Resumo da análise de variância para o desdobramento da interação e avaliação do efeito da mistura da proporção (PROP) dentro de resíduos (RES) para o teor de materiais voláteis (TMV), teor de cinzas (TCZ), teor de carbono fixo (CF) e poder calorífico (PCS)

FV	GL	Quadrado médio			
		TMV	TCZ	CF	PCS
PROP/Maravalha	3	24,126631 *	0,103856 *	23,663808 *	73084,265156 *
PROP/ Painéis	3	31,814297 *	0,045400 ns	32,161875 *	223437,341275 *
Resíduo	16	0,119813	0,017188	0,157783	1259,839212

FV = fonte de variação, GL = grau de liberdade; * e ns = significativo, 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente

TABELA 7B – Resumo da análise de variância para a densidade aparente (DensA)

FV	GL	Quadrado médio
		DensA
TEMP (T)	2	0,029321 *
RES(R)	1	0,000613 ns
PROP(P)	3	0,367789 *
T X R	2	0,000235 ns
T X P	6	0,019395 *
RX P	3	0,000797 ns
TXRXP	6	0,003850 *
Resíduo	48	0,000983
Total	71	
Média		1,0914722
CV(%)		2,87

FV = fonte de variação, GL = grau de liberdade; * e ns = significativo, a 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente.

Tabela 8B – Resumo da análise de variância do desdobramento da temperatura dentro de resíduo de maravalhas (M) e painéis (P) em função da proporção de adição de LK para densidade aparente

FV	GL	Quadrado médio	
		DensA	
TEMP/M/0	2	0,040475	*
TEMP /M/20	2	0,002924	ns
TEMP /M/40	2	0,006828	*
TEMP /M/60	2	0,014445	*
TEMP /P/0	2	0,012308	*
TEMP /P/20	2	0,006120	*
TEMP /P/40	2	0,001000	ns
TEMP /P/60	2	0,015191	*
Resíduo	48	0,000983	

FV = fonte de variação, GL = grau de liberdade; * e ns = 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente.

TABELA 9B – Resumo da análise de variância do desdobramento de resíduo dentro de cada nível de temperatura e proporção para densidade aparente

FV	GL	Quadrado médio	
		DensA	
RES/60/0	1	0,007848	*
RES/60/20	1	0,000840	ns
RES/60/40	1	0,000067	ns
RES/60/60	1	0,000074	ns
RES/75/0	1	00,000088	ns
RES/75/20	1	0,000140	ns
RES/75/40	1	0,000748	ns
RES/75/60	1	0,003220	ns
RES/90/0	1	0,010086	*
RES/90/20	1	0,000726	ns
RES/90/40	1	0,001944	ns
RES/90/60	1	0,000794	ns
Resíduo	48	0,000983	

Tabela 10B – Resumo da análise de variância do desdobramento da proporção de adição de LK dos briquetes dentro de temperatura e resíduo para densidade aparente

FV	GL	Quadrado médio	
		DesnA	
PROP/60/M	3	0,138236	*
PROP/60/P	3	0,095480	*
PROP/75/M	3	0,050119	*
PROP/75/P	3	0,049967	*
PROP /90/M	3	0,022768	*
PROP /90/P	3	0,058508	*
Resíduo	48	0,000983	

TABELA 11B – Resumo da análise de variância para resistência mecânica (ResM)

FV	GL	Quadrado médio
		ResM
TEMP (T)	2	34,984968 ns
RES(R)	1	1166,364501 *
PROP(P)	3	15131,067505 *
T X R	2	134,493901 ns
T X P	6	536,254005 *
R X P	3	227,755605 *
TXRXP	6	48,293172 ns
Resíduo	48	46,167557
Total	71	
Média		49,3656944
CV(%)		13,76

FV = fonte de variação, GL = grau de liberdade; * e ns = significativo, a 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente.

