

Recebido: 05-10-2016 Aceito: 25-01-2017 Publicado: 27/04/2017

## Decomposição térmica de resíduos lignocelulósicos visando seu aproveitamento para fins energéticos

Fabiana Paiva de Freitas<sup>1\*</sup>, Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho<sup>1</sup>, Angélica de Cássia Oliveira Carneiro<sup>1</sup>, Adriana de Fátima Gomes Gouvêa<sup>2</sup>, Amélia Guimarães Carvalho<sup>3</sup>, Matheus Perdigão de Castro Freitas Pereira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil.

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul, Aquidauana, MS, Brasil.

<sup>3</sup>Instituto de Ciências Agrárias – ICIAG, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, Brasil.

**RESUMO** O aproveitamento dos diversos tipos de biomassa tem sido visto como uma das alternativas para a geração de energia, não só pelas vantagens econômicas decorrentes da sua utilização, mas também pelas vantagens ambientais a partir da não contaminação decorrente na deposição de resíduos no meio ambiente. Diante dos problemas econômicos e ambientais, o trabalho tem como objetivo caracterizar e avaliar a degradação térmica e a composição química de diferentes resíduos lignocelulósicos visando seu aproveitamento para fins energéticos. Os materiais utilizados foram resíduos de maravalha, provenientes de diversas madeiras, aqui designados de mistura; resíduos de painéis na forma de aglomerado e MDF; cavacos de madeira de eucalipto; licor negro Kraft e lignina kraft. A caracterização foi realizada em função da composição química elementar, poder calorífico superior e análise termogravimétrica (TGA). Pode-se concluir que os resíduos que possuem maior teor de carbono, e menor teor de oxigênio e inorgânicos, são os que mais contribuem para geração de energia. As biomassas avaliadas possuem potencial energético, sobretudo a lignina kraft e o licor negro kraft são os resíduos que mais contribuem para geração de energia, mas devem ser usados com cautela devido ao seu elevado teor de enxofre.

**Palavras-chave:** resíduos sólidos; biomassa; energia.

## Thermal decomposition of lignocellulosic wastes for energetic purposes

**ABSTRACT** The use various types of biomass has been seen as an alternative for energy generation, not only for the economic benefits arising from their use, but also for the environmental benefits from the non-contamination from the disposal of waste in the environment. In the face of economic and environmental problems, this study aims to characterize and to evaluate the thermal degradation and the chemical composition of different lignocellulosic wastes used for energy purposes. The materials used were waste wood shavings from different woods, designated mixture; panel's residues as chipboard and MDF; eucalypt wood chips; Kraft black liquor and Kraft lignin. The characterization was carried out by elemental composition, higher heating value and thermogravimetric analysis (TGA) tests. The lignocellulosic wastes with higher carbon content lower content of oxygen and lower inorganic matter presented the highest contribution for power generation. The lignocellulosic wastes analyzed have potential for energy purposes, especially Kraft lignin and Kraft, which are the most interesting wastes for power generation. However, the use of these wastes should be with caution due to their higher sulfur content.

**Keywords:** solid wastes; biomass; energy.

### 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, mas também pelas vantagens ambientais a partir da não contaminação decorrente na deposição de resíduos no meio ambiente. Dentre as principais biomassas, a madeira é largamente utilizada pelo homem para diversas fi-

nalidades, dentre elas, o uso para fins energéticos. Atualmente, devido à pressão de órgãos ambientais e de organizações não governamentais para que ocorra uma diminuição na emissão de poluentes, existe uma maior busca por combustíveis provenientes de fontes renováveis, e a utilização da biomassa tem ganhado força nesse cenário (CARNEIRO et al. 2014)

De acordo com Vale; Gentil (2008), os resíduos podem ser definidos como todo material descartado nas atividades de um processo produtivo, podendo tornar-se um risco para o meio ambiente e, conseqüentemente, para a sociedade. Segundo Lima; Silva (2005), todo processo de transformação da madeira gera resíduos em menor ou maior quantidade, sendo aproveitado somente 40% a 60% do volume total da tora.

