



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS



CINTIA MARIA DE MEDEIROS

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE RESÍDUOS
SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL PARA
FINS ENERGÉTICOS**

JOÃO PESSOA - PB
2016

PPGER / MESTRADO ACADÊMICO / N° 13

CINTIA MARIA DE MEDEIROS

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE RESÍDUOS
SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL PARA
FINS ENERGÉTICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em Materiais Aplicados às Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Silvia Layara Floriani Andersen

Coorientadora

Dra. Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes

**JOÃO PESSOA - PB
2016**

Ficha Catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da UFPB

M488c Medeiros, Cintia Maria de

Caracterização físico-química de resíduos sólidos da indústria de celulose e papel para fins energéticos / Cintia Maria de Medeiros. – João Pessoa, 2016.

80 f. : il.

Orientadora: Silvia Layara Floriani Andersen.

Coorientadora: Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes.

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CEAR.

1. Energias renováveis. 2. Resíduos sólidos. 3. Celulose e papel. 4. Caracterização. 5. Biomassa.

UFPB/BC

CDU: 620.91(043)

CINTIA MARIA DE MEDEIROS

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE RESÍDUOS
SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL PARA
FINS ENERGÉTICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em materiais aplicados às energias renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 02 de dezembro de 2016.

Prof. Dr. Silvia Layara Floriani Andersen
UFPB
Orientadora

Prof. Dr. Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes
UFPB
Coorientadora

Prof. Dr. Fabiano Cordeiro Cavalcanti
UFPB
Examinador Externo

Prof. Dr. Cristiane Kelly Ferreira da Silva
UFPB
Examinador Interno

**JOÃO PESSOA - PB
2016**

A Deus, pela sua presença constante e amorosa na minha vida.

Aos meus pais, Pedro (*in memoriam*) e Judy, meus educadores na vida, tenho muito orgulho deles e não seria nada, absolutamente nada, sem o apoio e incentivo que eles sempre me dispuseram.

AGRADECIMENTOS

Foi presente de Deus este mestrado para mim, então é justo que este trabalho pertença a Ele por cada benção concedida, por cada dificuldade transposta, por todo o aprendizado que me permitiu conhecer.

Agradeço à minha mãe, Judy, e aos meus irmãos, Ciro e Cilene, e também aos meus amigos, sem citar nomes para não ser injusta, por estarem sempre ao meu lado em todas as situações, boas ou ruins, e em especial durante a realização deste trabalho. Sou muito grata a Deus por tê-los na minha vida.

Às professoras Silvia e Pollyana por me ajudarem a construir essa dissertação. Aprendi bastante sobre pirólise e combustão ao longo dessa jornada, mas também a ser mais paciente diante aos erros e dificuldades encontradas e ainda, no exemplo delas, perceber que liderança apoiada sobre educação e valores humanos produz não apenas títulos, mas respeito mútuo, gratidão e necessidade de fazer o mesmo pelo outro.

A todos os colegas e professores do Programa de Pós-graduação em Energias Renováveis, PPGER, por terem feito parte dessa conquista e as amigas que fiz nessa caminhada, em especial: Danielle, Priscilla, Mayara e Susane, colegas que ultrapassaram as fronteiras do acadêmico e se fizeram presentes nos mais diversos momentos, desde um simples ensaio para um seminário até momentos de partilha e descontração, com certeza amigas para a vida toda.

Aos professores Fabiano e Cristiane por terem aceitado compor a banca examinadora, assim como na contribuição dada por meio das correções.

Aos alunos do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica, PIBIC: Alexandre, Mikaely e Beatriz pela imensa contribuição dada em laboratório, esse trabalho não é só meu, é um pouco de cada um deles porque por inúmeras vezes fizemos e refizemos análises e torcemos juntos por bons resultados.

À Simone, técnica do Laboratório de Carvão Ativado, LCA, pelo auxílio dado na análise termogravimétrica, TGA, e ao André e ao Mayson, técnicos do Laboratório de Solidificação Rápida, LSR, pela contribuição prestada, respectivamente, nas análises de microscopia eletrônica de varredura, MEV, e fluorescência de raios X, FRX.

A CAPES, pelo suporte financeiro dado à realização deste trabalho.

“E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria.”

1 Coríntios 13:2

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo apresentar por meio da caracterização físico-química de resíduos sólidos da indústria de celulose e papel uma análise sobre o seu potencial energético. Para compor a caracterização foram realizadas as análises imediata, termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios X (FRX) e poder calorífico. Os resíduos selecionados foram: fibra do engrossador, fibra da lagoa, resíduo de limpeza do decantador do pátio de madeira, casca limpa e casca suja. Entre os resultados encontrados, observou-se que o resíduo de limpeza do decantador do pátio de madeira e a casca limpa apresentaram, respectivamente, poder calorífico de $17,05 \text{ MJ.kg}^{-1}$ e $15,38 \text{ MJ.kg}^{-1}$. Quanto à análise de suas cinzas, observou-se que a maioria dos resíduos é rica em compostos que entram em ponto de fusão a temperaturas elevadas, apresentando baixa propensão de fusão a temperaturas inferiores a $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Com isso, conclui-se que todos os resíduos apresentam potencial para serem utilizados como fonte alternativa e renovável de energia em especial em processos de conversão térmica.

Palavras-Chave: papel e celulose, conversão energética, biomassa, resíduos sólidos.

ABSTRACT

The objective of this work is to present an analysis of its energy potential through the physicochemical characterization of solid waste from the pulp and paper industry. In order to compose the characterization, the proximate, thermogravimetric (TGA), scanning electron microscopy (MEV), X-ray fluorescence (FRX) and calorific values. The selected residues were: Thickener fiber, pond fiber, wood decanter patio cleaning residue, clean bark and dirty bark. Among the results found, cleaning residue of the wooden patio decanter and the clean bark presented, respectively, a calorific value of $17,05 \text{ MJ.kg}^{-1}$ and $15,38 \text{ MJ.kg}^{-1}$. From the analysis of their ashes, it was observed that most of the residues are rich in compounds that melt at elevated temperatures, presenting low melt propensity at temperatures below $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$. With this, it is concluded that all residues have the potential to be used as an alternative and renewable energy source, especially in thermal conversion processes.

Keywords: Paper and pulp, energy conversion, biomass, solid waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção de energia primária no Brasil ao longo dos anos.....	21
Figura 2. Energia primária no Brasil em 2012.....	22
Figura 3. Estrutura da biomassa lignocelulósica.....	23
Figura 4. Parte da estrutura de celulose.....	23
Figura 5. Parte da cadeia da hemicelulose.....	24
Figura 6. Parte da cadeia da lignina.....	24
Figura 7. Pirólise na madeira.....	27
Figura 8. Etapas da gaseificação.....	30
Figura 9. Anatomia de coníferas e folhosas: a) coníferas; b) folhosas.....	35
Figura 10. Fontes de energia utilizadas no setor florestal.....	43
Figura 11. Resíduos: (a) FibrasE, (b) FibrasL, (c) RLDPM, (d) CascaL e (e) CascaS.....	44
Figura 12. TGA e DTG da FibrasE em atmosferas de: (a) N ₂ e (b) Ar sintético.....	53
Figura 13. TGA e DTG da FibrasL em atmosferas de: (a) N ₂ e (b) Ar sintético.....	56
Figura 14. TGA e DTG da RLDPM em atmosferas de: (a) N ₂ e (b) Ar sintético.....	59
Figura 15. TGA e DTG da CascaL em atmosferas de: (a) N ₂ e (b) Ar sintético.....	62
Figura 16: TGA e DTG da CascaS em atmosferas de: (a) N ₂ e (b) Ar sintético.....	65
Figura 17: MEV da biomassa FibrasE: (a) amostra e (b) cinzas da amostra.....	68
Figura 18: MEV da biomassa FibrasL: (a) amostra e (b) cinzas da amostra.....	68
Figura 19: MEV da biomassa RLDPM: (a) amostra e (b) cinzas da amostra.....	68
Figura 20: MEV da biomassa CascaL: (a) amostra e (b) cinzas da amostra.....	69
Figura 21: MEV da biomassa CascaS: (a) amostra e (b) cinzas da amostra.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação entre crescimento populacional e crescimento do consumo de petróleo.....	21
Tabela 2. Variáveis do processo de Pirólise.....	26
Tabela 3. Rendimentos do processo de Pirólise (base seca).....	27
Tabela 4. Resíduos produzidos no setor de celulose e papel em 2015.....	41
Tabela 5. Uso da lixívia na indústria de celulose e papel ao longo dos anos.....	42
Tabela 6. Análise imediata, poder calorífico, e FRX das cinzas dos resíduos sólidos...	48
Tabela 7. Análise imediata e poder calorífico de trabalhos diversos.....	50
Tabela 8. Perda de massa da amostra FibraE em N ₂ e Ar sintético.....	54
Tabela 9. Perda de massa da amostra FibraL em N ₂ e Ar sintético.....	57
Tabela 10. Perda de massa da amostra RLDPM em N ₂ e Ar sintético.....	60
Tabela 11. Perda de massa da amostra CascaL em N ₂ e Ar sintético.....	63
Tabela 12. Perda de massa da amostra CascaS em N ₂ e Ar sintético.....	66

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

APP – Área de Preservação Permanente

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel

CascaL – Casca Limpa

CascaS – Casca Suja

CF: Carbono Fixo;

CNI – Confederação Nacional da Indústria

FibraE – Fibra do Engrossador

FibraL – Fibra da Lagoa

FRX - Fluorescência de Raios X

IBÁ - Indústria Brasileira de Árvores

IEA - International Energy Agency

LabMaQ - Laboratório de Materiais e Química Ambiental

LCA - Laboratório de Carvão Ativado

LSR - Laboratório de Solidificação Rápida

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MV: Material Volátil;

NBR – Norma Brasileira

PCS: poder calorífico superior

PNE - Plano Nacional de Energia

PROALCOOL - Programa Nacional do Alcool

PROINFA - Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica

RL – Reserva Legal

RLDPM – Resíduo de Limpeza do Pátio do Decantador de Madeira

SISNAMA – Sistema Nacional do Meio Ambiente

SNVS - Sistema Nacional de Vigilância Sanitária

SUASA - Sistema Unificado de Atenção à Sanidade Agropecuária

TGA - Análise Termogravimétrica

Z: Cinzas.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivos	16
1.1.1 Objetivo Geral.....	16
1.1.2 Objetivos Específicos.....	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Biomassa	18
2.1.1 Processos de conversão termoquímicos.....	25
2.1.1.1 Pirólise.....	25
2.1.1.2 Combustão.....	28
2.1.1.3 Gaseificação.....	29
2.1.2 Técnicas de caracterização físico-química da biomassa.....	30
2.1.2.1 Análise imediata.....	31
2.1.2.2 Análise termogravimétrica.....	31
2.1.2.3 Poder calorífico.....	32
2.1.2.4 Análise de Fluorescência de Raios X.....	32
2.1.2.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	33
2.2 Indústria de celulose e papel	33
2.2.1 Madeira (matéria-prima).....	34
2.2.2 Processos industriais.....	36
2.2.3 Resíduos sólidos.....	40
3 MATERIAL E MÉTODOS	44
3.1 Análise imediata	45
3.2 Análise termogravimétrica	45
3.3 Poder calorífico	46
3.4 Fluorescência de Raios X	46
3.5 Fusibilidade das cinzas	46
3.6 Microscopia eletrônica de varredura	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 Caracterização físico-química	48
4.1.1 Análise termogravimétrica.....	53

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	68
5 CONCLUSÕES.....	71
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74

1 INTRODUÇÃO

A biomassa é um recurso energético que vem sendo amplamente utilizado no Brasil, especialmente desde as principais crises energéticas, decorrentes do petróleo, do carvão e da água.

Embora sua procedência seja mais comum nas culturas energéticas, a exemplo da cana-de-açúcar, a biomassa vem ganhando destaque também na sua forma residual dado o volume de resíduos produzido todos os dias, que é bastante elevado e nem sempre apresenta quaisquer tipos de reutilização na cadeia produtiva. Isso tem despertado o interesse, sobretudo, da Indústria em beneficiar parte desses resíduos e transformar em energia.

Dados da Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ) evidenciam que o segmento de celulose e papel é um dos mais competitivos em termos industriais no Brasil, uma vez que responde por quase 6% do Produto Interno Bruto (PIB) industrial, sendo reconhecido no mercado mundial pela alta qualidade de seus produtos; ressaltando-se inclusive que atualmente, o Brasil é o 4º maior produtor de papel mundial e o 9º maior produtor de celulose, o que o coloca como referência nesse segmento em relação aos demais países (IBÁ, 2016).

A indústria de celulose e papel brasileira é considerada sustentável no cenário mundial, uma vez que faz uso apenas de áreas de reflorestamento para produzir sua matéria-prima; no entanto, gera uma infinidade de resíduos, os quais são pouco aproveitados.

A maioria dos resíduos florestais (galhos, folhas, raízes) é direcionada à correção do solo nas áreas de plantio, e poucos resíduos industriais (cavacos, lixívia, serragem) retornam a cadeia produtiva das próprias unidades fabris, sobretudo na geração energética das próprias instalações. Esse volume é considerado ainda pequeno quando comparado à variedade de resíduos produzidos pelo setor, que faz uso de diversos compostos químicos durante o seu processo produtivo, sobretudo na fabricação da celulose branqueada, uma vez que o rendimento na obtenção da fibra ainda é baixo.

Somado a isso, se levarmos em consideração que o Brasil tem avançando bastante em termos de legislação ambiental, sobretudo em relação a seus recursos naturais, e que o setor industrial além de um grande produtor de bens e serviços é também um grande gerador de resíduos, o mesmo deve buscar não apenas uma correta destinação a essa

matéria, mas encontrar meios de transformá-la em insumos dentro da cadeia produtiva ou ainda em subprodutos, tornando o segmento industrial ali existente numa atividade mais lucrativa e sustentável.