TABELA 12B – Resumo da análise de variância do desdobramento de temperatura dentro de cada proporção de adição de LK dos briquetes para resistência mecânica

FV	GL	Quadrado médio
		ResM
TEMP/0	2	20,279756 ns
TEMP/20	2	766,823339 *
TEMP/40	2	55,522172 *
TEMP/60	2	801,121717 ns
Resíduo	48	46,167557 *

TABELA 13B – Resumo da análise de variância do desdobramento de proporção de adição de LK dentro de temperatura para resistência mecânica

FV	GL	Quadrado médio
		ResM
PROP/60	3	3808,291033 *
PROP/75	3	6075,277871 *
PROP/90	3	6320,006611 *
Resíduo	48	46,167557

TABELA 14B – Resumo da análise de variância do desdobramento de resíduos dentro de proporção de adição de LK para resistência mecânica

FV	GL	Quadrado médio
		ResM
RES/0	1	109,224200 ns
RES/20	1	1122,274272 *
RES/40	1	617,878422 *
RES/60	1	0,254422 ns
Resíduo	48	46,167557

Tabela 15B – Resumo da análise de variância do desdobramento de proporção dos briquetes dentro de resíduo para resistência mecânica

FV	GL	Quadrado médio	
		ResM	
PROP/M	3	8879,765944	*
PROP/P	3	6479,057166	*
Resíduo	48	46,167557	

Tabela 16B – Resumo da análise de variância para a absorção de água (AbsA), perda de massa (PerdaM), taxa de retorno em comprimento (Txcomp) e taxa de retorno em diâmetro (TxDia) dos briquetes

FV	GL	Quadrado médio			
		AbsA	PerdaM	TxCom	TxDia
TEMP (T)	2	23,787818 *	25,525226 *	8,127756 *	0,535404 *
RES(R)	1	1,856022 *	1,720512 *	18,5846 *	0,008450 *
PROP(P)	3	69,641596 *	5,377335 *	327,849572 *	0,936870 *
T X R	2	0,156635 *	0,978204 *	0,398739 *	0,098379 *
T X P	6	1,242475 *	3,563987 *	8,000044 *	0,074658 *
R X P	3	0,148959 *	0,845079 *	16,465120 *	0,028543 *
TXRXP	6	0,260933 *	0,278521 *	0,539665 *	0,016544 *
Resíduo	48	0,009496	0,021983	0,004808	0,001761
Total	71				
Média		3,1522222	2,8893056	2,2202778	0,2716667
CV(%)		3,09	5,13	3,12	15,45

FV = fonte de variação, GL = grau de liberdade; * e ns = significativo, a 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente.

Tabela 17B – Análise de variância do desdobramento da temperatura dentro de cada nível de resíduos e proporção de adição de LK para a absorção de água (AbsA), perda de massa (PerdaM), taxa de retorno em comprimento (Txcomp) e taxa de retorno em diâmetro (TxDia) dos briquetes

FV	GL	Quadrado médio			
		AbsA	PerdaM	TxCom	TxDia
TEMP/M/0	2	1,885633 *	1,145433 *	21,843900 *	0,385411 *
TEMP/M/20	2	5,181478 *	2,803300 *	0,251100 *	0,257811 *
TEMP/M/40	2	3,721944 *	4,196044 *	0,074811 *	0,054678 *
TEMP/M/60	2	2,154633 *	11,652400 *	0,000344 ns	0,026344 *
TEMP/P/0	2	1,134233 *	1,477033 *	11,945678 *	0,132578 *
TEMP/P/20	2	5,018533 *	2,077733 *	0,022533 *	0,031344 *
TEMP/P/40	2	2,998411 *	6,334978 *	0,006544 ns	0,017678 *
TEMP/P/60	2	6,359811 *	8,344033 *	0,000711 ns	0,001544 ns
Resíduo	72	0,009496	0,021983	0,004808	0,001761

FV = fonte de variação, GL = grau de liberdade; * e ns = significativo, a 1% e 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente.

Tabela 18B – Análise de variância do desdobramento de resíduo dentro de cada nível de temperatura e proporção para os parâmetros físicos

FV	GL	Quadrado médio			
		Abs	PerdaM	TxCom	TxDia
RES/60/0	1	0,756150 *	0,033750 ns	39,372817 *	0,009600 *
RES /60/20	1	0,345600 *	1,706667 *	0,014017 ns	0,153600 *
RES /60/40	1	0,173400 *	0,096267 *	0,001350 ns	0,00735 *
RES /60/60	1	0,627267 *	0,010417 ns	0,000017 ns	0,009600 ns
RES /75/0	1	0,707267 *	0,016017 ns	12,965400 *	0,000600 ns
RES /75/20	1	0,126150 *	2,747267 *	0,240000 *	0,000017 ns
RES /75/40	1	0,093750 *	2,509067 *	0,056067 *	0,005400 ns
RES /75/60	1	0,968017 *	0,426667 *	0,000067 ns	0,025350 *
RES /90/0	1	0,081667 *	0,002817 ns	19,332150 *	0,170017 *
RES /90/20	1	0,212817 *	0,079350 ns	0,032267 *	0,004817 ns
RES /90/40	1	0,019267 ns	0,038400 ns	0,001350 ns	0,002400 ns
RES /90/60	1	0,070417 *	0,216600 *	0,000000 ns	0,001350 ns
Resíduo	48	0,009496	0,021983	0,004808	0,001761