Neste contexto cabe salientar que o baixo rendimento da maioria das indústrias de base florestal tem como consequência o elevado número de resíduos gerados, prejudicando a lucratividade e rendimento das atividades. Os resíduos não só representam um problema econômico, por meio 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 por meio de técnicas simples e de baixo custo em matérias-primas para diversos fins, inclusive energético.

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. Na atividade florestal, 99,7% dos resíduos sólidos, principalmente, cascos, galhos e folhas, são mantidos no campo como proteção e adubação do solo. Na indústria, 66% dos resíduos são destinados para geração de energia, por meio da queima em caldeiras que geram vapor e, eventualmente,

energia elétrica para o processo produtivo, eliminando a utilização de combustível fóssil. Além disso, 24,6% dos resíduos – principalmente da produção de serrados (cavacos e serragem) e aparas de papel – são reutilizados como matéria-prima por empresas do setor de árvores plantadas. Outros resíduos como a lama de cal e a cinza de caldeira que representam 5,8% são reutilizados por outros setores industriais para, por exemplo, a produção de cimento e óleo combustível reciclado (IBA, 2016).

Diante dos problemas econômicos e ambientais, o trabalho tem como objetivo caracterizar e avaliar a degradação térmica e a composição química elementar de diferentes resíduos lignocelulósicos visando seu aproveitamento para fins energéticos.

## Material e Métodos

### *Matéria prima*

Utilizou-se neste estudo cinco diferentes tipos de resíduos conforme descritos: resíduos de maravalha provenientes de diversas madeiras, aqui designados mistura; resíduos de painéis compostos por aparas de aglomerado e MDF (*Medium Density Fiber*), proveniente de madeira de *Pinus*, ambos com acabamento do tipo baixa pressão (BP), misturados na proporção de 1:1 e preparados com adesivos ureia-formaldeído; cavacos provenientes da madeira de eucalipto; licor negro originado da polpação kraft a 15% de sólidos totais (ST), sendo 49% de compostos inorgânicos e 51% de orgânicos e lignina kraft, produto este proveniente da precipitação ácida do licor negro kraft (GOUVÊA, 2012), ambos provenientes de madeira de eucalipto. Os resíduos foram fornecidos pelo Laboratório de Painéis e Energia da madeira e Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa.

Para todas as análises os resíduos de madeira e painéis foram reduzidos a frações menores, empregando-se para tal o

moinho Willey, conforme a norma TAPPI T 257 om-92. As partículas foram selecionadas em um conjunto de peneiras, possuindo as malhas de 40 e 60 mesh, segundo a norma da Tappi T 204 cm-97 (1997). A lignina kraft foi processada em peneiras de 100 mesh.

### **Análises químicas e térmicas**

A composição química elementar (carbono, nitrogênio, hidrogênio) foi determinada de acordo com a norma DIN EN 15104 (*Deutsches Institut Für Normung*, 2011a). O equipamento utilizado foi Vario Micro Cube CHNS, Elementar®. O valor de oxigênio foi determinado pelo somatório do carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e teor de cinzas decrescido de 100, conforme a norma DIN EN 15296 (*Deutsches Institut Für Normung*, 2011b).

Para as análises termogravimétricas 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 de amostras submetidas ao teste foi de aproximadamente 4 mg. Os termogramas foram obtidos com variações de temperatura de 45 a 550°C, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto. As curvas termogravimétricas (TG) representam a perda de massa, em porcentagem, em função da temperatura.

O poder calorífico superior (PCS) foi obtido de acordo com a norma da DIN EN 14918 (*Deutsches Institut Für Normung*, 2010b). Para tal, utilizou-se uma bomba calorimétrica adiabática marca IKA® modelo 300.

### **Delineamento experimental**

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, apresentando 5 tipos de resíduos e 3 repetições, totalizando 15 unidades amostrais. Os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors, para testar a normali-

dade, e de Cochran, para testar a homogeneidade das variâncias. Em seguida, os resultados foram interpretados com auxílio de análise de variância (ANOVA). Ao observar diferenças significativas entre os resultados encontrados, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

## **Resultados e Discussão**

Observa-se na Tabela 1 que o teor de carbono variou de 32,13 a 56,01%, sendo que o maior percentual observado foi para a lignina kraft extraída do licor, diferindo estatisticamente dos demais. Isto pode ser justificado pelo fato de as ligninas serem macromoléculas complexas, formadas por unidades aromáticas que apresentam alta estabilidade e maiores concentrações de carbono (ROWELL et al., 2005).

