

COQUEIFICAÇÃO DA LIGNINA PROVENIENTE DA HIDRÓLISE ÁCIDA DE EUCALIPTO EM UM FORNO CILÍNDRICO DE BANCADA

Evandro Afonso do Nascimento e Ulf Schuchardt

*Departamento de Química – Universidade Federal de Uberlândia;
Av. dos Universitários s/n; 38400 – Uberlândia (MG).
Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas;
C. Postal 6154; 13081 – Campinas (SP).*

Recebido em 13/11/86

ABSTRACT

COQUEIFICATION OF ACID HYDROLYSIS LIGNIN FROM EUCALYPTUS IN A CYLINDRIC BENCH-SCALE OVEN

Eucalyptus lignin, obtained from COALBRA S.A., was briquetted under different humidities and pressures. The briquettes were heated to 900°C at 1°C/min in a cylindric bench-scale oven and the coke obtained was analysed and its abrasion and compression strength determined. The briquettes obtained with 10% humidity at 100 MPa furnished the best coke in 48% yield. Its properties surpass by far the specifications required for a metallurgical coke.

RESUMO

Lignina de eucalipto, fornecida pela COALBRA S.A., foi brinquetada com diferentes teores de umidade e pressão de compactação. Os briquetes foram coqueificados em um forno cilíndrico de bancada a 1°C/min até 900°C. O coque obtido foi analisado e submetido a ensaios de abrasão e compressão. A briquetagem com 10% de umidade a 100 MPa forneceu, após a coqueificação, o melhor coque com rendimento de 48%, o que supera de longe as especificações exigidas de um coque metalúrgico.

INTRODUÇÃO

Há alguns anos o Ministério da Agricultura decidiu comprar da União Soviética uma planta hidrólise ácida de madeira, que foi instalada em Uberlândia, MG. Esta planta, originalmente concebida para a hidrólise de coníferas valendo-se do processo Schöller¹, foi adaptada para a hidrólise de eucalipto e está sendo operada pela Coalbra (Coque e Álcool do Brasil) S.A., desde 1983*. Os produtos mais

visados são o etanol a partir da celulose e o concentrado protéico a partir das pentosanas. As condições utilizadas na hidrólise (1% H₂SO₄, 190°C durante 4 horas) são bastante severas e fornecem como subproduto lignina altamente condensada. São produzidas cerca de 200 toneladas por dia desta lignina com aproximadamente 70% de umidade. O projeto original visava transformá-la em coque metalúrgico, mas a planta para tal processamento não foi construída até hoje.

A pirólise de lignina foi bastante estudada nos últimos anos¹⁻⁵, no entanto, existem poucos estudos sistemáticos sobre sua transformação em coque⁴⁻⁹. Nestes trabalhos não foi investigada uma relação estreita entre os processos de briquetagem e coqueificação. No Brasil foi realizado no CTA um trabalho de coqueificação da lignina de hidrólise ácida, enfocando principalmente as características do coque em função da pressão de compactação e da taxa de aquecimento do forno de bancada em condições inertes¹⁰. A coqueificação da lignina de eucalipto também foi estudada pela FTI de Lorena, mas os resultados não foram publicados em revista com acesso à comunidade científica.

O objetivo do presente trabalho é estudar a influência da umidade da lignina e da pressão de compactação na qualidade do coque, em condições apropriadas para a produção em escala industrial.

CONSIDERAÇÕES TEÓRICO-PRÁTICAS

A briquetagem da lignina é imprescindível para a sua transformação em coque de boa qualidade com altos rendimentos¹¹. Este processo mecano-químico deve ser intenso para provocar o desencadeamento das ligações secundárias (principalmente pontes de hidrogênio) e a reorganização parcial de ligações covalentes (principalmente ligações etéricas). A briquetagem modifica as reações pirolíticas favorecendo o crescimento da cadeia carbônica e assim a formação do resíduo carbonáceo (coque). A saída de fragmentos menores em forma de vapor ou gás é dificultada no período inicial da coqueificação, reduzindo assim a desagregação e a formação de fissuras nos briquetes, beneficiando o seu encolhimento uniforme.