Tabela 19B – Resumo da análise de variância do desdobramento de proporção dentro de temperatura e mistura

FV	GL	Quadrado médio			
		AbsA	PerdaM	TxCom	TxDia
PROP/60/M	3	12,424644 *	0,830133 *	133,717742 *	0,384808 *
PROP/60/P	3	6,964275 *	0,053789 ns	51,322386 *	0,366900 *
PROP/75/M	3	12,828989 *	0,613919 *	74,582011 *	0,042756 *
PROP/75/P	3	13,680964 *	3,763233 *	39,081578 *	0,094689 *
PROP /90/M	3	13,594556 *	5,054056 *	48,307519 *	0,043500 *
PROP /90/P	3	13,303944 *	3,592300 *	14,382875 *	0,215164 *
Resíduo	72	0,010963	0,021983	0,009510	0,001734

Tabela 20B –Resumo da análise de variância para a densidade energética (DensE) dos briquetes

FV	GL	Quadrado médio
		DensE
TEMP (T)	2	0,710556 *
RES(R)	1	0,027222 ns
PROP(P)	3	13,559630 *
T X R	2	0,003889 ns
T X P	6	0,495741 *
R X P	3	0,160926 *
TXRXP	6	0,092037 *
Resíduo	48	0,011806
Total	71	
Média		5,3111111
CV(%)	2,05	2,05

FV = fonte de variação, GL = grau de liberdade; * e ns = significativo, a 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente.

Tabela 21B – Resumo da análise de variância do desdobramento da temperatura dentro de resíduos e proporção de adição de lignina

FV	GL	Quadrado médio
		DensE
TEMP/M/0	2	0,947778 *
TEMP /M/20	2	0,067778 *
TEMP /M/40	2	0,143333 *
TEMP /M/60	2	0,414444 *
TEMP /P/0	2	0,334444 *
TEMP /P/20	2	0,147778 ns
TEMP /P/40	2	0,034444 *
TEMP /P/60	2	0,387778
Resíduo	48	0,011806

FV = fonte de variação, GL = grau de liberdade; * e ns = significativo a 5% de probabilidade e não significativo, respectivamente.

TABELA 22B – Resumo da análise de variância do desdobramento de mix dentro de cada nível de temperatura e proporção para o parâmetro de densidade energética

FV	GL	Quadrado médio
		DensE
RES/60/40	1	0,026667 ns
RES /60/60	1	0,106667 *
RES /60/80	1	0,015000 ns
RES /60/100	1	0,015000 ns
RES /75/40	1	0,015000 ns
RES /75/60	1	0,060000 *
RES /75/80	1	0,015000 ns
RES /75/100	1	0,166667 *
RES /90/40	1	0,540000 *
RES /90/60	1	0,001667 ns
RES /90/80	1	0,026667 ns
RES /90/100	1	0,081667 *
Resíduo	48	0,011806

Tabela 23B – Resumo da análise de variância do desdobramento da proporção de adição de lignina kraft dentro da temperatura de compactação e tipo de resíduos

FV	GL	Quadrado médio
		DensE
PROP/60/M	3	4,185278 *
PROP/60/P	3	3,811944 *
PROP/75/M	3	1,721111 *
PROP/75/P	3	2,302222 *
PROP /90/M	3	0,722222 *
PROP /90/P	3	2,153333 *
Resíduo	48	0,011806

ANEXO C

Ajustes de regressão para as correlações significativas

Tabela 1C – Coeficientes e R² para estimar a análise elementar dos briquetes por proporção dentro de resíduos