Os resíduos provenientes de painéis (aglomerado/MDF) obtiveram elevados valores para a variável nitrogênio, sendo estatisticamente diferente dos demais. Este resultado se deve a presença de aditivos e adesivos que contém quantidade significativa de compostos a base de amina, como por exemplo, adesivos do tipo ureia-formaldeído que são comumente utilizados nesses tipos de painéis. Os compostos de nitrogênio formados durante a combustão são considerados poluentes quando a concentração se encontra acima da permitida pela legislação (MATOS, 2011).

Para a lignina kraft e o licor negro, o teor de enxofre encontrado foi bastante superior em relação aos outros materiais, devido ao método de extração da lignina e de polpação da madeira, que se usa o sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) para o processo kraft. O enxofre possui potencial energético elevado, porém pode provocar corrosão nos equipamentos e emissão de gases poluentes.

Em relação aos teores de hidrogênio, observou-se que o licor negro a lignina kraft apresentaram os menores teores de

**Tabela 1.** Valores médios da composição química elementar e poder calorífico dos resíduos lignocelulósicos  
**Table 1** Average values of the elemental chemical composition and the higher heating value calorific value of the lignocellulosic wastes.

Resíduos	Composição Elementar (%)					Poder Calorífico (Kcal/Kg)
	C	N	H	S	O	
Mistura	46,98 b	1,01 b	6,14 a	0,03 c	45,85 b	4585 b
Painéis	45,07 b	5,04 a	6,07 a	0,06 c	43,77 b	4564 b
Eucalipto	45,84 b	0,99 b	5,99 a	0,00 c	47,19 b	4625 b
Licor negro	32,13 c	1,02 b	3,52 c	4,54 a	58,80 a	3286 c
Lignina kraft	56,01 a	1,04 b	5,14 b	3,64 b	34,18 c	6250 a

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

hidrogênio, diferindo estatisticamente dos demais resíduos. Isto pode ser justificado pela característica da própria matéria prima, visto que o licor negro e a lignina kraft são subprodutos da polpação da madeira, e, portanto, apresentam baixa ou nenhuma concentração de carboidratos em sua composição. Como o hidrogênio, na madeira, está ligado em maior quantidade aos carboidratos, era de se esperar que os resíduos madeireiros (mistura, painéis e eucalipto) apresentassem maiores teores de hidrogênio.

O teor de oxigênio encontrado nos resíduos variou de 34,18 a 58,80%. O licor apresentou o maior percentual de oxigênio, sendo este estatisticamente diferente dos demais. Este resultado pode ser explicado pelo fato do licor ser um resíduo originário do processo kraft, que utiliza sais de sódio (NaOH) para o cozimento da biomassa, e apresenta em sua composição frações orgânicas e inorgânicas (CHRISTOPHER, 2013).

Materiais lignocelulósicos que contém elevados teores de carbono e hidrogênio na sua composição possuem maior capacidade térmica em função da maior energia liberada por esses elementos na reação de combustão. O oposto ocorre com o teor de oxigênio, que é um elemento de baixa capacidade térmica (CARNEIRO et al., 2014). Fato que explica a lignina kraft apresentar maior poder calorífico superior, e o licor negro o menor, diferindo estatisticamente dos demais resíduos.

O baixo poder calorífico do licor negro kraft pode ser explicado também pelo baixo teor de sólidos na amostra, alta umidade e presença de inorgânicos e contaminantes.

### *Decomposição térmica*

De acordo com a Figura 1 e Tabela 2, observa-se que até a temperatura de 200°C houve pouca variação na perda de massa para os diferentes tipos de resíduos. A partir da temperatura de 200°C ocorreu uma acentuada perda de massa, sendo que do total de massa inicial de todos os materiais avaliados, o licor negro e a lignina kraft apresentaram a menor perda de massa até a temperatura de 300°C. A perda de massa inicial de todos os materiais avaliados é proveniente da perda de água e da decomposição térmica inicial de constituintes químicos de baixo peso molecular, como as hemiceluloses e extrativos voláteis (PEREIRA et al., 2013b).