Para a produção de briquetes resistentes necessita-se de^{11,12}

* Após este artigo ter sido submetido à Química Nova, a Coalbra S.A. foi desativada por decreto da Presidência da República, visto que não foram aproveitadas a hemicelulose e a lignina, o que tornou o processo economicamente inviável.

- pequeno conteúdo de água e voláteis na lignina
- utilização de matéria prima moída
- granulação prévia à compactação
- compactação em atmosfera de vapor de água
- utilização de aglomerantes
- alta pressão de compactação
- compactação a quente e com maior duração

Por sua vez, a formação de coque resistente é favorecida por.^{13,14}

- utilização de condições ótimas na briquetagem
- aquecimento lento e uniforme
- exaustão suave dos vapores e gases durante a coqueificação
- temperatura final elevada
- resfriamento lento
- utilização de agente coqueificantes

PARTE EXPERIMENTAL

A lignina utilizada foi fornecida pela Coalbra S.A. e continha 69% de água. Sua composição era a seguinte (base seca):

— lignina Klasoon	82,0%
— polissacarídeos	14,0%
— solúveis em água	4,0%

Os solúveis em água continham 0,6% de ácido sulfúrico e 0,6% de açúcares redutores.

Esta lignina foi passada por uma peneira de 5 mm e secada numa estufa de laboratório a 90°C até atingir os teores de umidade de 5, 10, 15 ou 20%, com agitação manual a cada meia hora para uma secagem uniforme.

A briquetagem da lignina foi realizada numa prensa manual, a frio, em um molde cilíndrico com diâmetro de 34,15 mm. Os briquetes foram preparados a partir de 20 g de lignina com as diferentes umidades indicadas e pressão final de 75, 100, 125 e 150 MPa. Para cada teor de umidade foram feitos 16 briquetes, 4 para cada pressão, resultando um total de 64 briquetes.

A análise termogravimétrica da lignina técnica e compactada foi feita em um termoanalisador DuPont 1090, com fluxo de argônio de 15 ml/min e aquecimento de 10°C/min até 800°C.

A coqueificação foi conduzida em um forno cilíndrico de 15 cm de diâmetro e 20 cm de altura com aquecimento elétrico lateral e potência máxima de 2,5 kW. 32 briquetes foram aquecidos em cada batelada a uma taxa de 1°C/min até a temperatura de 90°C, a qual foi mantida por 3 horas para a secagem dos briquetes. Depois deste período o aquecimento foi prosseguido com a mesma taxa até 900°C. Durante todo este processo os vapores e gases pirolíticos foram retirados a uma taxa de 400 ml/min com um exaustor pequeno (1/2 CV). Após meia hora a 900°C o forno foi desligado e lacrado. O resfriamento não foi forçado e demorou cerca de 10 horas.

O coque obtido foi submetido à análise imediata segundo normas da ASTM e à análise elementar pelo Laboratório Beller, Göttingen, RFA. Foram ainda determinadas as densidades real e aparente em etanol pelo método de Thomer¹⁵.

Os ensaios de abrasão foram realizados segundo a técnica desenvolvida na Suécia e adaptada para carvão vegetal¹⁶. Os briquetes foram colocados no tambor e submetidos a 500 rotações a 35 rpm. Em seguida o material foi cuidadosamente retirado do tambor, peneirado durante 10 segundos numa peneira de 10 mm e a fração retida pesada.

Os testes da compressão foram feitos em uma prensa com plataforma inferior fixa e disco superior ajustável à superfície do briquete (Losenhausen AG, modelo UHP40, RFA). A altura de todos os briquetes foi ajustada para se manter constante em 11,6 cm.

RESULTADOS

A briquetagem da lignina foi extensivamente estudada em outro trabalho¹⁷, onde inclusive foram modificadas outras variáveis como: granulometria, distribuição granulométrica da lignina e duração e temperatura de compactação.