Variável		Modelo	β_0	β_1	β_2	R ² (%)
C	PROP/M	Linear	49,576667	0,106333		99,46
		Quadrático	49,410000	0,131333	-0,000417	99,95
	PROP/P	Linear	46,476667	0,150500		99,96
		Quadrático	46,468333	0,151750	-0,000021	99,96
H	PROP/M	Linear	5,916667	-0,006667		98,77
		Quadrático	5,900000	-0,004167	-0,000042	100,00
	PROP/P	Linear	5,736667	-0,002333		98,00
		Quadrático	5,736667	-0,002333	0,00002	98,00
O	PROP/M	Linear	38,933333	-0,100833		99,93
		Quadrático	38,875000	-0,092083	-0,000146	99,99
	PROP/P	Linear	37,276667	-0,088667		97,99
		Quadrático	37,526667	-0,126167	0,000625	99,55
N	PROP/M	Linear	0,282333	0,000992		5,58
		Quadrático	0,193417	0,014329	-0,000222	95,32
	PROP/P	Linear	4,388533	-0,038323		99,28
		Quadrático	4,407867	-0,041223	0,000048	99,33
S	PROP/M	Linear	0,078233	0,013503		76,23
		Quadrático	0,093567	0,011203	0,000038	76,42
	PROP/P	Linear	0,316167	0,010575		58,63
		Quadrático	0,132417	0,038138	-0,000459	94,03

Tabela 2C – Coeficientes e R para estimar as características de análise química imediata e o poder calorífico dos briquetes por proporção dentro de mistura

Variável		Modelo	β_0	β_1	β_2	R ² (%)
TMV	PROP/M	Linear	83,730667	-0,109383		99,18
		Quadrático	83,924833	-0,138508	0,000485	99,81
	PROP/P	Linear	82,897667	-0,126117		99,99
		Quadrático	82,868500	-0,121742	-0,000073	100,00
TCZ	PROP/ M	Linear	0,444000	0,001367		3,60
		Quadrático	0,535667	-0,012383	0,000229	35,96
	PROP/P	Linear	0,675667	-0,000633		1,77
		Quadrático	0,759000	-0,013133	0,000208	62,95
CF	PROP/ M	Linear	15,825333	0,108017		98,61
		Quadrático	15,539500	0,150892	-0,000715	99,99
	PROP/P	Linear	16,426667	0,126750		99,90
		Quadrático	16,372500	0,134875	-0,000135	99,94
PC	PROP/M	Linear	4718,002000	5,811933		92,44
		Quadrático	4741,885333	2,229433	0,059708	95,56
	PROP/P	Linear	4499,854667	10,429650		97,37
		Quadrático	4531,700500	5,652775	0,079615	99,18

Tabela 3C – Coeficientes e R² dos modelos ajustados para estimar as características das análises mecânica de temperatura dentro de proporção

	Modelo	B ₀	β ₁	R ² (%)
TEMP/0	Linear	18,317778	-0,118667	93,74
TEMP/20	Linear	23,353611	0,669722	78,96
TEMP/40	Linear	61,077222	0,087222	18,50
TEMP/60	Linear	102,747500	-0,745389	93,63

Tabela 4C – Coeficientes e R² dos modelos ajustados para estimar as características de resistência mecânica de proporção dentro de temperatura

	Modelo	β ₀	β ₁	β ₂	R ² (%)
PROP/60	Linear	26,772500	0,744583		58,23
	Quadrático	13,248333	2,773208	-0,033810	96,65
PROP/75	Linear	36,432667	0,474925		14,85
	Quadrático	11,933083	4,149863	-0,061249	93,89
PROP/90	Linear	37,051167	0,375183		8,91
	Quadrático	11,369500	4,227433	-0,064204	92,40

Tabela 5C – Coeficientes e R² dos modelos ajustados para estimar as características das análises mecânica de proporção em função do resíduo de maravalha (M) e painéis (P)

	Modelo	β ₀	β ₁	β ₂	R ² (%)
PROP/M	Linear	38,911222	0,482644		15,74
	Quadrático	14,823444	4,095811	-0,060219	94,15
PROP/P	Linear	27,926333	0,580483		31,20
	Quadrático	9,543833	3,337858	-0,045956	93,79

Tabela 6C – Coeficientes e R² dos modelos ajustados para estimar as características das análises físicas da temperatura dentro de resíduo e proporção