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, das hemiceluloses entre 250 e 350°C, e a da lignina entre 250 e 450°C (ALÉ et al., 2002).

Observa-se na figura 1 (B) que degradação da lignina kraft inicia-se em faixas inferiores ao licor negro, visto que a lignina utilizada já havia sofrido modificações advindas do processo de polpação e da sua recuperação do licor. Para este

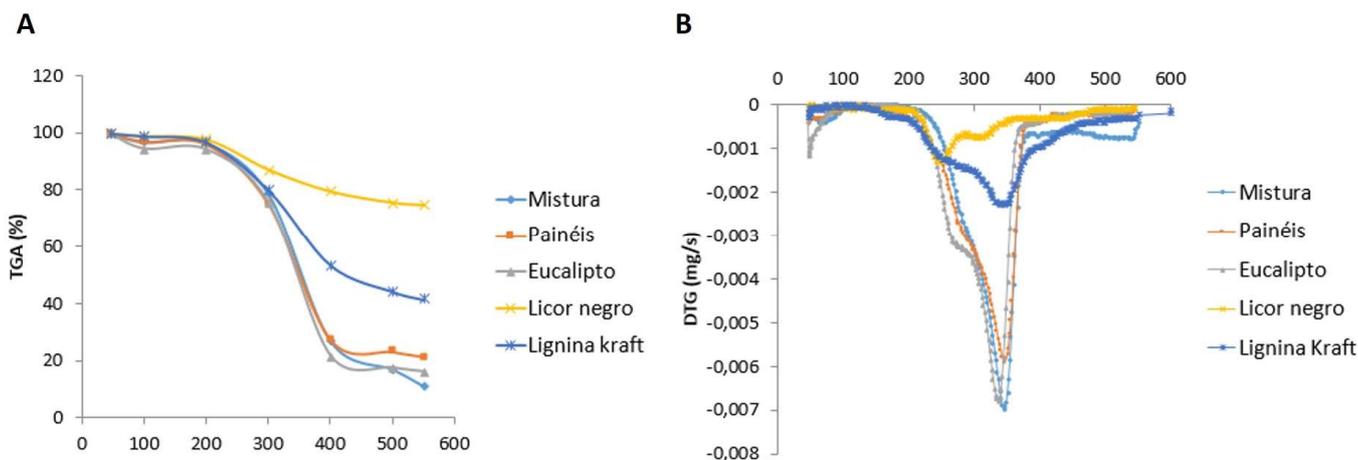


Figura 1. Curvas Termogravimétricas (A) e suas derivadas (B) dos diferentes resíduos lignocelulósicos.

Figure 1. Thermogravimetric curves (A) and its derivatives (B) for different lignocellulosic wastes.

Tabela 2. Valores de degradação térmica dos diferentes resíduos por faixa de temperatura.

Table 2. Values of thermal degradation for various wastes as a function of the temperature range.

Faixa de Temperatura °C	Perda de Massa (%)				
	Resíduos				
	Mistura	Painéis	Eucalipto	Licor negro	Lignina kraft
45-100	3,1	2,8	5,1	0,8	1
100-200	0,3	1	0,3	1,3	2,2
200-300	18	20,9	18,6	10,6	16,7
300-400	51,7	47,7	53,8	7,7	26,5
400-500	9,9	4,1	4	3,9	9,2
500-550	5,9	1,7	1,4	0,9	2,8
Massa residual	11,1	21,8	16,8	74,8	41,6

resíduo, a perda de massa compreendida entre 100 e 200°C pode ser também um indício da presença de carboidratos na amostra, além do início da sua própria degradação. Sua decomposição térmica ocorre em ampla faixa de temperatura, a partir de 100°C, até temperaturas próximas a 900°C, podendo ser considerada um conjunto de várias reações paralelas (YANG et al., 2007).

A perda de massa apresentada pela lignina na faixa de temperatura de 300°C a 400°C foi bem menor (26,5%) quando comparada ao resíduo mistura, painéis e a madeira de eucalipto. Isso se deve a estrutura aromática da lignina, que

é constituída de macromoléculas tridimensionais, amorfas e ramificada e apresentam o fenilpropano como unidade básica, unidos por ligações do tipo éter (C-O-C) e carbono-carbono (C-C) (ROWELL et al., 2005). Quase 50% da massa inicial foi mantida ao final do processo de degradação, o que evidencia a alta estabilidade da lignina kraft à degradação térmica.