Neste trabalho a briquetagem não foi realizada em condições ideais, para permitir a comparação das variáveis que afetam as propriedades do coque. Os briquetes de baixa umidade (15%) oferecem grande resistência para serem retirados do molde por causa de aderência à parede. Ligninas com conteúdo menor que 5% de polissacarídeos forneceram briquetes quebradiços demonstrando a ação dos polissacarídeos como aglomerantes. O ácido sulfúrico (0,6%) não foi removido da lignina porque ácidos minerais atuam como coqueificantes¹⁸.

A lignina técnica e a compactada a 100 MPa, com 10% de umidade, foram submetidas à análise termogravimétrica e os resultados são mostrados na figura 1. Observa-se a perda de 4 a 5% de voláteis até 100°C nos dois casos. Acima de 200°C a lignina técnica mostra uma perda acentuada de produtos pirolíticos que na lignina briquetada só ocorre acima de 250°C, comprovando que o processo de compactação dificulta a saída de moléculas pequenas. Entre 350° e 400°C observa-se um máximo de diferença (14%) entre os resíduos dos dois tipos de lignina. A 650°C a devolatilização é quase completa, visto que a perda aumenta em somente 4% até a temperatura final de 800°C.

As condições de coqueificação (1°C/min, resfriamento não forçado) correspondem às recomendadas na literatura russa⁴. Mesmo assim, os briquetes de coque obtidos continham pequenas fissuras horizontais. A aparência do coque depende do teor de umidade e da pressão de compactação. A 5% de umidade e 75 MPa obteve-se um coque escuro, sem brilho e com superfície rugosa. À medida que a pressão de briquetagem aumentou, o coque resultante tornou-se mais liso e com brilho gráfico. Estas características foram acentuadas com teor de umidade de 10%, quando foram obtidos coques com espelho metálico contínuo.

Umidades maiores provocaram a formação de fissuras diminutas na superfície de coque.

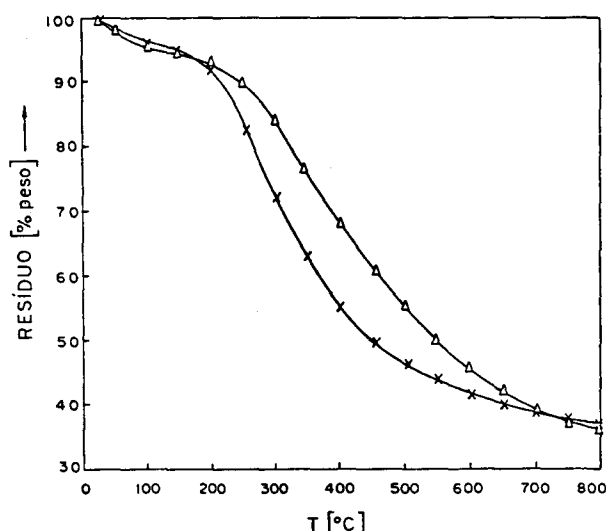


Figura 1. Análise termogravimétrica ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) da lignina técnica (X) e da lignina compactada (Δ).

Os rendimentos e a contração dos briquetes em função da umidade e pressão de compactação são mostrado na tabela 1. Os rendimentos calculados com base na massa seca da lignina foram por volta de 48% e praticamente não dependeram da umidade, mas indicaram uma tendência de aumento na pressão de 100 MPa. A contração dos briquetes

tes aumentou com a umidade da lignina compactada e tendeu a estacionar com umidades mais elevadas.

Os resultados de abrasão dos briquetes são mostrados na tabela 2. Com exceção dos briquetes obtidos com 5 e 20% de umidade e 75 MPa, a resistência à abrasão foi muito boa, mostrando uma perda menor que 7% em finos. O melhor resultado foi obtido para os briquetes com 10% de umidade e 100 MPa nos quais a perda foi menor que 5%.