Variável		Modelo	β ₀	β ₁	R ² (%)
AbsA	TEMP/M/0	Linear	0,355611	0,006967	80,94
	TEMP/M/20	Linear	1,062722	0,001144	30,23
	TEMP/M/40	Linear	1,317278	-0,001922	36,53
	TEMP/M/60	Linear	1,478611	-0,004322	87,30
	TEMP/P/0	Linear	0,740778	0,001822	18,21
	TEMP/P/20	Linear	0,944778	0,002667	78,43
	TEMP/P/40	Linear	1,212944	-0,000500	16,87
	TEMP/P/60	Linear	1,464056	-0,003789	63,79
TxComp	TEMP/M/0	Linear	23,988333	-0,179000	99,01
	TEMP/M/20	Linear	0,458333	-0,003000	2,42
	TEMP/M/40	Linear	0,200556	-0,001222	1,35
	TEMP/M/60	Linear	0,016111	-0,000111	2,42
	TEMP/P/0	Linear	16,270556	-0,127889	92,42
	TEMP/P/20	Linear	-0,266667	0,005111	78,25
	TEMP/P/40	Linear	-0,013889	0,000778	6,24
	TEMP/P/60	Linear	0,008889	0,000000	0,00

Cont...Tabela 6C – Coeficientes e R² dos modelos ajustados para estimar as características das análises físicas da temperatura dentro de resíduo e proporção

Variável		Modelo	β_0	β_1	R ² (%)
TxDia	TEMP/M/0	Linear	2,273889	-0,023000	92,65
	TEMP/M/20	Linear	1,746111	-0,019222	96,74
	TEMP/M/40	Linear	0,827222	-0,008778	95,12
	TEMP/M/60	Linear	0,491111	-0,005111	66,93
	TEMP/P/0	Linear	1,324444	-0,009111	42,26
	TEMP/P/20	Linear	0,715556	-0,006667	95,71
	TEMP/P/40	Linear	0,522222	-0,005111	99,75
	TEMP/P/60	Linear	0,156111	-0,001444	91,19
AbsA	TEMP/M/0	Linear	9,751667	-0,051444	94,74
	TEMP/M/20	Linear	10,077222	-0,083222	90,23
	TEMP/M/40	Linear	7,993889	-0,073889	99,01
	TEMP/M/60	Linear	5,261667	-0,055889	97,85
	TEMP/P/0	Linear	8,016667	-0,035556	75,23
	TEMP/P/20	Linear	9,436667	-0,079778	85,60
	TEMP/P/40	Linear	7,192778	-0,066333	99,05
	TEMP/P/60	Linear	7,295556	-0,084667	76,08
PerdaM	TEMP/M/0	Linear	0,428333	0,024778	36,18
	TEMP/M/20	Linear	36,18	0,062333	93,56
	TEMP/M/40	Linear	-2,664444	0,076889	95,10
	TEMP/M/60	Linear	-5,376667	0,116667	78,85
	TEMP/P/0	Linear	-0,125000	0,031222	44,55
	TEMP/P/20	Linear	0,476667	0,034444	38,54
	TEMP/P/40	Linear	-3,297778	0,090667	87,59
	TEMP/P/60	Linear	-4,611667	0,106778	92,23
DensE	TEMP/M/0	Linear	1,561111	0,034444	84,50
	TEMP/M/20	Linear	5,138889	0,005556	30,74
	TEMP/M/40	Linear	6,400000	-0,008889	37,21
	TEMP/M/60	Linear	7,638889	-0,023333	88,67
	TEMP/P/0	Linear	3,205556	0,010000	20,18
	TEMP/P/20	Linear	4,388889	0,013333	81,20
	TEMP/P/40	Linear	5,794444	-0,001111	2,42
	TEMP/P/60	Linear	7,527778	-0,018889	62,11

Tabela 7C – Coeficientes e R² dos modelos ajustados para estimar as características das análises físicas