Na temperatura final da degradação térmica, o licor negro manteve o maior percentual de massa residual, seguida da lignina kraft, painéis, mistura e madeira de eucalipto. A composição majoritária do licor negro é de lignina, entretanto, os

compostos inorgânicos também contribuem para a menor perda de massa, uma vez que a maioria destes componentes é estável na faixa de temperatura avaliada. Gutiérrez et al. (2006), afirma que a lignina é o componente da madeira mais estável termicamente, quando comparada com as holoceluloses. Esse fato está relacionado, segundo o autor e como já mencionado, com a complexidade de sua estrutura química e com os tipos de ligações existente entre as moléculas, proporcionando-a uma elevada estabilidade térmica. Assim maior quantidade de energia será necessária para quebrá-la, conferindo maior resistência à degradação térmica.

A celulose é considerada o principal constituinte químico da madeira e se decompõe principalmente em temperaturas compreendidas entre 315 e 400°C. Já as hemiceluloses representam, em média, 20 a 30% da massa seca da madeira. São polímeros geralmente amorfos, de baixo peso molecular, constituídos de uma cadeia central de unidades repetitivas acrescida de cadeias laterais e ramificações, e sua degradação térmica ocorre entre 190 e 360°C (SJOSTROM, 1993; ROWELL et al., 2005). Desse modo, pode ser observado na figura 1 (B) o pico de degradação entre 200 e 300°C para o resíduo de Eucalipto, que representam grande perda de massa principalmente das hemiceluloses.

A presença da espécie de *Pinus* com elevado percentual de lignina do tipo guaiacil presente nos painéis de MDF possivelmente contribuiu para elevar o valor de massa residual dos resíduos de painéis, além da presença de tinta, vernizes, cola e outros materiais para acabamento presente nesse tipo de material. A estrutura da lignina siringil-guaiacil (típica das folhosas) é menos condensada quando comparada com a lignina guaiacil (típica de coníferas) uma vez que esta possui o carbono reativo C5 disponível para reação na etapa de polimerização da biossíntese da lignina, portanto a lignina do tipo guaiacil é mais estável termicamente (PEREIRA et al., 2013a).

A perda de massa total ao final da temperatura de 550 °C

para os resíduos avaliados variou de 25,1 a 88,7% sendo o menor valor encontrado para o licor negro kraft e o maior para o resíduo mistura.

O licor negro kraft é proveniente da deslignificação da madeira durante o processo de polpação kraft, e a sua composição derivam de duas fontes diferentes: da madeira e do licor de cozimento. Os materiais orgânicos derivados da madeira são provenientes dos extrativos, da fração de carboidratos, principalmente hemiceluloses e parte da celulose, e da lignina que representa a maior percentagem (SENAI-CETCEP, 2007). Deste modo, o licor negro utilizado apresentou 15% de sólidos totais, sendo que deste total, 49% eram compostos inorgânicos e contaminantes, e que contribuíram para a menor perda de massa, uma vez que a maioria dos componentes inorgânicos são estáveis nesta faixa de temperatura avaliada.

Portanto a massa residual do processo de degradação térmica apresentou-se de forma crescente para os resíduos de mistura, eucalipto, painéis, lignina kraft e licor negro kraft, com valores de 11,1; 16,8; 21,8; 41,6 e 74,8%, respectivamente.

O uso energético dos resíduos sólidos florestais é obtido na maioria dos casos, por meio da queima direta em fornos e caldeiras, mas também podem ser utilizados pra compostagem e para produção de materiais densificados como pellets e briquetes. Porém é necessário avanço tecnológico e modelos de gestão que garantam a sustentabilidade técnica, econômica e ambiental dessa fonte energética e que os resíduos sejam mais utilizados e valorizados.

## Conclusões

Diante dos resultados pode-se concluir que os resíduos que possuem maior teor de carbono, e menor teor de oxigênio e inorgânicos, são os que mais contribuem para geração de energia.