A tabela 3 mostra a resistência dos briquetes de coque à compressão. Em vários tipos de coque são apresentados menos de quatro resultados devido à presença de fissuras horizontais que impediram a obtenção de briquetes homogêneos de 11,6 cm de altura. A variação relativamente grande observada na resistência à compressão para o mesmo tipo de coque é inerente a este tipo de ensaio, que normalmente requer pelo menos 50 testes¹⁹. Como obtivemos somente de 2 a 4 valores, estes resultados devem ser interpretados com cuidado, mas verifica-se que a resistência média excede 20 MPa para todos os coques feitos com 10 a 15% de umidade e para os de 5%, compactados acima de 100 MPa. O melhor valor (37 MPa) foi novamente obtido com o coque feito com 10% de umidade e 100 MPa.

As análises imediata e elementar e a porosidade deste coque (10% de umidade e 100 MPa) são comparadas com as de outros coques, empregados na indústria metalúrgica, na tabela 4. Observa-se que este coque contém mais que 94% de carbono fixo e carbono elementar e que a porcentagem de hidrogênio e de heteroátomos é bastante reduzida. A densidade real de $1,8 \text{ g/cm}^3$ e a porosidade de 50% também são valores altamente favoráveis para seu emprego na indústria metalúrgica¹³.

Tabela 1. Rendimento e contração dos briquetes em função da umidade e pressão de compactação (média de quatro amostras, ϕ = diâmetro)

Condições de briquetagem		Massa inicial de lignina (base seca) [g]	Massa final de coque* [g]	Rendimento [%]	Contração [%]	
Umidade [%]	Pressão de compactação [MPa]				ϕ inicial [mm]	ϕ final [mm]
5	75	74,60	35,48	47,6	34,15	26,75
5	100	74,60	36,05	48,3	34,15	26,75
5	125	74,60	36,01	48,3	34,15	26,75
5	150	74,60	35,70	47,9	34,15	26,75
10	75	71,00	34,17	48,1	34,15	26,20
10	100	71,00	34,36	48,4	34,15	26,20
10	125	71,00	34,26	48,2	34,15	26,20
10	150	71,00	34,25	48,2	34,15	26,20
15	75	67,07	31,81	47,4	34,15	25,95
15	100	67,24	31,94	47,5	34,15	25,95
15	125	67,18	31,85	47,4	34,15	25,95
15	150	67,13	31,76	47,3	34,15	25,95
20	75	63,43	30,13	47,5	34,15	25,75
20	100	63,41	30,36	47,9	34,15	25,75
20	125	63,38	30,25	47,7	34,15	25,75
20	150	63,41	30,15	47,6	34,15	25,75

* Desvio máximo observado na pesagem da massa final de coque: 0,01 g.

Tabela 2. Abrasão dos briquetes em função da umidade e pressão de compactação (média de quatro amostras)

Condições de briquetagem		Massa do briquete de coque [g]	Massa retida na peneira de 1,0 mm**[g]	Rendimento [%]
Umidade [%]	Pressão de compactação [MPa]			
5	75	35,48	32,54	91,7
5	100	36,05	34,00	94,3
5	125	36,01	33,78	93,8
*5	150	35,70	33,80	94,7
*10	75	34,17	32,33	94,6
10	100	34,36	32,73	95,2
*10	125	34,26	32,25	94,1
*10	150	34,25	32,22	94,1
15	75	31,81	29,91	94,0
15	100	31,94	29,93	93,7
15	125	31,85	29,85	93,7
*15	150	31,76	29,60	93,2
*20	75	30,13	27,41	91,0
20	100	30,36	28,26	93,1
20	125	30,25	28,22	93,3
20	150	30,15	28,27	93,8

* 1 dos 4 briquetes se rompeu em dois no ensaio.