Variável		Modelo	β_0	β_1	β_2	R ² (%)
DensA	PRP/60/M	Linear	0,844567	0,007228		75,59
		Quadrático	0,757817	0,020241	-0,00022	97,37
	PROP/60/P	Linear	0,883667	0,006333		84,02
		Quadrático	0,824333	0,015233	-0,00015	98,77
	PROP/75/M	Linear	1,012233	0,003887		60,28
		Quadrático	0,943233	0,014237	-0,00017	98,28
	PROP/75/P	Linear	1,002233	0,004403		77,61
		Quadrático	0,954733	0,011528	-0,00012	95,67
	PROP/90/M	Linear	1,024767	0,001688		25,04
		Quadrático	0,963683	0,010851	-0,00015	90,59
	PROP/90/P	Linear	0,975167	0,003333		37,98
		Quadrático	0,884833	0,016883	-0,00023	93,77
AbsA	PROP/60/M	Linear	6,631333	-0,07860		99,45
		Quadrático	6,733000	-0,09385	0,000254	99,78
	PROP/60/P	Linear	5,779000	-0,05755		95,11
		Quadrático	6,069833	-0,10118	0,000727	99,97
	PRP/75/M	Linear	5,775000	-0,08000		99,77
		Quadrático	5,705000	-0,06950	-0,00018	99,93
	PROP/75/P	Linear	5,314000	-0,08155		97,22
		Quadrático	5,006500	-0,03543	-0,00077	99,99
	PROP/90/M	Linear	4,666000	-0,07920		92,28
		Quadrático	5,141000	-0,15045	0,001188	98,92
	PROP/90/P	Linear	4,384000	-0,07763		90,60
		Quadrático	4,869000	-0,15038	0,001213	97,68
PerdaM	PRP/60/2	Linear	1,760667	0,004200		4,25
		Quadrático	2,047333	-0,03880	0,000717	43,85
	PROP/60/3	Linear	2,073667	-0,00140		7,29
		Quadrático	2,098667	-0,00515	0,000063	11,94
	PROP/75/2	Linear	2,000333	0,010850		38,35
		Quadrático	1,696167	0,056475	-0,00076	98,63
	PROP/75/3	Linear	2,492000	0,020100		21,47
		Quadrático	1,633667	0,148850	-0,00215	99,78
	PROP/90/2	Linear	2,559667	0,047733		90,16
		Quadrático	2,863000	0,002233	0,000758	97,45
	PROP/90/3	Linear	2,774000	0,041033		93,74
		Quadrático	2,895667	0,022783	0,000304	95,39
Txcomp	PROP/60/M	Linear	9,430667	-0,20138		60,66
		Quadrático	12,744833	-0,69851	0,008285	93,51
	PROP/60/P	Linear	5,803333	-0,12425		60,16
		Quadrático	7,867500	-0,43388	0,005160	93,37
	PRP/75/M	Linear	7,427667	-0,15487		64,31
		Quadrático	9,782667	-0,50812	0,005888	94,06
	PROP/75/P	Linear	5,189000	-0,10963		61,51
		Quadrático	6,959000	-0,37513	0,004425	93,57
	PROP/90/M	Linear	5,632667	-0,12062		60,23
		Quadrático	7,635167	-0,42099	0,005006	93,44
	PROP/90/P	Linear	3,181333	-0,06735		63,08
		Quadrático	4,242167	-0,22648	0,002652	94,37

Cont...Tabela 7C – Coeficientes e R² dos modelos ajustados para estimar as características das análises físicas

Variável		Modelo	β_0	β_1	β_2	R ² (%)
TxDia	PRP/60/M	Linear	0.912000	-0.01365		96.84
		Quadrático	0.961167	-0.02103	0.000123	99.35
	PROP/60/P	Linear	0.737000	-0.01240		83.82
		Quadrático	0.843667	-0.02840	0.000267	96.22
	PROP/75/M	Linear	0.389333	-0.00420		82.52
		Quadrático	0.429333	-0.01020	0.000100	97.48
	PROP/75/P	Linear	0.422000	-0.00673		95.76
		Quadrático	0.450333	-0.01098	0.000071	99.15
	PROP/90/M	Linear	0.202667	-0.00403		74.79
		Quadrático	0.251000	-0.01128	0.000121	96.28
	PROP/90/P	Linear	0.459000	-0.00872		70.63
		Quadrático	0.574833	-0.02609	0.000290	95.57
DensE	PRP/60/M	Linear	3,953333	0,041833		83,63
		Quadrático	3,578333	0,098083	-0,00094	97,07
	PROP/60/P	Linear	3,910000	0,042167		93,29
		Quadrático	3,685000	0,075917	-0,00056	98,60
	PROP/75/M	Linear	4,746667	0,025667		76,55
		Quadrático	4,446667	0,070667	-0,00075	97,47
	PROP/75/P	Linear	4,520000	0,032667		92,70
		Quadrático	4,353333	0,057667	-0,00042	97,53
	PROP/90/M	Linear	4,856667	0,013667		51,72
		Quadrático	4,590000	0,053667	-0,00067	91,11
	PROP/90/P	Linear	4,390000	0,027000		67,71
		Quadrático	4,006667	0,084500	-0,00096	95,01