Esse é o grande desafio da indústria de celulose e papel: aperfeiçoar o seu processo produtivo de forma a minimizar a geração de resíduos sólidos, o que evitaria a sua deposição inadequada no meio ambiente e, conseqüentemente, danos aos ecossistemas de um modo geral. Fazendo isso o setor agrega valor ao bem produzido, e não apenas em termos monetários, o consumidor de hoje preza muito mais por produtos de empresas que se preocupam com a escassez dos recursos naturais do Planeta que apenas pelo preço, isso é responsabilidade social aliada à eficiência e é o que o mercado de celulose e papel exige hoje: sustentabilidade (ROMEIRO, 2012).

Considerando-se que parte do resíduo gerado pelo setor já é reutilizado e transformado em recurso energético para atender a sua própria demanda, e que ainda há uma gama de resíduos dispensados dessa finalidade, uma alternativa para tornar a indústria de celulose e papel mais sustentável seria maximizar a oferta desse subproduto, que é a biomassa, um dos recursos energéticos mais utilizados no Brasil e no mundo (ORNELLAS, 2006). Seu emprego, cada vez maior, se dá tanto por ser um recurso renovável abundante na natureza, quando não transformado, quanto por suprir as necessidades do homem nas recorrentes crises energéticas vivenciadas.

Sendo assim, a motivação deste trabalho é caracterizar resíduos sólidos da indústria de celulose e papel, ainda pouco empregados na geração energética, a exemplo das fibras que têm seu uso mais frequente nas áreas de plantio da matéria-prima, neste caso estudado do eucalipto. E, com isso, a partir da caracterização verificar a possibilidade de sua utilização em processos de conversão energética, especificamente os processos de combustão e pirólise, que diferem entre si basicamente nas condições a que a matéria-prima é submetida para gerar o produto final.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal do trabalho é verificar a possibilidade de utilização dos resíduos sólidos da indústria de celulose e papel como fonte de energia, caracterizando-os físico-quimicamente e avaliando o seu potencial energético.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral, os objetivos específicos foram divididos em:

- Caracterizar físico-quimicamente resíduos sólidos da indústria de celulose e papel por meio de análise imediata, poder calorífico, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura e fluorescência de raios X;
- Avaliar o potencial energético destas biomassas e a possibilidade de utilização em processos de combustão e pirólise, por meio de testes termogravimétricos em atmosfera e taxa de aquecimento controlados;
- Verificar a fusibilidade das cinzas dos resíduos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O uso de energia sempre esteve presente nas relações e no desenvolvimento da espécie humana. Pode-se afirmar que nos primórdios da humanidade, quando o homem visava apenas atender às suas necessidades já fazia uso de algumas energias renováveis, valendo-se de formas mais simples de energia encontradas na natureza, como a força motriz dos ventos, rios, o uso da luz solar, etc. Com o passar do tempo, as necessidades do homem foram se modificando, e formas de energia mais potentes (as chamadas energias fósseis ou não renováveis, sobretudo petróleo e carvão mineral) e, até então, abundantes na natureza foram incorporadas (ORNELLAS, 2006).

Entende-se por energia não renovável toda fonte de energia que, uma vez, extraída da natureza precise de milhões de anos para se formar, ou seja, não pode ser considerada em escala humana; entre as fontes não renováveis mais conhecidas, tem-se: o petróleo, o carvão mineral e o gás. Em contrapartida, têm-se as fontes renováveis de energia, que além de dispostas em abundância na natureza (e limpas), são consideradas inesgotáveis por ter a possibilidade de se recompor em pouco tempo; entre as mais usuais, tem-se: a energia eólica, a biomassa e a energia solar (FILHO, 2007).

Se por um lado a grande abundância na natureza de energias fósseis e seu preço inicialmente reduzido possibilitou ao homem um salto desenvolvimentista antes nunca visto, por outro lado a crescente demanda por essas formas de energia também fez com que o preço subisse de forma avassaladora e as reservas fossem se esgotando em virtude das necessidades de países industrializados em consumir energia em larga escala (ORNELLAS, 2006).

No Brasil, a dependência por combustíveis fósseis sempre foi uma grande preocupação, sobretudo após a Revolução Industrial com o crescimento da população e da demanda energética. A busca pela autossuficiência pode se dizer que começou a ser planejada na década de 1970 a partir da demanda existente, quando a matriz energética brasileira era praticamente não renovável, e a oferta interna era em maioria importada, sobretudo o petróleo, o que gerava altos custos no beneficiamento do produto. Além disso, o Brasil era totalmente dependente do carvão mineral e do coque, usados, sobretudo, na produção de aço e ferro, e estando o país em desenvolvimento exigia-se do governo medidas urgentes e eficazes para suprir uma demanda cada vez mais crescente, já que em

se tratando de combustíveis fósseis as reservas existentes são finitas (WALTER e DOLZAN, 2014).

Dentre os principais fatos, ocorridos no período de 1973 a 2014, que motivaram o estudo e implemento das fontes alternativas de energia no Brasil, destacam-se:

1973: Crise do Petróleo

- 80% da produção era importada;
- O preço comercializado do litro de petróleo passou de US\$2,91 para US\$12,45, gerando um aumento de 438% e inflação;
- Instabilidade no mercado e urgência na busca por fontes alternativas, que visassem reduzir a dependência do país (ANDRADE *et al.*, 2009).

1975: Instituição do Proálcool:

“A produção do álcool oriundo da cana-de-açúcar, da mandioca ou de qualquer outro insumo será incentivada através da expansão da oferta de matérias-primas, com especial ênfase no aumento da produção agrícola, da modernização e ampliação das destilarias existentes e da instalação de novas unidades produtoras, anexas a usinas ou autônomas, e de unidades armazenadoras.”

(BRASIL, 1975: Decreto Nº 76.593, Art. 2º)

1979: Nova crise do petróleo.

2001: Crise Hídrica no país

- Mais de 90% da energia elétrica produzida por usinas hidrelétricas;
- Falta de planejamento no setor;
- Ausência de investimentos em geração e distribuição de energia.

Consequências:

- Apagão energético
- Prejuízo estimado em mais de R\$ 54,2 bilhões.

Fonte: VOITCH, 2009

2004: Instituição do Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica (PROINFA):

“O PROINFA, instituído com o objetivo de aumentar a participação da energia elétrica produzida por empreendimentos de Produtores Independentes Autônomos, concebidos com base em fontes eólica, pequenas centrais hidrelétricas e biomassa, no Sistema Interligado Nacional, será implantado nos termos deste Decreto”.

(BRASIL, 2004: Decreto Nº 5.024, Art. 5º)

2006-2008: Instituição do Plano Nacional de Energia - PNE/2030:

“...um vasto conjunto de notas técnicas – quase uma centena – que documentam as análises e pesquisas realizadas no sentido de fornecer subsídios para a formulação de uma estratégia para a expansão da oferta de energia com vistas ao atendimento de diferentes cenários para evolução da demanda, segundo uma perspectiva de longo prazo para o uso integrado e sustentável dos recursos disponíveis”.

(EPE, 2008)

2010: Instituição da Política Nacional de Resíduos Sólidos

“destinação final ambientalmente adequada: destinação de resíduos que inclui a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações admitidas pelos órgãos competentes do SISNAMA, do SNVS e do SUASA, entre elas a disposição final, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos.”

(BRASIL, 2010: Lei Nº 12.305, Art. 3º)

2013: a demanda total de energia no mundo chegou a 13.598 Mtep

- Demanda brasileira: aproximadamente 46 vezes a demanda do país ou 296,2 Mtep (MME, 2014).

2014: Crise hídrica no país (sobretudo em São Paulo)

- Ameaça de apagão energético;
- Seca prolongada no Nordeste (recorrente).

Outro ponto a se destacar é que, no período compreendido entre 1973 a 2014, o crescimento populacional brasileiro foi de 200,98%, ou seja, em apenas 41 anos a população mais que dobrou, superando inclusive o crescimento mundial, que foi de 187,33%. E aliado ao crescimento tem-se também uma demanda energética bastante superior, conforme pode ser observado na Tabela 1 onde o consumo de petróleo, por exemplo, ultrapassou 260%, muito além da demanda mundial que foi de 118,87%, o que denota a importância da ampliação do uso das fontes alternativas de energia no país.

Tabela 1: Relação entre crescimento populacional e crescimento do consumo de petróleo.

	Mundo	Brasil
Crescimento Populacional	187,33%	200,98%
Crescimento do Consumo de petróleo	118,87%	260,34%

Fonte: COUNTRY METERS, 2016; MME 2014; EPE, 2015

A Figura 1 ilustra a produção de energia primária no Brasil no período compreendido entre 1970 e 2014 e confirma os dados da Tabela 1 quanto ao aumento no consumo do petróleo em relação às demais fontes energéticas. Verifica-se também discreto crescimento da biomassa com a utilização dos produtos provenientes da cana-de-açúcar e da lenha, ressaltando-se que boa parte da madeira aqui empregada é proveniente de florestas plantadas e não apenas do extrativismo.

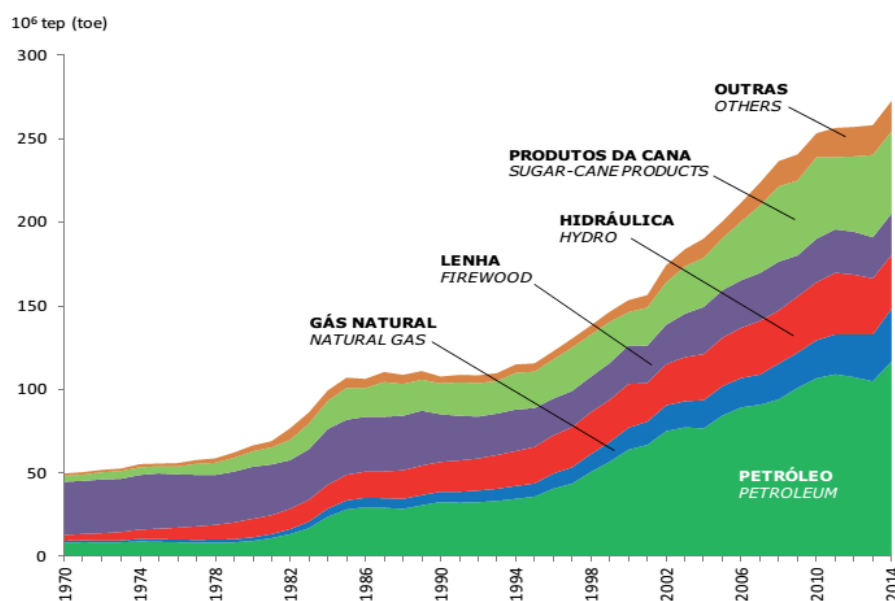


Figura 1: Produção de energia primária no Brasil ao longo dos anos

Fonte: EPE, 2015

Conforme estudo de WALTER e DOLZAN (2014), ilustrado pela Figura 2, embora a matriz energética brasileira para energia primária ainda seja predominante não renovável a biomassa foi a que mais se destacou (28,1%) no ano de 2012 em relação às demais fontes de energia renováveis, e isso deve ser encarado como um motivador a, cada vez mais, pesquisar novos materiais e implementar a matriz energética tornando-a mais renovável.

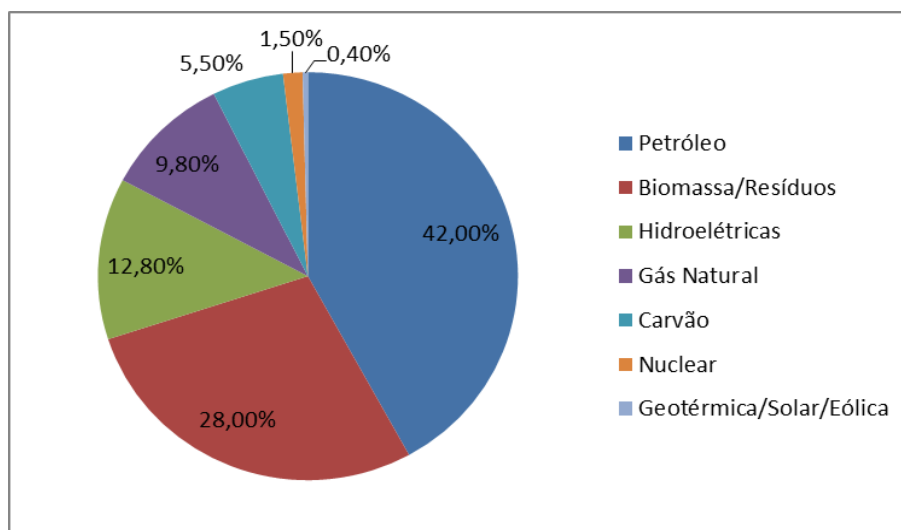


Figura 2: Energia primária no Brasil em 2012
 Fonte: Adaptado de IEA, 2014.

Além disso, como observado em fatos citados anteriormente, diversificar a matriz energética brasileira, tornando-a prioritariamente renovável, representa hoje não apenas atender a demanda energética existente, mas suprir a futura que é cada vez mais crescente e faz necessária a adoção de combustíveis produzidos em curto espaço de tempo.

2.1 Biomassa

A biomassa é uma das fontes de energia mais antigas que se tem conhecimento, sendo bastante utilizada pelo homem na forma de combustível (sobretudo lenha) desde os primórdios até a revolução industrial, quando perdeu espaço para os combustíveis fósseis (BASU, 2013).