** Desvio máximo observado na pesagem da massa retida na peneira: 0,01 g.

Tabela 3. Resistência dos briquetes à compressão

Condições da briquetagem		Resistência à compressão [MPa]	Resistência média à compressão [MPa]
Umidade (%)	Pressão de compactação [MPa]		
5	75	15,0; 16,4; 17,1; 17,4	16,5
5	100	24,9; 20,3; 25,3; 21,4	23,0
5	125	21,0; 19,6; 38,1	26,2
*5	150	38,8; 26,7	30,3
10	75	26,0; 26,4	26,2
**10	100	34,9; 39,3	37,1
*10	125	23,0; 22,3	22,7
*10	150	35,3; 25,6	30,5
15	75	40,8; 26,5; 26,5; 33,7	31,9
15	100	28,4; 24,6; 23,8	25,6
15	125	32,5; 31,4; 29,9; 33,7	31,9
***15	150	29,1; 13,6; 25,0	22,6
****20	75	20,4; 19,2; 18,9	19,5
****20	100	17,3; 13,5; 19,2	16,7
****20	125	20,0; 11,5; 17,3; 15,0	16,0
****20	150	12,3; 20,7; 26,9; 19,2	19,8

* um dos briquetes com trinca vertical

** um dos briquetes com trinca horizontal profunda

*** um dos briquetes com trinca vertical profunda

**** todos os briquetes com muita deformação horizontal

Tabela 4. Análise imediata e elementar e porosidade do coque da lignina de eucalipto, de coníferas, de carvão vegetal e de carvão de casca de coco.

Parâmetros após coqueificação a 900°C	Tipos de coque			
	lignina de eucalipto	lignina de conífera ^{7,8}	carvão vegetal ¹⁶	carvão de casca de coco ¹⁶
Análise Imediata [%]				
água	1,5	4,3	3,5	0,3
carbono fixo (base seca)	94,3	92,1	84,0	88,0
voláteis (base seca)	4,3	3,7	14,5	1,2
cinzas (base seca)	1,4	4,2	1,5	10,8
Análise Elementar (waf)* [%]				
carbono	95,3	96,2**	86,4	96,6
hidrogênio	1,0	0,8**	2,9	0,6
nitrogênio	0,3	0,8**	0,8	1,2
enxofre	0,7	0,2**	—	0,6
oxigênio (dif.)	2,7	2,0	9,9	1,0
Densidade [g/cm³]				
real	1,80	1,82	1,48	1,94
aparente	0,90	0,91	0,33	1,07
porosidade [%]	50%	50%	78%	45%

* waf = base seca e livre de cinzas

** temperatura final da coqueificação 1100°C

DISCUSSÃO

O rendimento (cerca de 48%) evidencia a alta capacidade de lignina de Coalbra S.A. para gerar coque. Este rendimento pode ser considerado muito satisfatório, pois está acima do relatado na literatura russa⁷ para lignina técnica de coníferas de composição parecida e mostra o alto grau de condensação da lignina produzida pela Coalbra S.A.²⁰. Comparado com lignito este resultado é ainda mais surpreendente, uma vez que este, quando aquecido até 600°C, produz somente 41% de semi-coque¹⁴.

São várias as causas da excelente capacidade geradora de coque da lignina de eucalipto da Coalbra S.A. Em primeiro lugar esta lignina contém 14% de polissacarídeos ricos em grupos hidroxilas que, juntamente com os grupos funcionais oxigenados presentes na lignina^{21,22}, lhe conferem maiores possibilidades de formar ligações secundárias no processo de briquetagem²³. Um briquete altamente coeso é fundamental para retardar a saída de alcatrão até a temperatura em que ocorrem as reações de coqueificação (—450°C). A saída do alcatrão a temperaturas mais altas facilita a formação da torta carbônica, a qual, por sua vez, promove a polimerização da cadeia carbônica. Este fenômeno de “caking” da lignina já foi relatado⁴.

Durante o processo de coqueificação nenhum briquete se despedaçou. A literatura acusa rompimento superior a

60% em processos industriais⁴. Para o lignito, mesmo realizando-se a coqueificação em condições propícias pelo processo Braunkohlenhochtemperaturkoks (BHT), romperam-se mais de 50% dos briquetes¹⁵.

A elevada resistência do coque da lignina da Coalbra S.A., se manifesta também nos ensaios de abrasão. Comparada com o carvão vegetal de eucalipto¹⁶, a geração de finos praticamente se reduziu ao arredondamento das quinas do briquete. Conforme o Centre Technique Forestier Tropical¹⁶, o coque da lignina pode ser classificado como muito pouco friável, ao contrário do carvão vegetal que mostra uma friabilidade média de $\approx 15\%$.