As biomassas avaliadas possuem potencial energético, sobretudo a lignina kraft e o licor negro são os resíduos que

mais contribuem para geração de energia, mas devem ser usados com cautela devido ao seu elevado teor de enxofre.

## Referências

Carneiro, A. C. O.; Castro, A. F. N. M.; Castro, R. V. O.; Santos, R. C.; Ferreira, L. P.; Damásio, R. A. P.; Vital, B. R. Potencial energético da madeira de *Eucalyptus* sp. em função da idade e de diferentes materiais genéticos. **Revista Árvore**, v. 38, n. 2, p. 375-381, 2014. < <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-67622014000200019> >

Christopher, L. P. **Lignin recovery and lignin-based products. In: Integrated Forest Biorefineries – Challenges and Opportunities.** No. 18 South Dakota, EUA: The Royal Society of Chemistry (RSC), Cap 8. p. 180-210, 2013.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, D. I. N. DIN EN 14918: **Determination of calorific value.** Belim: CEN, 2010. 63 p.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, D. I. N. DIN EN 15104: **Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen – Instrumental methods.** Berlim: CEN, 2011a. 15 p.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, D. I. N. DIN EN 15296: **Conversion of analytical results from one basis to another.** Berlim: CEN, 2011b. 15 p

Gouvêa, A. F. **Aproveitamento de resíduos de madeira e da lignina do licor negro da indústria para a produção de briquetes,** Tese Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, 2012.

Gutiérrez, A.; Rodrigues, I. M.; Del río, J. C. Chemical characterization of lignin fractions in industrial hemp bast fibers used for manufacturing high-quality paper pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, n.12, p. 2138-2144, 2006. < DOI: 10.1021/jf052935a >

Indústria Brasileira de Árvores, IBÁ, 2016  
< <http://iba.org/pt/> >

Lima, E. G. De.; Silva, D. A da. Resíduos gerados em indústria de móveis de madeira situados no polo moveleiro de Arapongas-PR. **Revista Floresta**, Curitiba, v.35, n. 1, p. 105-116, jan/abr.2005. < <http://dx.doi.org/10.5380/RF.V35I1.2434> >

Matos, A. T. **Poluição Ambiental - Impactos no Meio Físico.** Viçosa: UFV, 2011. p. 260.

Pereira, B. L. C.; Carneiro, A. C. O.; Carvalho, A. M. M. L.; Colodette, J. L.; Oliveira, A. C.; Fontes, M. P. F. Influence of chemical composition of *Eucalyptus* Wood on gravimetric yield and charcoal properties. **Bioresources**, Railegh, v. 8, n. 3, p. 4574-4592, 2013a.

Pereira, B. L. C.; Carneiro, A. C. O.; Carvalho, A. M. M. L.; Trugilho, P. F.; Melo, I. C. N. A.; Oliveira, A. C. Estudo da degradação térmica da madeira de *Eucalyptus* através de termogravimetria calorimetria. **Revista Árvore**, v.37, n.3, 2013b. < <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-67622013000300020> >

SENAI-CETCEP. **TMP-Tecnologia de Matérias primas, 08-Evaporação.** (Apostila, Curso de técnico em celulose e papel, Centro de Tecnologia em Celulose e Papel, Telêmaco Borba-Paraná, 2007).

Rowell, R. M. et al. Cell wall chemistry. In: ROWELL, R.M. (Ed.). **Handbook of wood chemistry and wood composites.** Boca Raton: CRC Press, 2005. p.121-138.

Sjostrom, E. **Wood chemistry fundamentals and applications.** London: Academic Press, 1993. 293p

Technical association of the pulp and paper industry (TAPPI). **TAPPI Test methods T 257 cm-85: sampling and preparing wood for analysis.** Atlanta: Tappi Technology Park, v.1, 1992.

Technical association of the pulp and paper industry. TAPPI **T 204 cm-97. Preparation of wood for chemical analysis.** Atlanta: Tappi Press, 1997.

Vale, A. T.; Gentil, L. V. **Produção e uso energético de biomassa e resíduos agroflorestais.** Tecnologias aplicadas ao setor madeireiro III. Rio Branco: Suprema, p.195-241, 2008.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v.86, p.1781-1788, 2007.