A biomassa pode ser obtida por meio de culturas energéticas dedicadas (eucalipto, pinus, cana-de-açúcar, milho, sorgo, soja, etc), subprodutos orgânicos (efluentes de agropecuária, resíduos do processamento industrial da madeira e de fibras vegetais, etc), orgânicos (resíduos domésticos, lamas dos efluentes domésticos, etc), a partir de resíduos industriais (como as lamas provenientes de efluentes industriais) ou quaisquer matérias orgânicas passíveis de ser transformadas (MCKENDRY, 2002; FILHO, 2007, ROSSETO, 2012).

Os componentes da fibra que compõem a biomassa são: celulose, hemicelulose e lignina, podendo ser verificados abaixo na Figura 3:

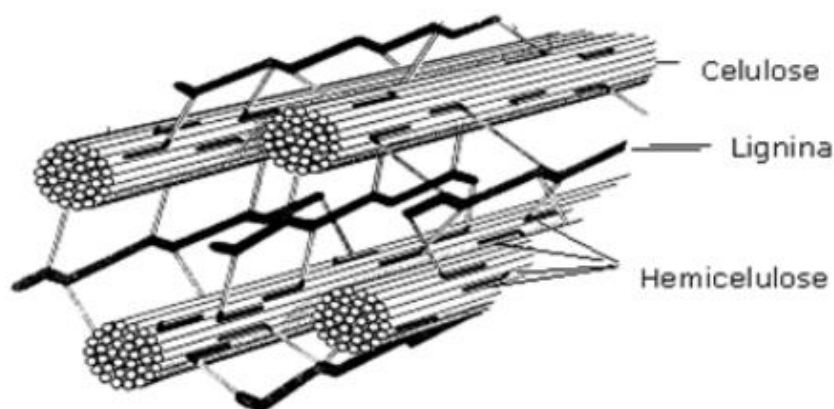
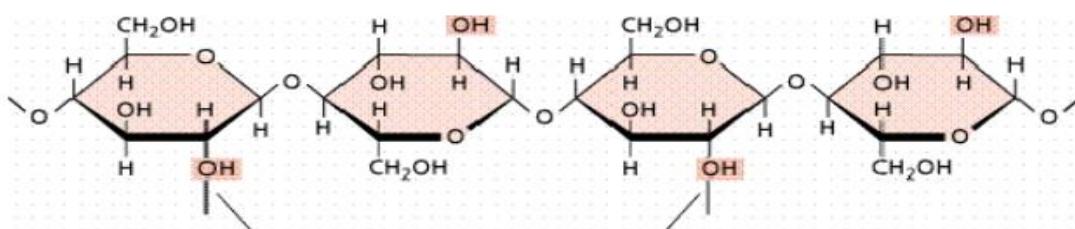


Figura 3: Estrutura da biomassa lignocelulósica
 Fonte: Klock *et al.*, 2005

A Figura 4 ilustra parte da estrutura de celulose, que é o principal componente da parede celular dos vegetais, e pode ser caracterizada como um polímero linear de alto peso molecular, constituído exclusivamente de β -D-glucose (ROWELL, 2005). Os polímeros da celulose são dispostos em microfibrilas que se unem formando fibrilas, estas por sua vez,



geram a parede primária dos vegetais.

Figura 4. Parte da estrutura de celulose
 Fonte: Rowell, 2005

Enquanto na celulose, a D-glucose é a unidade fundamental, nas hemiceluloses (ou polioses) podem aparecer, condensados em proporções variadas, inúmeros açúcares, tais como: xilose, manose, glucose, galactose, ácidogluconúrico e ácido metilgluconúrico. Em outros termos, a hemicelulose refere-se a uma mistura de polímeros polissacarídeos de baixa massa molecular (ligadas por meio de cadeias mais curtas), os quais estão intimamente associados com a celulose nos tecidos das plantas (Figura 5) (ROWELL, 2005).

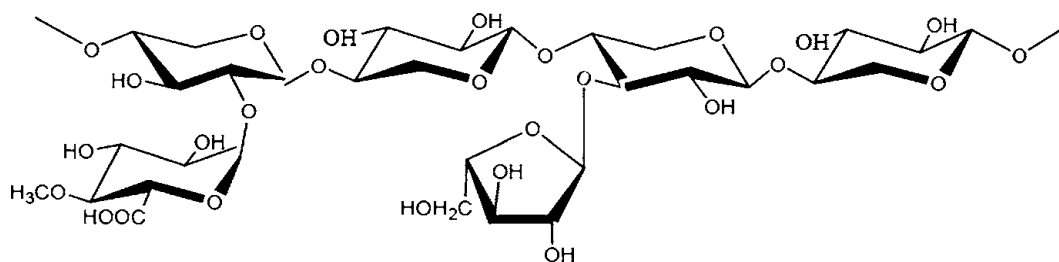


Figura 5. Parte da cadeia da hemicelulose

Fonte: Rowell, 2005

Já a lignina (Figura 6) corresponde à fração não carboidrato da madeira. Trata-se de uma estrutura extremamente difícil de caracterizar, por ser um polímero aromático constituído de sistema heterogêneo e ramificado; sendo seu sistema amorfo e diretamente ligado às hemiceluloses (KLOCK *et al.*, 2005). A lignina desempenha função de adesivo entre os diversos tecidos da madeira, conferindo-lhes dureza e resistência (GONZAGA, 2006).

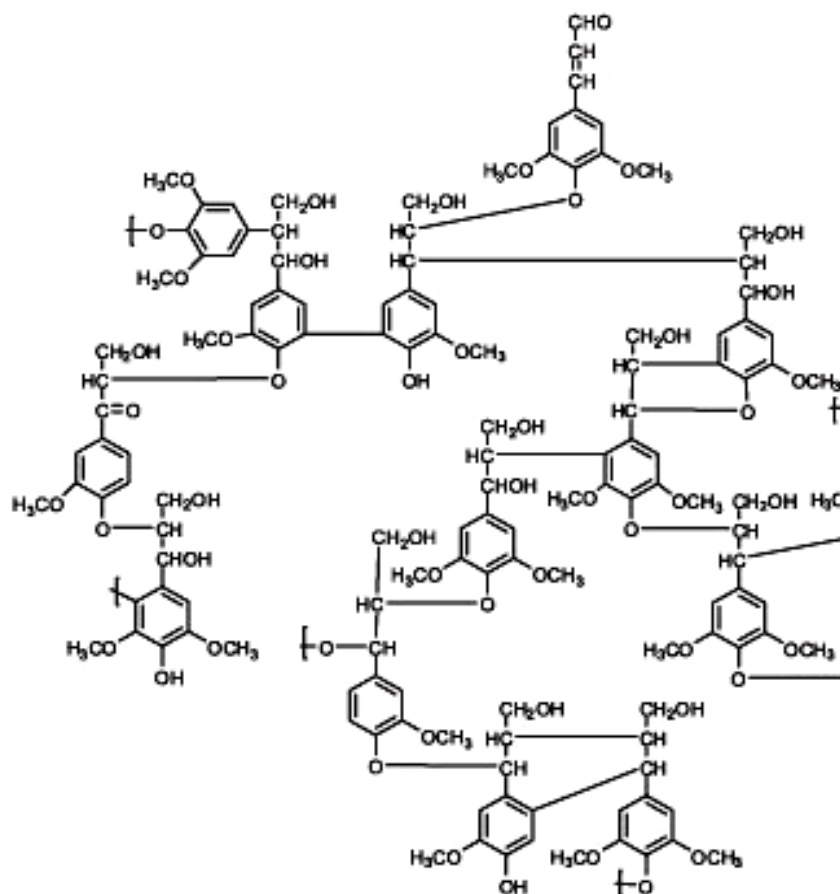


Figura 6. Parte da cadeia da lignina

Fonte: Klock *et al.*, 2005

Em outras palavras, os subcomponentes da biomassa são compostos por cadeias de açúcar, protegidos pela camada de lignina que é bastante complexa.

2.1.1 Processos de conversão termoquímicos

Considera-se como conversão termoquímica todo processo que se utiliza de temperatura e/ou pressões elevadas para modificar a estrutura química da biomassa. Os processos podem ser divididos em: pirólise, combustão e gaseificação, e a aplicação deverá levar em consideração não apenas o produto a ser gerado, mas a composição química da biomassa, um fator que pode ser decisivo na escolha do processo (BASU, 2013; PARK *et al.*, 2013).

2.1.1.1 Pirólise

O processo de pirólise, também conhecido por destilação destrutiva, é uma reação química endotérmica que consiste na quebra das ligações químicas das cadeias orgânicas (de um dado material) por aquecimento e na ausência de oxigênio, gerando uma matéria sólida e volátil, por vezes rica em carbono (aproximadamente metade do carbono da matéria orgânica original). Sobre os materiais voláteis, ressalta-se que além da matéria sólida gerada (*char*), durante o processo pirolítico parte é condensada na sua forma líquida (bio-óleo) e o restante como gás (não condensáveis) (BRIDGWATER, 2012; BROWNSORT, 2009; CORTEZ *et al.*, 2008; DEMIRBAS e ARIN, 2002; MCKENDRY, 2002; SADAKA, 2014).

A fração sólida consiste principalmente em cinzas e carbono (dependendo da temperatura empregada no processo), que podem ser utilizados como combustível ou na fabricação de carvão ativado por meio da sua posterior ativação. A fração gasosa é também combustível, sendo composta por H₂, CO, CO₂, CH₄, e outros hidrocarbonetos.

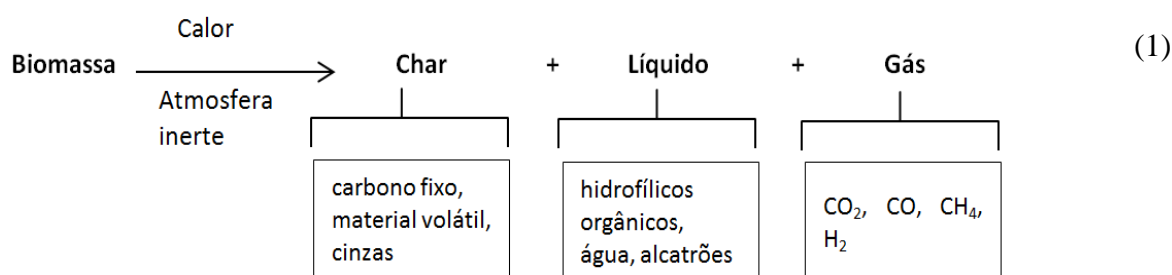
Segundo CORTEZ *et al.* (2008) a fração líquida, também chamada de óleos pirolíticos, ou bio-óleo, é uma mistura complexa de componentes aromáticos e alifáticos oxigenados.

De modo geral, é possível afirmar que os óleos pirolíticos são alcatrões (hidrocarbonetos) que possuem igualmente um importante conteúdo energético, e podem ser aproveitados em câmaras de combustão, motores a diesel e turbinas entre outros

(BRIDGWATER, 2012).

As características dos produtos da pirólise em termos de quantidade e qualidade dependem das condições de operação do processo. Neste sentido, a temperatura, a granulometria do material, a velocidade ou taxa de aquecimento, o tempo de residência, o fluxo do fluido de trabalho (geralmente nitrogênio) e as características próprias da biomassa são variáveis importantes no desempenho do processo (BRIDGWATER, 2012).

O processo de pirólise pode ser representado conforme a equação 1 (BROWNSORT, 2009):



Fonte: Brownsort, 2009

Segundo Basu (2013), a pirólise pode ser dividida em dois tipos de reação: pirólise lenta e pirólise rápida, e diferem entre si em quatro variáveis de processo. São elas: tempo de residência, taxa de aquecimento, temperatura e produtos; como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2: Variáveis do processo de Pirólise

Processo de Pirólise	Tempo de Residência	Taxa de aquecimento	Temperatura Final (°C)	Produtos
Carbonização Convencional	Dias 5-30 min	Muito baixa Baixa	400 600	Carvão Vegetal
Rápida	< 2s	Alta	~500	Bio-óleo
Flash	<1s	Muito alta	<650	Bio-óleo, gás, outros compostos químicos
Ultra-rápida	<0,5s	Muito alta	~1000	Gás, outros compostos químicos
Vácuo	2-30s	Alta	400	Bio-óleo
Hidropirólise	<10s	Alta	<500	Bio-óleo

Fonte: Basu, 2013

Bridgwater (2012) apresenta também os rendimentos obtidos nos variados modos de pirólise para a madeira na sua base seca (Tabela 3). São eles:

Tabela 3: Rendimentos do processo de Pirólise (base seca)

Modo	Condição	Líquido	Sólido	Gás
Rápida	~500 °C, tempo de residência ~1s	75%	12%	13
Intermediária	~500 °C, tempo de residência ~10-30s	50, duas fases	25%	25
Carbonização (lenta)	~400-900 °C, tempo de residência horas/dias	30%	35%	35
Gaseificação (lenta)	~750-900 °C	5%	10%	85
Torrefação (lenta)	~290 °C, tempo de residência ~10-60 min	0-5%	80	20

Fonte: Bridgwater, 2012

O autor sugere ainda um exemplo de como pode ocorrer a liberação dos produtos da pirólise na biomassa da madeira (Figura 7):