A resistência média do coque da lignina da Coalbra S.A. frente à compressão supera em muito a do carvão vegetal de eucalipto (≈ 4 MPa)¹⁶. Briquetes de coque de lignina hidrolítica de coníferas, utilizados em forma de paralelepípedos com altura de 3 cm na União Soviética, apresentaram resistência à compressão entre 2-10 MPa⁴. Esta pequena resistência normalmente é suficiente para o uso em altos fornos, onde o coque está submetido a compressões de ordem de 3 MPa¹⁵.

O ensaio de choque também é importante para comprovar a qualidade do coque. Mede-se a capacidade do coque de resistir ao transporte e armazenamento, que depende da quantidade de fissuras e tensões formadas no coque com o encolhimento do briquete. Neste ensaio um saco

com 50 kg é jogado por 4 vezes de uma altura de 1,83 m¹⁹. Devido à pequena quantidade de coque produzido no laboratório, a realização deste ensaio não foi possível. Por outro lado, a alta resistência à compressão do coque obtido mostra a boa coesão das suas partículas, que deve também resultar em uma boa resistência ao choque.

Em comparação ao coque de coníferas^{7,8} as análises mostram que o coque obtido da lignina da Coalbra S.A. é nitidamente superior, o que é evidenciado pela maior porcentagem de carbono fixo. O carvão vegetal¹⁶ é bastante inferior a ambos os coques da lignina, o que é mostrado pelo elevado conteúdo de oxigênio. O coque da casca de coco¹⁶ também mostra propriedades muito boas, mas apresenta o grave inconveniente de possuir um conteúdo elevado de cinzas. Não foram feitas determinações da resistência elétrica e reatividade do coque obtido, mas sabe-se da literatura russa⁸, que o coque de lignina apresenta valores superiores aos coques metalúrgicos tradicionais.

Estas qualidades, o grande rendimento em que é obtido e a elevada resistência estrutural, mostram que o coque da lignina de eucaliptos da Coalbra S.A. é um agente de redução altamente indicado para fins metalúrgicos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos engenheiros da Coalbra S.A. Carlos José Dórea (ex-Diretor Técnico), Eliomar Torres Martins (Chefe do Projeto Choque) e Benedito Antonio dos Santos pela amostra de lignina e literatura específica colocada a nossa disposição e às Indústrias Siquieroli (Uberlândia) pela ajuda material. E.A.N. agradece à Coordenação de Pós-Graduação do Departamento de Química da UFMG pela ajuda material, à CAPES pela bolsa de aperfeiçoamento e ao técnico Francisco Eustáquio de Araújo (UFU) pelos ensaios de esmagamento. U.S. agradece ao CNPq pela bolsa de pesquisa e à FINEP-PADCT pelo apoio financeiro.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ Fengel, D.; Wegener, G.; *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, Berlin, 1984.
- ² Allan, G.G.; Matilla, T.; *High Energy Degradation*, in *Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reaction*, K.V. Sarkanen e C.H. Ludwig ed., Wiley-Interscience, New York, cap. 14, 1971.
- ³ Soltes, E.J.; Thomas, J.E.; *Pyrolysis*, in *Organic Chemicals from Biomass*, I. Goldstein ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, Flórida, cap. 5, 1981.
- ⁴ Evilevitch, A.Z.; Achmina, E.A.; Raskin, M.N.; *Transformação Técnica da Lignina de Hidrólise*, em *Produção sem Resíduos na Indústria de Hidrólise*, Indústria Florestal ed., Moscou, cap. 4, 1982.
- ⁵ Avni, E.; *Thermal and Catalytic Conversion of Lignin*, Tese de Doutorado, University of Connecticut, 1983.
- ⁶ Mizin, V.G.; Syskov, K.T.; Strakhov, V.M.; *Reducing*