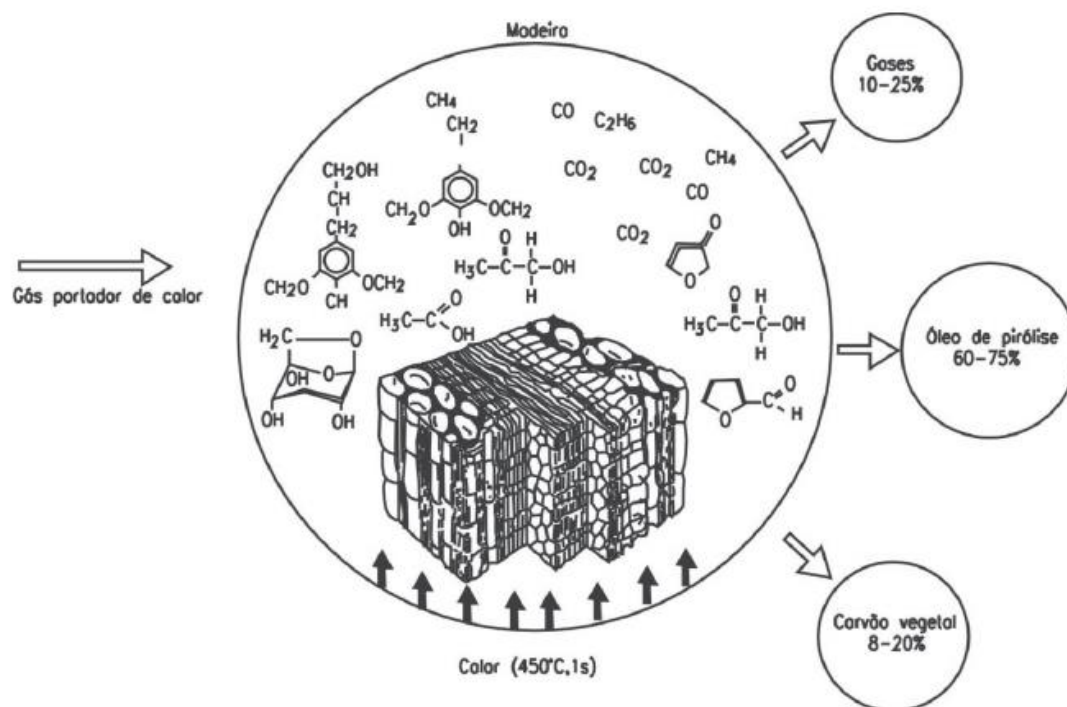


Figura 7. Pirólise na madeira
Fonte: Bridgwater, 2012

Ressalta-se quanto à pirólise, que embora seja um processo que se utilize de taxa de aquecimento controlado, fatores como tipo de biomassa, composição química, tamanho da

partícula, tempo de pirólise e temperatura empregada podem interferir no processo, sendo a temperatura, geralmente, o fator mais relevante uma vez que implica diretamente sobre a os produtos da pirólise; um exemplo disso pode ser verificado a partir do aumento da temperatura, quando isso ocorre a biomassa se degrada mais facilmente obtendo-se como produto final, sobretudo gás, quando a temperatura é menor, obtém-se predominante biochar (BRIDGWATER, 2012; MOHAN *et al.*, 2006).

2.1.1.2 Combustão

Diferente do processo de pirólise, o processo de combustão é uma reação química exotérmica entre um combustível e um comburente, normalmente o oxigênio, objetivando gerar energia térmica, para produção de eletricidade ou calor em caldeiras, motores de combustão interna e turbinas (ABUELNUOR *et al.* 2014).

A taxa de combustão é controlada pela velocidade com que os oxidantes atingem a biomassa para produzir gases combustíveis (como CO e H₂). Essa ação de carvão quente em contato com vapor de água e dióxido de carbono converte as formas de carbono e hidrogênio já oxidado novamente em intermediários de combustível (reação endotérmica) (OVEREND, 2004).

Em outras palavras, a combustão pode ser entendida como a transformação da energia química nos combustíveis em calor, por meio das reações dos elementos constituintes com o oxigênio fornecido.

Para fins energéticos, a combustão direta ocorre basicamente em fogões (cocção de alimentos), fornos, fornalhas e caldeiras, motores etc, podendo ser completa ou incompleta. No caso da combustão completa, o processo ocorre quando existe oxigênio suficiente para consumir todo o combustível. Compostos produzidos de carbono e hidrogênio (hidrocarbonetos) ou carbono, hidrogênio e oxigênio (como álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, etc.), por exemplo, geram como produtos: dióxido de carbono (gás carbônico – CO₂) e a água (BASU, 2013; DEMIRBAS, 2004).

Já na combustão incompleta, não há oxigênio suficiente para consumir todo o combustível. Nesse caso, os produtos da combustão incompleta geralmente são monóxido de carbono (CO) e água ou ainda carbono elementar (C) e água, sendo os primeiros os mais comuns (ABUELNUOR *et al.* 2014; OVEREND, 2004).

Nos automóveis, por exemplo, a combustão deve ser completa, uma vez que se for

incompleta gera monóxido de carbono, que é extremamente tóxico tanto para o meio ambiente quanto para as pessoas. Algumas vezes, essa combustão acaba sendo tão incompleta que o carbono torna-se visível ao sair pelo escapamento dos carros na forma de fuligem, uma fumaça escura formada por minúsculas partículas sólidas de carvão (ABUELNUOR *et al.* 2014).

2.1.1.3 Gaseificação

A gaseificação é o processo de conversão termoquímica de um material sólido ou líquido (que contenha carbono em sua composição) num combustível gasoso, por meio da oxidação parcial a temperaturas elevadas (temperaturas de 800 a 1100 °C), e em pressões atmosféricas até 33 bar. Nela, utiliza-se um agente de gaseificação que pode ser ar, vapor de água, oxigênio, entre outros, ou sua mistura em quantidades inferiores à estequiométrica (BASU, 2013).

A gaseificação é um processo termoquímico intermediário entre a combustão e a pirólise. Ou seja, é entendido como o tratamento termoquímico que, diferentemente da combustão, não permite a oxidação completa do carbono e do hidrogênio presentes no combustível em CO₂ e H₂O, respectivamente, dando origem a compostos combustíveis, como CO, H₂ e CH₄ (BASU, 2013).

Além dos gases mencionados anteriormente, o gás produzido também inclui produtos típicos de combustão: CO₂, H₂O, O₂ (em quantidades mínimas) e N₂ (quando o agente gaseificador é ar), assim como teores menores de hidrocarbonetos, tais como o eteno (C₂H₄), o etano (C₂H₆), entre outros (PEREIRA *et al.*, 2012).

A Figura 8 ilustra um esquema das etapas do processo de gaseificação de biomassa. A pirólise constitui a primeira fase do processo, na qual se forma carvão vegetal, alcatrão e gases. Em paralelo, uma fração pequena da biomassa é oxidada, a fim de elevar a temperatura de reação até valores compreendidos entre 800 e 1200 °C, dependendo principalmente da quantidade e do tipo de agente de gaseificação fornecido. Assim, é possível atingir o nível de temperatura adequado, tanto para o desenvolvimento da etapa de pirólise como para a gaseificação propriamente dita dos produtos gerados na pirólise (BASU, 2013).

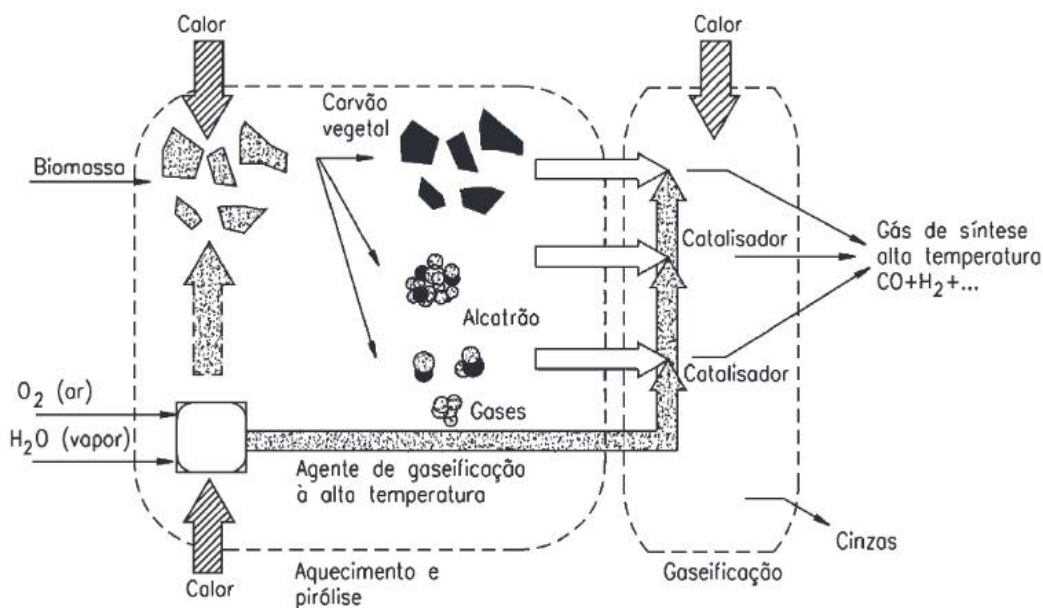


Figura 8: Etapas da gaseificação

Fonte: (BASU, 2013)

Os produtos gerados na gaseificação podem ser empregados como combustível em caldeiras, em turbinas a gás, em pilhas, em motores de combustão interna, etc (MA *et al.* 2012).

2.1.2 Técnicas de caracterização físico-química da biomassa

A caracterização da biomassa é a etapa que antecede a escolha dos processos de conversão energética, ou seja, é uma etapa importante por ser a partir de sua análise que se conhece a composição do material a ser utilizado, e se este tem ou não possibilidade de ser empregado em processos térmicos e mais, se tem potencial ou não para ser utilizado enquanto combustível (CORTEZ *et al.*, 2008). Para isso, algumas técnicas de caracterização são utilizadas; dentre elas, citam-se:

- Análise imediata;
- Análise termogravimétrica (TGA);
- Poder calorífico;
- Fluorescência de Raios X (FRX);
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.1.2.1 Análise imediata

A análise imediata divide-se em quatro ensaios distintos, em percentual de massa: umidade (%U), de material volátil (%MV), de carbono fixo (%CF) e de cinzas (%Z).

A determinação da umidade é realizada a partir do pré-tratamento de secagem em estufa, uma vez que a análise imediata utiliza como parâmetro a biomassa em base seca. Com a secagem da biomassa a perda de água livre no material é conseguida facilmente, ou seja, a umidade extrínseca; essa perda é importante, pois quanto mais água presente na biomassa menor será a qualidade do combustível, uma vez que elevados teores de umidade retardam a ignição e são prejudiciais à combustão, influenciando também o processo de pirólise (DEMIRBAS, 2004; GARCÍA *et al.*, 2014).

Os voláteis perfazem a parte que evapora como gás, seja na fração não-combustível (H_2O , CO_2 , SO_2 , NO_x e SO_3) seja combustível (C_xH_y , CO ou H_2) quando a biomassa é submetida ao aquecimento. Por meio do percentual de materiais voláteis é possível verificar se o material apresenta bom potencial de queima ou não; quanto mais elevados melhor será a reatividade e, conseqüentemente, sua ignição em relação às biomassas de menor teor, por demandarem tempo maior de queima (GARCÍA *et al.*, 2014).

O carbono fixo representa o percentual de carbono que ficou retida num dado material, após a liberação dos materiais voláteis, em geral biomassas que apresentam elevado teor de carbono fixo possuem também alto poder calorífico. No processo de gaseificação, por exemplo, o teor de carbono fixo é um parâmetro importante para a conversão da biomassa, pois é a partir dele que se determinará a taxa de velocidade do processo e, conseqüentemente, seu rendimento (BASU, 2013; PÉREZ, 2012).

O teor de cinzas constitui o resíduo inorgânico remanescente, quanto menor esse percentual menor o risco de incrustações nos equipamentos, caso a biomassa seja futuramente utilizada para fins energéticos (BRITO e BARRICHELO, 1979; McKENDRY, 2002).

2.1.2.2 Análise termogravimétrica

Mackenzie (1979) define análise térmica como “um conjunto de técnicas capazes de monitorar a propriedade física de uma dada substância e/ou seus produtos de reação enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura”.

A análise termogravimétrica (TGA), inserida nas análises térmicas, registra a decomposição térmica da massa, em função da temperatura ou do tempo sobre atmosfera controlada; enquanto a derivada (DTG) permite conhecer a taxa de perda da massa em função do tempo e da temperatura (ROWELL, 2005).

Para sua realização, a amostra é colocada numa balança termogravimétrica e aquecida, sobre fluxo de atmosfera inerte, oxidante ou reativa; podendo ser realizada de três formas: isotérmico, não isotérmico (ou dinâmico) e semi-isotérmico (ou quasi-isotérmico). No modo isotérmico, a temperatura é constante durante todo o experimento e a amostra é monitorada em função do tempo de exposição à decomposição térmica; no modo dinâmico, a amostra é exposta a um programa de temperatura, geralmente a uma velocidade linear; e no modo semi-isotérmico, a amostra é aquecida a programação de temperaturas não lineares (IONASHIRO, 2004).

Suas medições são usadas para determinar a estabilidade térmica e/ou oxidativa dos materiais, assim como exibir a perda ou ganho de massa devido à perda de componentes, à decomposição dos polímeros, à combustão e os resíduos finais (como cinzas) (HAMMER *et al.*, 2011).

2.1.2.3 Poder calorífico

O poder calorífico pode ser conceituado como a quantidade de energia liberada sobre a forma de calor, durante a combustão completa para uma dada massa de combustível (medida em kJ.kg^{-1}). Na conversão da biomassa considera-se o poder calorífico superior (PCS) como parâmetro para cálculos, tendo em vista o pré-tratamento realizado antes das análises, em geral quanto mais elevado o PCS melhor a biomassa (CORTEZ *et al.*, 2008).