- Properties of Coke from Hydrolysis Lignin*, Khim. Tverd. Topl. (Moscou) (1975), nº 5, 98; C.A. 84: 76650.
- ⁷ Korolev, Y.U.G.; Markarov, G.N.; Myasoedov, A.M.; Poteshkina, M.P.; *An Investigation of the Process of Formation of the Properties of Coke from Lignin Briquettes*, Koks i Khimiya (1982), nº 9, 23.
- ⁸ Korolev, Y.U.G.; Markarov, G.N.; Myasoedov, A.M.; Rodyushkin, O.I.; *Producing Coke from Hydrolysis Lignins in a Ring Oven*, Koks i Khimiya (1983), nº 1, 13.
- ⁹ Akhmina, E.I.; Tsyganov, E.A.; Sherementova, Z.I.; Kamyshanskaya, T.I.; Bykov, S.S.; Shlinichenko, Z.N.; Andreeva, Z.N.; Zav'Yalov, A.N.; *Pyrolysis of Semidry Coarsely Granular Lignin*, Gidroliz. Lesokhim. Promu-st. (1978), nº 3, 4; C.A. 89: 26297.
- ¹⁰ Otani, C.H.; Polidoro, H.A.; Otani, S.; Craievich, A.F.; *Estudo da Correlação das Características Físicas e Estruturais do Coque de Lignina com o Processo de Obtenção*. Anais do VI CBECIMAT, T.22, PUC-RJ (1984), 106.
- ¹¹ Krug, H.; Naundorf, W.; Wollenberg, R.; *Herstellung von Pyrolysestandfesten Presslingen aus Holzresten*, Freib. Forsch.-H. (1980), A610, 43.
- ¹² Schinzel, W.; *Briquetting*, in *Chemistry of Coal Utilization*, sec. supl. vol., M.A. Elliot ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, cap. 11, 1981.
- ¹³ Perch, M.; *Solid Products of Pyrolysis*, in *Chemistry of Coal Utilization*, sec. supl. vol., M.A. Elliot ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, cap. 15, 1981.
- ¹⁴ Alberti, H.J.; *Schwelfibel*, VEB Wilhelm Knapp Verlag, Halle (Saale), 1956.
- ¹⁵ Rammner, E.; Alberti, H.J.; *Technologie und Chemie der Braunkohlenverwertung*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1962.
- ¹⁶ Oliveira, J.F.; Gomes, P.A.; Almeida, M.R.; Mendes, M. G.; Pinheiro, W.; Falconi, W.B.; *Carvão Vegetal, Destilação, Propriedades e Controle de Qualidade*, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Belo Horizonte, 1982.
- ¹⁷ Nascimento, E.A.; Veloso, D.P.; *Teoria e Prática da Briquetagem da Lignina Técnica da Coalbra S.A.*, manuscrito em preparação.
- ¹⁸ Ryabov, N.B.; Tsyganov, E.A.; Akhmina, E.I.; *Pyrolysis of Hydrolytic Lignin in the Presence of Some Inorganic Compounds*, Khim. Drev. (1985), nº 1, 77; C.A. 102: 115363.
- ¹⁹ Patrick, J.W.; Wilkinson, H.C.; *Analysis of Metallurgical Cokes*, em *Analytical Methods for Coal and Coal Products*, vol. 11, Academic Press, Inc., New York, cap. 29, 1978.
- ²⁰ Gardner, D.J.; Schultz, T.P.; McGinnis, G.D.; *The Pyrolytic Behavior of Selected Lignin Preparations*, J. Wood Chem. Technol. (1985), 5(1), 85.
- ²¹ Bland, D.E.; *Eucalypt Lignin*, Appita (1985), 38(1), 53.
- ²² Bland, D.E.; Menshyn, M.; *The Composition and Reactive Groups of the Lignin of Eucalyptus Regnans*, Appita (1970), 23(6), 427.
- ²³ Ziechmann, W.; *Huminstoffe: Probleme, Methoden, Ergebnisse*, Verlag Chemie, Weinheim, 1980.