2.1.2.4 Análise de Fluorescência de Raios X

Além destes, tem-se a análise de fluorescência de raios X (FRX), técnica não destrutiva e instrumental, que possibilita avaliar quali-quantitativamente a composição química dos elementos presentes nas amostras, por meio dos raios X emitidos por tubos de raios X, os quais excitam os elementos, produzindo linhas espectrais com a energia contida nos traços de cada elemento e sua concentração. Por meio dessa análise é possível

identificar além dos compostos formadores de cinzas, se há ocorrência de elementos corrosivos que possam prejudicar os equipamentos nos processos de conversão térmica, tornando assim o processo mais eficiente. (FILHO, 1999).

2.1.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite conhecer os aspectos morfológicos da biomassa (seja da amostra em si, seja das cinzas da amostra), e identificar por meio de sua topografia outras utilidades (inclusive em materiais). Na análise térmica, ela permite, por exemplo, visualizar como ocorre a degradação térmica das biomassas durante os processos em laboratório (DEDAVID *et al.*, 2007).

2.2 Indústria de celulose e papel

A indústria brasileira de celulose e papel tem sua matéria-prima proveniente de florestas plantadas ou áreas de reflorestamento, como são popularmente conhecidas, e representa hoje um dos setores industriais mais competitivos do país, sendo reconhecido mundialmente pelo alto padrão de qualidade que emprega em seus produtos (BOTTO e SOUZA, 2008; CNI e BRACELPA, 2012).

Cortez *et al.* (2008) considera que os principais agentes de reflorestamento são também os principais consumidores de madeira. Segundo a Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ, 2016), em 2015 o setor florestal alcançou a produção de 7,80 milhões de hectares plantados no país, destes, aproximadamente 91% foram direcionados à atividade industrial de uma forma geral, e inserido nesta parcela o setor de celulose e papel representou 34% do consumo total de florestas plantadas, o que faz do país, em termos mundiais, o 4º maior produtor de celulose e 9º maior produtor de papel.

Quanto às florestas destinadas ao setor de celulose e papel, destacaram-se o eucalipto com 71,8% da produção, seguido do pinus com 20,5% e das espécies: acácia, teca, seringueira e paricá, que juntas totalizaram os demais 7,7% produzidos. Na produção do eucalipto sobressaíram-se, respectivamente, por volume produzido, os estados de Minas Gerais, São Paulo e Mato Grosso do Sul, respondendo juntos por 56% das florestas plantadas no país. Quanto à produção de pinus, destacaram-se os estados do Paraná e Santa Catarina, perfazendo um montante de 76% da produção do país. Destaca-se ainda que por tratar-se

de atividade industrial mantida por florestas plantadas, a indústria de celulose e papel tem uma importante contribuição em termos de estoque de CO₂eq, aproximadamente 578 milhões de toneladas nas reservas legais (RL) além das áreas de preservação permanentes (APP) (IBÁ, 2016).

2.2.1 Matéria-prima (Madeira)

A madeira é um material heterogêneo composto por diferentes tipos de células que desempenham funções específicas em sua estrutura, variando na sua composição química, física e anatômica conforme o tipo de espécie, podendo ser modificada inclusive nela mesma em virtude de fatores genéticos e ambientais assim como pela própria idade. Além disso, é um compósito de estrutura complexa, uma vez que seu material é proveniente de células produzidas por uma árvore viva, capaz de suportar a copa, conduzir água e os nutrientes necessários (que serão dissolvidos do solo à copa), e ainda armazenar materiais de reserva (sobretudo carboidratos) (TRUGILHO *et al.*, 2009; KLOCK *et al.* 2005).

Pode-se dividi-la duas categorias diferentes: softwoods e hardwoods. No caso das softwoods (ou coníferas), integram o grupo das gimnospermas e caracterizam-se pela folhagem na forma de agulha e pela ausência de frutos (sementes descobertas); no Brasil, as árvores do gênero *Pinus* são as mais conhecidas, entre elas destacam-se o *Pinus taeda* e a *Araucaria angustifolia* (pinheiro-do-paraná). Já as hardwoods (ou folhosas), pertencem ao grupo das angiospermas dicotiledôneas e apresentam como características mais marcantes folhas largas e sementes encerradas em fruto; compõe também a maior parte das espécies florestais existentes no Brasil, destacando-se: a *Caesalpinia echinata* (pau-brasil), a *Tabebuia spp.* (ipê) e a *Hymenaea courbaril* (jatobá), assim como o *Eucalyptus spp.* (eucalipto), espécie exótica bastante popular em algumas regiões do país (CARVALHO, 2009).

No entanto, a principal diferença entre folhosas e coníferas pode ser observada em sua anatomia, conforme Figura 9, uma vez que as coníferas (à esquerda) apresentam na composição do xilema (tecido responsável por transportar água e sais minerais das raízes até as folhas) cerca de 90% de traqueídeos (pequenos tubos de dois a seis milímetros, que conduzem a seiva de um orifício a outro), não dispendo de elementos de vaso; enquanto as folhosas (à direita) são marcadas por vasos (formações tubulares alongadas e ligadas transversalmente), que são responsáveis por elevar a seiva bruta à planta (GONZAGA,

2006).

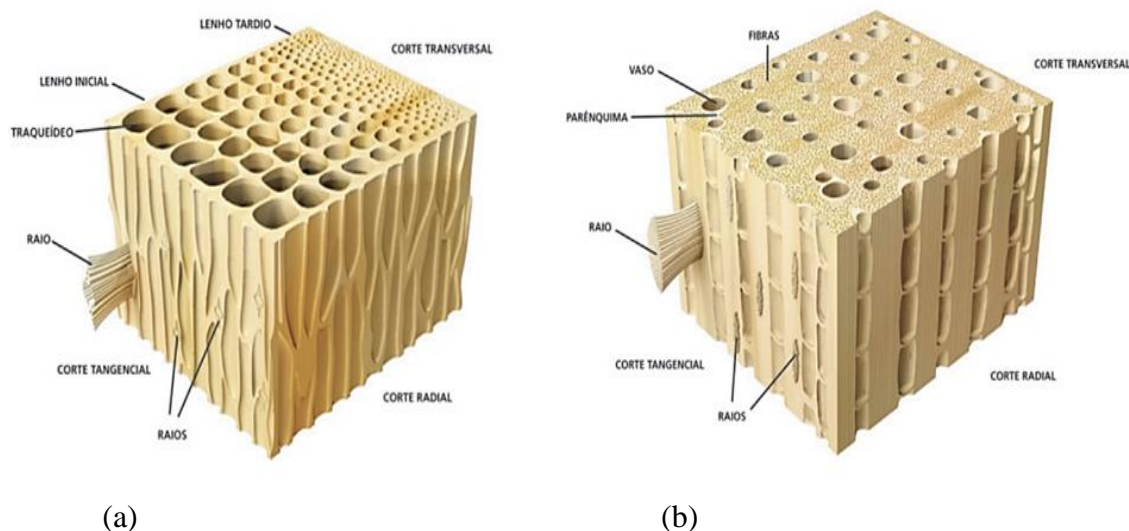


Figura 9. Anatomia de coníferas e folhosas: a) coníferas; b) folhosas.

Fonte: Gonzaga, 2006

Do ponto de vista estrutural, a parede celular é formada por várias camadas: parede primária (P), parede secundária externa (S1), parede secundária média (S2) e parede secundária interna (S3), que agrupadas sobre a forma de microfibrilas celulósicas geram fibrilas elementares (ou ainda, estruturas insolúveis em água e de alto grau de cristalinidade) (CARVALHO *et al.*, 2009).

Em termos químicos, a madeira é um biopolímero tridimensional (composto por uma rede interligada de celulose, hemicelulose, lignina e pequenas quantidades de extrativos e materiais inorgânicos). Numa árvore viva, o principal componente químico é a água, mas numa base de peso seco, todas as paredes celulares da madeira consistem principalmente de polímeros à base de açúcar (hidratos de carbono, entre 65 e 75%) combinados com a lignina, que varia de 18 a 35% (ROWELL, 2005).

Em geral, as espécies de coníferas e folhosas apresentam teor de celulose entre 38 e 49% e teor de lignina de 23 a 34%; diferindo apenas no teor de pentoses (hemicelulose), já que as folhosas apresentam teor entre 19 e 26%, mais elevado que as coníferas (7 a 14%) (ROWELL, 2005). Klock *et al.* (2005) considera ainda que as coníferas apresentam entre 2 e 8% de extrativos em sua composição e as folhosas de 1 a 5%.

2.2.2 Processos industriais

A indústria de celulose e papel divide-se em dois grandes segmentos: celulose e papel, ambos produzidos a partir de métodos diferentes. No caso da celulose, precedendo o processo industrial, o eucalipto (que é a cultura mais utilizada) é colhido na floresta; logo então é cortado e transportado até o pátio fabril. Nele, as toras são descascadas e transformadas em cavacos (seguindo então para os digestores), onde é realizado o processo de polpação (SILVÉRIO, 2008).

Grande (2012) mensura que para a indústria, quanto mais uniformes forem os cavacos (em termos de dimensão e volume) melhor será a deslignização da fibra e o seu rendimento. Isso se dá principalmente nas dimensões, uma vez que quanto menores os cavacos melhor será o refino e a compactação da fibra, assim como maior degradação da fibra (o que não é interessante para a indústria, visto que o consumo específico de madeira é maior se comparado a outras dimensões de cavaco). Foelkel (2009) atenta ainda para o fato de que cavacos muito pequenos são prejudiciais no processo de deslignização, uma vez que geram muita serragem e, uma vez em contato com o licor branco, ocasionam muitos danos mecânicos às fibras, visto que consomem muito licor alcalino nos biodigestores, sendo mais degradados.

A produção da polpa de celulose pode ser fabricada por processos mecânicos, químicos (sejam eles por cozimento ou digestão) ou mistos. De forma mais abrangente, podem ser assim divididos: processos mecânicos, termomecânicos, termo-químico-mecânicos, semiquímicos e processos químicos (BOTTO E SOUZA, 2008; KLOCK *et al.*, 2013).

O processo mecânico é o mais antigo, desenvolvido por volta de 1840. Para obtenção da fibra, a madeira pode ser descascada e desintegrada por meio de aparelhos especiais denominados grinders (para o caso de toras) ou transformada em cavacos, para em seguida ser submetidos à ação de moinhos ou refinadores de discos. O problema nesse método está na qualidade do produto final (denominado pasta mecânica), já que a maioria das fibras fica danificada e, conseqüentemente, de baixa qualidade. A vantagem é que o rendimento gira em torno de 95% podendo ser empregada na fabricação de papéis que não exijam brilho, tais como: papel jornal, revistas, papelão, catálogos, papéis absorventes (guardanapos, toalhas, etc); para a fabricação de papel, essa fibra necessitaria ser branqueada (BARRICHELO e BRITO, 1979; BOTTO E SOUZA, 2008).

Os processos termomecânicos e termo-químico-mecânicos são similares ao processo mecânico, diferindo-se apenas na adoção de temperatura e da combinação temperatura e compostos químicos, o que reduzirá ao final dos processos o uso da energia mecânica. No caso do método termomecânico, a madeira é amolecida por vaporização a temperaturas de até 130 °C, para depois ser desfibrada por meio da energia mecânica. No processo termo-químico-mecânico, a madeira é colocada em contato com compostos químicos como NaOH durante algumas horas, depois é tratada termicamente (a temperaturas de 100-130 °C) para ser amolecida e, finalmente, desfibrada mecanicamente. Nesses processos o rendimento varia entre 80 e 90% e assim como o processo mecânico, a fibra precisa ser branqueada caso vá ser adotada na produção do papel (BARRICHELO e BRITO, 1979; BOTTO E SOUZA, 2008; KLOCK *et al.*, 2013).

O processo semiquímico combina energia mecânica e energia química, e o consumo de energia mecânica é ainda menor que nos métodos termomecânicos e termo-químico-mecânicos. Nele, os cavacos de madeira são impregnados com compostos de Na₂SO₃ a temperatura aproximada de 170 °C e pH próximo a neutro. Com isso, grande parte da lignina e dos carboidratos é dissolvida, e as fibras facilmente separadas por meio da energia mecânica (KLOCK *et al.*, 2013).

No Brasil, a maior parte das empresas adota os processos químicos para fabricação de polpas celulósicas, sendo o método Kraft empregado em cerca de 90% das unidades fabris, em escala mundo, o Kraft é extremamente popular, sendo responsável por aproximadamente 95% da produção mundial de celulose química. Sua preferência pela indústria deve-se ao fato de que o método mecânico, embora apresente melhor rendimento (90-95%), gera uma fibra de qualidade bem inferior ao método Kraft, que apresenta alta qualidade (FOELKEL, 2009; KAMALI e KHODAPARAST, 2015; MAEDA *et al.*, 2010).

Segundo Foelkel (2009), o processo Kraft pode ser dividido nas seguintes etapas:

- Impregnação dos cavacos: embora seja realizada em temperaturas mais baixas, variando entre 100 e 110 °C, apenas nessa etapa o consumo do álcali efetivo (soda cáustica) na neutralização dos ácidos da madeira (grupos acetila e urônicos) chega a 25%;
- Aumento da temperatura: ocorre a elevação da temperatura, variando entre 135 e 145 °C, para dar início ao processo de deslignização massiva ou principal, que juntamente com o aumento do consumo de álcali efetivo entre

20 e 30%, vão dar início à degradação de carboidratos, extrativos e lignina. É uma etapa importante, pois a degradação dos carboidratos é caracterizada pela dissolução nas ramificações das hemiceluloses e despolimerização terminal tanto da hemicelulose quanto da celulose;

- Deslignização principal ou massiva: na etapa dá-se início ao cozimento em temperatura máxima (150-170 °C), é onde ocorre a maior remoção de lignina da madeira (gerando a polpa);
- Deslignização residual (ou final do cozimento): embora caracterizada pela baixa remoção de lignina dos cavacos é uma etapa importante, tendo em vista sua necessidade na individualização das fibras, principalmente as provenientes de cavacos mal impregnados.

De forma mais generalista, o método Kraft mensurando que a extração das fibras é feita por meio do cozimento da madeira, com adição de sulfeto e hidróxido de sódio (licor branco) como reagentes e o pH é ajustado entre 13 e 14. No processo, as fibras são separadas por meio da dissolução da lignina e da hemicelulose, formando o licor negro, que durante o cozimento acaba perdendo algumas características químicas, posteriormente recuperadas a partir da adição do sulfato de sódio (BARRETO, 2008).

O método Kraft apresenta um rendimento operacional baixo, variando entre 46% a 56%, pois gera muita perda de fibra durante o processo de beneficiamento da madeira (cavacos, branqueamento e transformação da celulose). Como produto, o método permite a obtenção de fibras longas, que são direcionadas à produção de papéis de alta qualidade (MAEDA *et al.*, 2010).

Posterior ao processo de polpação da fibra (obtido por meio do método Kraft), a celulose é branqueada com ou sem deslignização. No caso da indústria de celulose e papel, o procedimento mais adotado ainda é “com deslignização”, tendo-se em vista que o procedimento sem deslignização é reversível para a cor da celulose, além de ser aplicado mais em polpas com alto teor de lignina (que não é o caso). O processo de branqueamento com deslignização é feito com produtos químicos, como cloro gasoso, derivados (hipocloritos, dióxido de cloro), peróxidos (de hidrogênio e sódio), oxigênio, compostos de enxofre (anidrito sulfuroso, sulfitos), etc; e o diferencial em relação ao branqueamento sem deslignização é que o branqueamento com deslignização propicia um produto final (celulose) de elevada alvura a custos econômicos (BARRICHELO e BRITO, 1979).

Dos múltiplos usos que a celulose permite o papel é o mais empregado, uma vez que não se trata apenas de um produto específico mas de parte significativa da atividade de celulose e papel, uma vez que engloba a produção do papel, papelão e artefatos afins. Sua fabricação pode ser proveniente da fibra celulósica virgem, da reconstituição da polpa de papel reciclado (aparas) ou ambas combinadas (numa unidade industrial integrada de celulose e papel) (BOTTO e SOUZA, 2008).

O processo de fabricação do papel dá-se início com o recebimento da matéria-prima fibrosa; esse recebimento pode ser por suspensão (no caso de unidades fabris integradas) ou enfardada e seca, quando isso não for possível. Logo é iniciado o preparo da massa, que é constituído por uma série de etapas que combinam matéria-prima fibrosa e aditivos, visando um produto final uniforme e de boa qualidade (BERNI, 2010; KLOCK *et al.*, 2013; MELLO, 2002).

A etapa de desagregação objetiva dar consistência aos materiais e é feita num equipamento chamado tanque desagregador (popularmente conhecido como Hidrapulper). No tanque (cheio de água), as fibras são separadas sobre ação mecânica de pás giratórias a alta velocidade num movimento de rotação, gerando a pasta ou massa para papel (BERNI, 2010; KLOCK *et al.*, 2013).

A fiação é uma operação importante no processo de fabricação de papel, pois além de dar forma à folha de papel tem influência direta nas suas características fiais (maior resistência, menor porosidade e maior transparência). Nele, as fibras são submetidas a processo mecânico, com a finalidade de destruir a parede primária e superficial das fibras, liberando os grupos hidroxílicos sobre a superfície externa das fibras que adsorvem a água (ligações eletrostáticas), o que provoca um inchamento da celulose. Isso faz com que as fibras fiquem mais plásticas e elásticas, que permite o aumento das forças de ligação entre as fibras dentro da folha de papel (BOTTO e SOUZA, 2008; KLOCK *et al.*, 2013).

A depuração é a etapa responsável por retirar todas as impurezas contidas na suspensão fibrosa, são utilizados peneiras e depuradores centrífugos nesse processo. Uma vez realizada, a suspensão fibrosa segue para as telas da máquina de papel, onde, são realizados processos mecânicos de drenagem e sucção, visando à redução de sua umidade para formação da folha de papel e, conseqüentemente, prensagem (MELLO, 2002).

Cada máquina de papel é constituída por duas prensas, e a velocidade de seu processamento está intimamente ligada ao tipo e qualidade do produto fial desejado. Em seguida, a folha de papel é direcionada para a seção de secagem, onde a umidade residual é

retirada por meio de cilindros aquecidos (mediante força motriz e energia térmica). Após a secagem, a folha de papel é conduzida para tratamento superficial e acabamento fial (BERNI, 2010; MELLO, 2002).

Para o caso de adoção de aparas na fabricação do papel, os fardos de papel são separados e direcionados aos tanques desagregadores, onde são rotacionados com água para gerar a massa desagregada. Posterior a isso, a massa segue para processo de depuração para retirada de quaisquer impurezas, seguindo então para o destintamento (mediante o emprego de produtos químicos na remoção de resíduos de tinta) e para os engrossadores (onde ocorre o engrossamento da massa e a remoção da umidade, por pressão ou a vácuo). Dependendo do grau de brancura exigido para o produto final, a massa segue etapa de branqueamento; no entanto, como não apresenta praticamente mais lignina, o branqueamento se dá pela adição de peróxido de hidrogênio. E para finalizar, segue as etapas normais de fiação, depuração e formação da folha de papel (BERNI, 2010).

2.2.3 Resíduos Sólidos

De acordo com a norma ABNT NBR 10.004:2004, que dispõe sobre a classificação de resíduos sólidos, todo e qualquer resíduo proveniente de atividade industrial, ainda que esteja em estado semissólido, como os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, é considerado resíduo sólido; e sua periculosidade está associada à forma como esses resíduos são devolvidos ao meio ambiente, uma vez que se não tratados ou reaproveitados, suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas podem gerar riscos à saúde pública e ao meio ambiente.

Paralelo a isso, a Lei Nº 12.305 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos no Brasil, mensura, além da correta destinação dos resíduos, a instituição de medidas que visem desenvolver tecnologias limpas a partir dos resíduos sólidos. Isso pode ser observado por meio de seu artigo 3º, VII, quando menciona os tipos de destinação mais adequados:

“destinação final ambientalmente adequada: destinação de resíduos que inclui a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações admitidas pelos órgãos competentes do Sisnama, do SNVS e do Suasa, entre elas a disposição final, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos

ambientais adversos.”
(BRASIL, 2010: Lei Nº 12.305, Art. 3º)

A Tabela 4 apresenta os tipos de resíduos sólidos gerados a partir da atividade de celulose e papel, estudo realizado no setor em 2015, e aponta que dos resíduos industriais 9,10 milhões de toneladas, aproximadamente 66% da atividade industrial, são utilizados para fins energéticos enquanto os resíduos provindos da atividade florestal são empregados na correção do solo das áreas de plantio.

Tabela 4. Resíduos produzidos no setor de celulose e papel em 2015

Atividade	Resíduo	Milhões (t)	Destinação final
Florestal	Cascas, galhos e folhas	32,90	Mantidos no campo, como proteção e adubo para o solo
	Óleos, graxas e embalagens de agroquímicos	0,10	Encaminhados até a sua destinação final atendendo critérios legais
Industrial	Cavacos*, serragem e licor negro	9,10	Destinação à geração de energia, por meio de caldeiras
	Cavacos**, serragem, aparas de papel, lama de cal e cinza de caldeiras	4,20	Reutilizados como matéria-prima
	Compostos químicos e outros	0,50	Encaminhados pra aterros industriais atendendo critérios legais

*cavacos que não foram totalmente impregnados durante o processo de deslignificação

** cavacos que não passaram no processo de qualidade em termos de dimensões

Fonte: Adaptado de IBÁ, 2016

Convém ressaltar que embora haja um grande reaproveitamento dos resíduos industriais, destes o licor negro (lixívia) é o principal resíduo utilizado enquanto fonte energética pela indústria de celulose e papel. Isso se confirma por meio dos dados expostos na Tabela 5 que apresentam não apenas o seu crescimento ao longo dos anos, em termos de geração de resíduo (mais de 70% gerado a mais entre 2005 e 2014), mas de um resíduo complementamente absorvido pela indústria em termos energéticos.

Tabela 5. Uso da lixívia na indústria de celulose e papel ao longo dos anos (em 10³t)

Fluxo	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Produção	14.849	16.029	17.090	18.141	19.639	21.136	21.625	21.443	22.681	25.818
Consumo total	14.849	16.029	17.090	18.141	19.639	21.136	21.625	21.443	22.681	25.818
Transformação ¹	3.179	3.464	3.671	3.900	4.501	4.685	5.138	5.238	5.276	6.848
Consumo final	11.671	12.565	13.419	14.241	15.138	16.451	16.487	16.205	17.404	18.970
Consumo final energético	11.671	12.565	13.419	14.241	15.138	16.451	16.487	16.205	17.404	18.970
Industrial	11.671	12.565	13.419	14.241	15.138	16.451	16.487	16.205	17.404	18.970
Papel e Celulose	11.671	12.565	13.419	14.241	15.138	16.451	16.487	16.205	17.404	18.970

¹geração de energia elétrica

Fonte: EPE, 2015

O licor negro nada mais é que um fluido, viscoso, negro, com aproximadamente 37% de água e 63% de sólidos totais em sua concentração, sendo estes últimos de natureza orgânica e inorgânica. Para ser empregado na geração de energia elétrica é direcionado às caldeiras de recuperação onde é queimado, com isso é produzido vapor e o mesmo é empregado na geração de energia. Nelas, é possível não apenas produzir vapor para atender a unidade fabril como ainda reciclar, quase em sua totalidade, os insumos químicos utilizados no cozimento da madeira (PERA, 1990; SANTIAGO, 2013).

E por possuir alta concentração sólida, apresenta também elevado poder calorífico, considerando-se aqui matéria-prima proveniente da indústria de celulose e papel estudos apontam que o licor negro proveniente do eucalipto apresenta PCS em torno de 12,13 MJ.kg⁻¹ enquanto no pinus foi de 15,48 MJ.kg⁻¹. Quando comparados à lama proveniente da indústria de papel, que apresentou PCS de 9,39 MJ.kg⁻¹, percebe-se que o licor negro proveniente tanto do eucalipto quanto do pinus apresentaram resultados superiores em relação a este. No entanto, em relação às biomassas de eucalipto, *Acácia Magium* com casca e *Acácia Magium* sem casca, culturas muito utilizadas enquanto matéria-prima da indústria de celulose e papel, verificou-se, respectivamente, PCS de 25,28 MJ.kg⁻¹, 16,97 MJ.kg⁻¹, 16,96 MJ.kg⁻¹, resultados superiores ao licor negro e a lama proveniente da indústria de papel, sobretudo por estes serem biomassa residual (ASSUMPÇÃO *et al.* 1988; CAI *et al.*, 2016; MÁRQUEZ-MONTESINO *et al.*, 2015).

A Figura 10, abaixo representada, ilustra as fontes energéticas utilizadas hoje no setor florestal, exclusivamente, provindas de florestas plantadas e reafirma a importância do licor negro enquanto fonte energética (62,5%), além da biomassa florestal (17,3%) que ocupa a segunda posição dessa matriz energética, sobressaindo-se em relação a importantes

combustíveis fósseis, como o gás natural, o óleo combustível e o carvão mineral, que juntos perfazem um percentual de 19,4%.

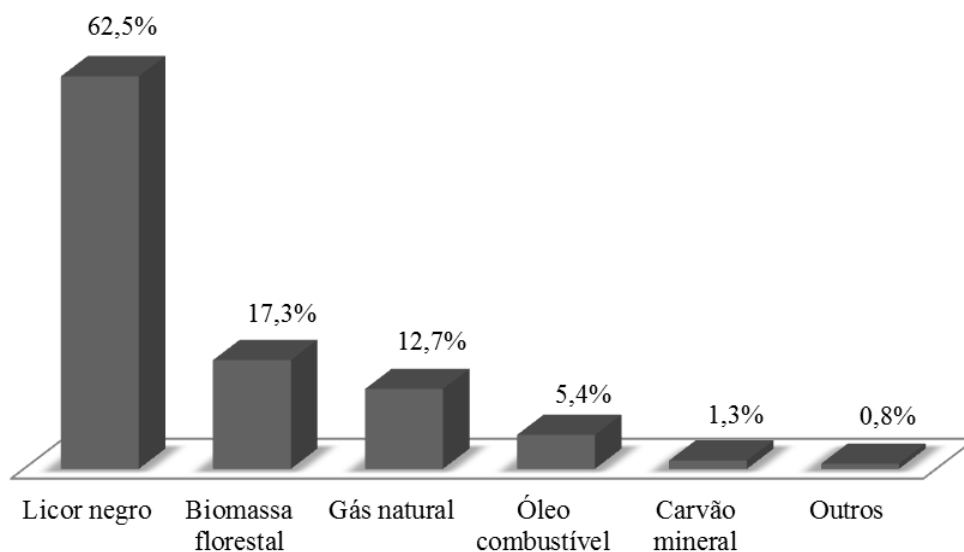


Figura 10. Fontes de energia utilizadas no setor florestal
Fonte: IBÁ, 2015

Tomando-se por base os dados da Tabela 4 quanto aos resíduos obtidos na atividade florestal, verifica-se que a indústria de celulose e papel dispõe de um grande volume de resíduos que poderiam ser também utilizados em sua matriz energética sobre a forma de biomassa, e não apenas enquanto correção para o solo, o que poderia aperfeiçoar o processo produtivo, em termos de eficiência energética, e gerar um subproduto quando este fosse superior à demanda existente.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Os resíduos sólidos selecionados para este estudo foram: FibraE (fibra do engrossador), FibraL (fibra da lagoa), RLDPM (resíduo de limpeza do decantador do pátio de madeira), CascaL (casca limpa) e CascaS (casca suja).

Os resíduos sólidos estudados neste trabalho foram cedidos por uma indústria de celulose e papel, localizada no estado de São Paulo.

A Figura 11 ilustra as amostras dos resíduos utilizados neste trabalho após processos de uniformização do diâmetro das mesmas:

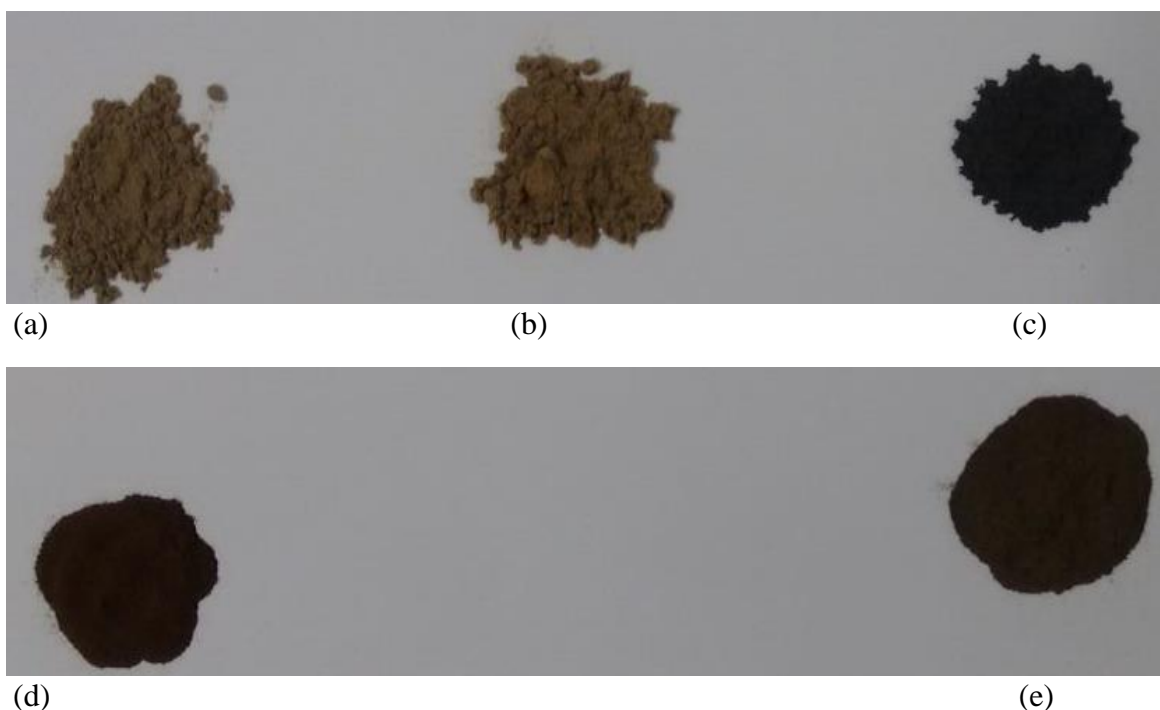


Figura 11: Resíduos: (a) FibraE, (b) FibraL, (c) RLDPM, (d) CascaL e (e) CascaS

Inicialmente, cada resíduo foi seco em estufa (modelo MA 035, Marconi) a 100 ± 5 °C durante 24 horas, e posteriormente triturado no moinho de facas (modelo SL-31, Solab) do Laboratório de Carvão Ativado (LCA) do Centro de Tecnologia da UFPB. Por fim, foi realizado o peneiramento em malha de 100 mesh ($< 0,149$ mm), visando a uniformização no diâmetro das amostras a ser caracterizadas nas diversas análises .

As técnicas de caracterização dos resíduos utilizadas foram: análise imediata, análise termogravimétrica (TGA), fluorescência de raios X (FRX) das respectivas cinzas e

microscopia eletrônica de varredura (MEV), esta última tanto das amostras quanto de suas cinzas.

3.1 Análise imediata

A análise imediata foi realizada no LabMaQ (Laboratório de Materiais e Química Ambiental) do CEAR (Centro de Energias Alternativas e Renováveis) da UFPB, de acordo com as normas ASTM E1755:2007 e ASTM E872, em duplicata, visando determinar os teores de umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas.

O teor de umidade (%U) foi determinado utilizando-se uma balança de umidade (Moisture Analyzer, MF-50).

Tanto o teor de cinzas (%Z) quanto o teor de material volátil (%MV) foram determinados em forno mufla (Zezimaq, 2000 F).

O teor de carbono fixo da amostra foi obtido por diferença, a partir da equação (base seca) (2):

$$\% \text{ CF} = 100 - (\% \text{ MV} + \% \text{ Z}) \quad (2)$$

Onde:

%CF: percentual em massa de carbono fixo;

%MV: percentual em massa de material volátil;

%Z: percentual em massa de cinzas.

3.2 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Carvão Ativado (LCA) do Centro de Tecnologia da UFPB utilizando o equipamento Shimadzu, TGA-50.

A massa das amostras foi de aproximadamente 10 mg e o programa de temperatura controlado foi desde a temperatura ambiente até 900 °C e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. A análise termogravimétrica foi feita em duas atmosferas diferentes: inerte de N₂ (pureza mínima 99,997%) e oxidante com Ar sintético, ambas com fluxo de 50,0 mL.min⁻¹.

3.3 Poder calorífico

O poder calorífico dos resíduos sólidos foi calculado a partir da equação (3) de Nhuchhen e Salam (2012), com base nos dados obtidos na análise imediata:

$$PCS = 19,2880 - 0,2135 (MV/CF) + 0,0234 (CF/Z) - 1,9584 (Z/MV) \quad (3)$$

Sendo:

PCS: poder calorífico superior em MJ.kg⁻¹;

Z: teor de cinzas (%);

FC: teor de carbono fixo (%);

MV: teor de material volátil (%).

3.4 Fluorescência de Raios X

A análise de fluorescência de raios X (FRX) da cinzas dos resíduos sólidos foi realizada no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), do Centro de Tecnologia da UFPB, por meio de um difrator de raios X Shimadzu (modelo XRF-1800).

Inicialmente as amostras foram compactadas no formato de pastilhas rígidas em uma prensa hidráulica Shimadzu, nesse processo prévio foi utilizado o ácido bórico (H₃BrO₃) como aglomerante. Posteriormente, as pastilhas foram secas na estufa por um período de 24 horas, e, em seguida, analisadas no difrator de raios X pelo método de elementos, com diâmetro de abertura da máscara de 10 mm.

3.5 Fusibilidade das cinzas

A fusibilidade das cinzas foi verificada a partir da correlação estabelecida por Pronobis (2005) (Equação 4):

$$B/A_{(+P)} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + P_2O_5}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad (4)$$

Nela foram empregados os percentuais de cada óxido contido nas biomassas, a partir dos resultados obtidos na análise do FRX, e por meio da razão base/ácido foi possível verificar a influência destas cinzas sobre os equipamentos quando empregadas em processos de conversão térmica, já que cada material varia conforme a sua composição química.

É importante observar quanto à razão base/ácido que resultados acima de 0,75 configuram risco eminente de incrustações nos equipamentos, quando as biomassas forem ricas em compostos de Na_2O e K_2O , já que estes se volatizam em temperaturas inferiores a $750\text{ }^\circ\text{C}$ (PRNOBIS, 2005; RIZVI, 2015).

3.6 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), localizado no Centro de Tecnologia da UFPB.

Para a análise, as amostras foram inicialmente dispostas sobre fitas de carbono e posteriormente, foram metalizadas (com ouro) pelo método de *Sputtering*, no equipamento Emitech (modelo K 550X). Concluída a metalização, a amostra foi analisada em um microscópio Zeis (modelo LEO 1430).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização físico-química

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos na análise imediata, poder calorífico superior (PCS) calculado, fusibilidade ($R_{B/A}$) e FRX das cinzas dos resíduos estudados.

Tabela 6: Análise imediata, poder calorífico, FRX e fusibilidade das cinzas dos resíduos.

	FibraE	FibraL	CascaL	CascaS	RLDPM
Anál. Imediata (% m/m)					
U	8,35	7,85	6,42	5,35	6,97
CF*	2,56	3,70	9,41	20,88	21,72
MV*	80,14	80,25	34,90	8,45	40,21
Z*	17,30	16,05	55,69	70,67	38,06
PCS (MJ.kg⁻¹)**	12,19	14,27	15,38	2,83	17,05
FRX (% m/m)					
Al ₂ O ₃	36,24	40,25	47,06	37,15	40,07
SiO ₂	24,04	29,01	33,04	48,04	40,75
CaO	21,30	15,63	0,41	2,29	3,20
Fe ₂ O ₃	7,96	9,13	14,95	6,23	8,67
SO ₃	2,60	0,91	0,22	0,14	0,52
TiO ₂	2,00	1,67	2,62	1,29	1,46
P ₂ O ₅	1,42	0,63	0,59	0,45	1,65
K ₂ O	1,22	1,08	0,67	3,09	2,31
MgO	1,19	0,85	0,19	0,97	0,64
Na ₂ O	0,80	0,43	-	-	-
ZnO	0,37	0,17	-	-	0,05
Cr ₂ O ₃	0,35	0,04	0,06	-	0,32
CuO	0,17	-	-	-	-
MnO	0,17	0,07	0,06	0,14	0,20
SrO	0,06	0,09	-	-	0,04
ZrO ₂	0,06	0,01	0,13	0,17	0,09
NiO	0,05	0,03	-	-	-
Rb ₂ O	-	-	-	0,04	0,03
Fusib. R_{B/A}***	0,52	0,38	0,20	0,15	0,18

* base seca

** cálculo a partir da equação (2) de Nhuchhen e Salam (2012).

*** cálculo a partir da equação (3) de Pronobis (2005).

Conforme a Tabela 6, os menores teores de umidade ocorreram nas amostras CascaL e CascaS, apresentando, respectivamente, percentuais de 6,42% e 5,35%, ressaltando-se que para a indústria de celulose e papel as cascas têm baixo valor comercial por formarem imperfeições na coloração do papel, então acabam não sendo utilizadas enquanto matéria-prima no processo produtivo. O maior teor de umidade foi o da amostra FibraE, com 5,35%, resíduo de massa fibrosa retida na malha filtrante do equipamento engrossador e que não conseguiu ser suspenso ao misturador (ALMEIDA *et al.* 2014; FOELKEL, 2006).

As amostras FibraL e FibraE apresentaram, respectivamente, teor de material volátil de 80,25% e 80,14%, percentuais comuns de serem encontrados nas biomassas. Quanto mais elevado o teor de material volátil maior a facilidade de a biomassa queimar rapidamente. Isso se deve ao fato dos voláteis interferirem diretamente sobre a ignição, uma vez que elevados teores de material volátil conferem maior reatividade ao processo (LEWANDOWSKI, 1997; VIEIRA, 2012). Nas amostras CascaL, CascaS e RLDPM, os teores de material volátil foram, respectivamente, de 34,90%, 8,45% e 40,21%, percentuais bem inferiores em relação as fibras.

No caso do resíduo CascaS, por exemplo, a amostra tem apenas 8,45% de material volátil enquanto apresenta 20,88% de carbono fixo e 70,67% de cinzas. Nota-se que é o segundo maior percentual de carbono fixo presente nesse estudo, mas por apresentar um percentual muito elevado de cinzas e isso ser prejudicial aos equipamentos de uma caldeira industrial, por exemplo, não seria o melhor resíduo a ser reaproveitado com fins energéticos. O RLDPM, no entanto, embora apresente percentual de cinzas de 38,06%, apresenta uma porção elevada de material volátil, 61,93%. A proporção destes componentes implica diretamente no processo de queima do combustível, já que o material, uma vez submetido ao calor, queima rapidamente se dispersando na forma gasosa, enquanto o carbono fixo apresenta sua queima de forma mais lenta, apresentada na fase sólida (BARROS, 2012; VALE *et al.*, 2000).

Na madeira, por exemplo, o percentual de até 15% é aceitável para as cinzas, uma vez que quanto menor o seu percentual provavelmente melhor será a biomassa para fins de biocombustíveis, além de que haverá menor probabilidade de prejuízo a caldeiras e fornalhas. No entanto, como cada resíduo apresenta peculiaridades distintas na sua composição é possível, mesmo em face de um maior teor de cinzas, que se encontre ali um material capaz de oferecer boas condições para ser utilizado em processos térmicos. Outro

ponto importante a ser observado quanto a decomposição dos materiais, é que os produtos voláteis referem-se à celulose e hemicelulose enquanto a lignina se apresenta quase que em sua totalidade na forma sólida (carbono fixo) (DI BLASI, 1993; VALE *et al.*, 2000).

A Tabela 7 apresenta a análise imediata e de poder calorífico superior (PCS) de algumas biomassas e tem por finalidade a comparação com a Tabela 6, que expõe os resultados encontrados neste trabalho.

Tabela 7: Análise imediata e poder calorífico de trabalhos diversos

Análise Imediata (%)	REUC₁	LAIP₁	RSORGO₂	PELLET₂	ACASC₃	ACACC₃	BCANA₄	RSOJA₄
CF _{base seca}	15,04	13,27	21,00	16,70	11,30	0,78	0,47	6,81
MV _{base seca}	84,51	33,62	62,00	82,00	88,30	82,43	98,59	89,90
Z _{base seca}	0,45	53,11	17,00	1,30	0,40	16,80	0,94	3,29
PCS (MJ.kg ⁻¹)	25,28	9,39	11,87	18,21	16,96	16,97	15,54	16,47

¹ Cai *et al.* (2016). REUC: resíduos de eucalipto; LAIP: lama da indústria de papel.

² Garcia *et al.* (2015). SORGO: Sorgo; PELLET: pellets de madeira

³ Márquez-Montesino *et al.* (2015). ACASC: Acácia Magium sem casca; ACACC: Acácia Magium com casca.

⁴ Vieira (2012). BCANA: bagaço da cana-de-açúcar; RSOJA: resíduos da soja.

Baseado na Tabela 7 verifica-se que praticamente todas as biomassas apresentam alto teor de material volátil em sua composição, sobretudo a BCANA com 98,59% no seu total, e um baixo teor de cinzas (apenas 0,94%), o que acelera a ignição. No entanto, como observado, embora apresente o maior percentual de voláteis não representa o melhor PCS, sendo nesse caso representado pela biomassa REUC, composta por resíduos de eucalipto.

Sendo o eucalipto a matéria-prima da celulose, podemos verificar nas biomassas deste trabalho que as fibras apresentam elevado percentual de material volátil em sua composição, 80,14% e 80,25%, respectivamente, nas amostras FibraE e FibraL. O baixo percentual de carbono fixo nesses resíduos deve-se, sobretudo, ao processo de despulpamento da fibra, uma vez que a indústria de celulose e papel é referência mundial na produção de fibras longas, o que exige a quebra das cadeias de lignina na sua produção para que resulte num fibra longa e homogênea (KLOCK *et al.*, 2013; MAEDA *et al.*, 2010); além disso, os processos de lavagem, ricos em compostos químicos contribuem para esses baixos percentuais. Ambas as fibras apresentaram teor de cinza mais elevado que a BCANA (0,94%) e a REUC (0,45%), sendo, respectivamente, 17,30% na FibraE e 16,05% na FibraL, sobretudo por sua composição química rica em SiO₂, mesmo assim

apresentaram PCS similar a BCANA (15,54 MJ.kg⁻¹), sobretudo a FibrL com PCS de 14,27 MJ.kg⁻¹.

As biomassas RSORGO e RSOJA, provenientes de resíduos agroindustriais, representam importantes culturas energéticas usadas no país. Como é possível verificar, a RSOJA apresenta o segundo maior de voláteis dentre todas as biomassas da Tabela 7, 89,90%, ao tempo em que a RSORGO apresenta o maior percentual de carbono fixo, 21,00%.

Conforme a Tabela 6, representando as biomassas estudadas, a CascaS e o RLDPM apresentaram os maiores teores de carbono fixo, respectivamente, 20,88% e 21,72%. Na madeira esse percentual é encontrado entre 14 e 25%, o que significa que a queima é mais lenta e necessita de tempo de residência maior, pois ocorre dentro da partícula; ao tempo em que nos voláteis a queima ocorre fora da partícula, na sua forma gasosa (GARCIA, 2010). Uma vez que a biomassa CascaS apresenta o maior teor de cinzas em sua composição, ainda que o teor de carbono fixo seja elevado, seu PCS é baixo representando apenas 2,83 MJ.kg⁻¹, o RDLPM, por sua vez, das amostras estudadas nesse trabalho apresenta o PCS mais elevado, com 17,05 MJ.kg⁻¹, superando as biomassas RSORGO e RSOJA; ressalta-se aqui que a biomassa LAIP, proveniente de lamas residuais da indústria de papel, também apresentou baixo valor de PCS, 9,39 MJ.kg⁻¹, sobretudo pelo seu alto percentual de cinzas.

Quanto menor o percentual de cinzas melhor será a biomassa, sobretudo para fins de biocombustíveis. Na madeira, por exemplo, esse percentual é considerado aceitável até 15%, mas como cada material apresenta peculiaridades distintas na sua composição, é possível, mesmo em face de um maior teor de cinzas, para uma dada amostra, que se encontre ali um material capaz de oferecer boas condições para ser utilizado em processos térmicos (VALE *et al.*, 2000).

Ainda sobre as cascas estudadas neste trabalho, conforme a Tabela 6, verifica-se que a CascaL apresenta o segundo maior PCS (15,38 MJ.kg⁻¹) dentre as biomassas, ficando atrás apenas da RLDPM, com 17,05 MJ.kg⁻¹. Quanto ao baixo PCS da CascaS (2,83 MJ.kg⁻¹), deve-se ao fato da mesma conter o maior percentual de cinzas, inclusive dentre todas as amostras, além de apresentar baixo teor de material volátil.

A Tabela 7 ilustra ainda três biomassas: PELLET, ACASC e ACACC. Se comparada a elas pode-se observar que a CascaL apresenta o maior teor de cinzas e isso implica diretamente sobre a sua composição, já que quanto mais elevado esse teor menores

serão os percentuais de carbono fixo e material volátil (BRIDGWATER, 2012). No entanto, como é verificado na Tabela 6, mesmo em face ao alto teor de cinzas a biomassa CascaL apresenta alto PCS ($15,38 \text{ MJ.kg}^{-1}$) similar às biomassas ACASC ($16,96 \text{ MJ.kg}^{-1}$) e ACACC ($16,97 \text{ MJ.kg}^{-1}$).

Quanto a composição química das cinzas é possível observar nas biomassas FibraE e FibraL abundância respectiva dos compostos Al_2O_3 , SiO_2 e CaO . Nas amostras CascaS e RLDPM, a sílica é o composto mais abundante. No caso da biomassa CascaL, a predominância também se deve ao Al_2O_3 , seguida do Fe_2O_3 e do SiO_2 , e que embora o percentual de sílica seja inferior às biomassas CascaS e RLDPM, é o terceiro mais elevado em relação às demais amostras.

Os resultados encontrados na fusibilidade das cinzas demonstraram $R_{B/A}$ abaixo de 0,75, sobretudo nas biomassas CascaL, CascaS e RLDPM, que, respectivamente, apresentaram valores de 0,20, 0,15 e 0,18, demonstrando ser satisfatórios em processos de conversão térmica, uma vez que quanto menor for a razão base/ácido menor será a probabilidade de fusão das cinzas quando essas temperaturas excederem os $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ (NOGUEIRA e RENDEIRO; 2008; RIZVI, 2015).

Outro ponto a se destacar quanto aos óxidos citados na Tabela 6 diz respeito aos compostos de Na_2O e K_2O , que se fundem em temperaturas próximas a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ no processo de combustão, diferente da maioria dos demais óxidos que se volatilizam a temperaturas mais elevadas, o que poderia causar aglutinação de suas cinzas na superfície dos equipamentos e propiciar corrosão e redução na taxa de transferência de calor dessas superfícies (FROMENT *et al.*, 2013; PRONOBIS, 2005). Conforme pode ser visto, o maior percentual de K_2O foi encontrado na biomassa CascaS, inclusive a amostra que contém maior percentual de cinzas; quanto ao composto Na_2O , o mesmo foi encontrado apenas nas amostras de fibra.

Por fim, levando-se em consideração que todas as biomassas apresentam em sua composição proporções variáveis dos elementos Ca, Si, K, Mg, Al, Fe, S e P considera-se que se enquadram na categoria de baixa acidez, que contempla as variedades de biomassas lenhosas, a exemplo do eucalipto (VASSILEV *et al.*, 2013).

4.1.1 Análise termogravimétrica

A Figura 12a ilustra o processo de pirólise em atmosfera inerte enquanto a Figura 12b ilustra o processo de combustão em atmosfera oxidante, ambas da amostra FibraE.

O perfil da curva TGA, representado pela linha preta, evidencia a perda de massa da amostra ao longo do aumento da temperatura dado por meio de atmosfera controlada. A curva DTG, representada pelos picos de temperatura, evidencia as perdas de massa ao longo de todo o experimento e é ilustrada na cor cinza.

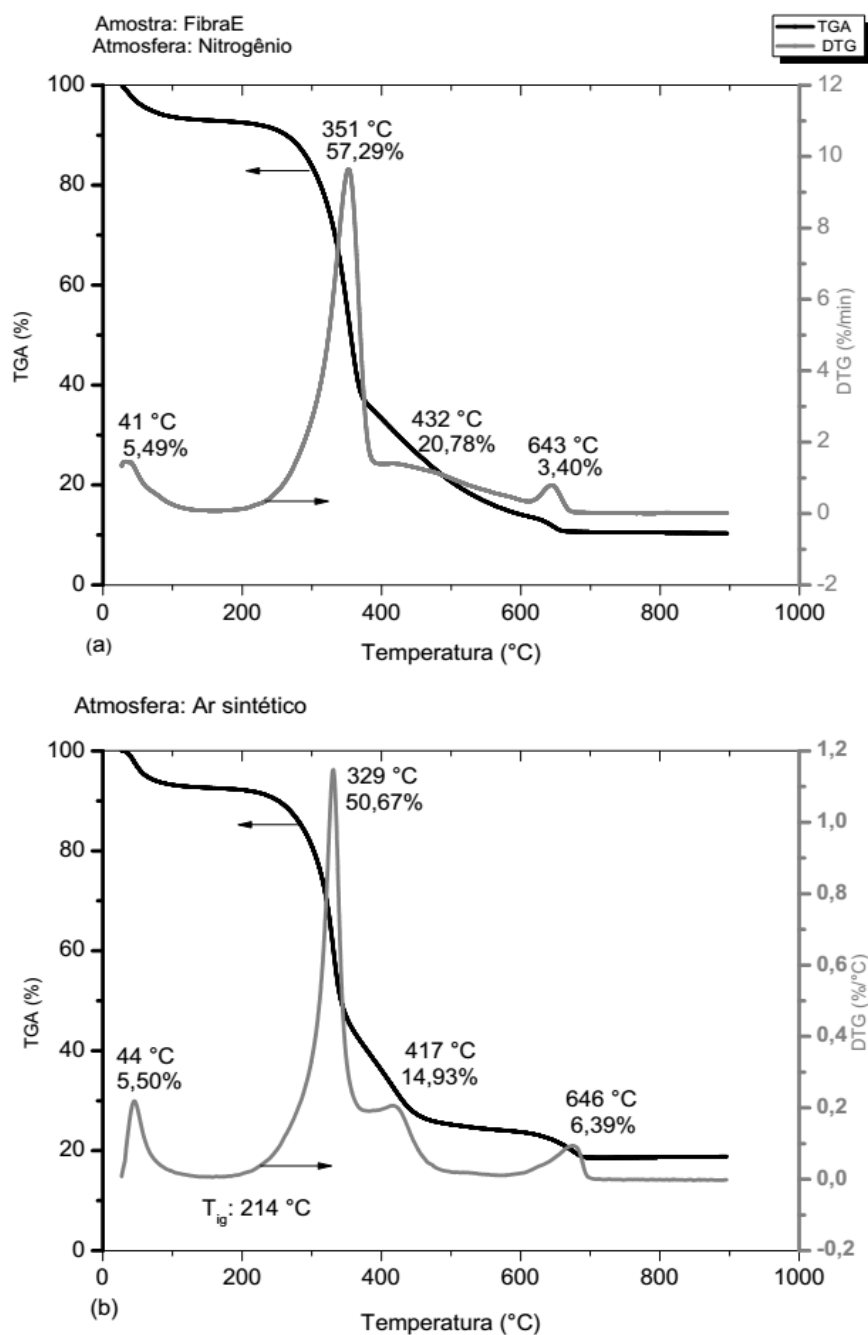


Figura 12: TGA e DTG da FibraE em atmosferas de: (a) N_2 e (b) Ar sintético.

A Tabela 8 apresenta a perda de massa ocasionada na amostra FibraE por meio das atmosferas de N₂ e Ar sintético ao longo de intervalos de temperatura.

Tabela 8: Perda de massa da amostra FibraE em N₂ e Ar sintético

Amostra: FibraE Faixas de Temperatura (°C) *	Nitrogênio Perda de massa (%)	Ar sintético Perda de massa (%)
< 100	6,21	6,87
100 - 250	2,64	3,04
250 - 350	34,97	44,03
350 - 500	34,59	21,38
> 500	11,25	6,13
Resíduo	10,34	18,55

* faixas de temperatura propostas por Connor e Piskorts (1994)

Por meio da análise da amostra FibraE, Figura 12, verificou-se que na atmosfera de nitrogênio o primeiro pico de perda de massa ocorreu aos 41 °C enquanto na atmosfera de ar sintético o pico formou-se aos 44 °C, ambos provenientes do desprendimento de água existente na superfície do material. Com o aquecimento da amostra, a perda de umidade ocorre aproximadamente até os 150 °C quando foi possível verificar o percentual perdido total, seja livre na superfície ou residual, sendo de 6,88% na atmosfera de nitrogênio e de 7,36% na atmosfera de ar sintético (percentuais medidos no programa e em conformidade com a análise imediata, que apresentou 8,35% de umidade).

Os extrativos se decompõem em temperaturas abaixo de 200 °C com a perda da umidade do material. Com o início da liberação dos voláteis, por volta dos 214 °C (temperatura de ignição), inicia-se o processo de queima, e a decomposição da hemicelulose (xylose, glucose, galactose, manose) acaba sendo muito rápida, em faixa de temperatura compreendida entre 200 e 350 °C, sobretudo até os 315 °C quando se inicia a decomposição da celulose (DEMIRBAS, 2005; PENG *et al.*, 2011; PENG *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2007). O segundo pico teve seu máximo aos 351 °C na atmosfera de nitrogênio, com intervalo de temperatura entre 200 e 380 °C, apresentando perda de 57,29% da massa, ocorrendo nesse intervalo tanto a degradação de hemicelulose quanto de celulose. Na atmosfera oxidante, o pico foi formado aos 329 °C apresentando 50,67% de perda de massa na faixa de temperatura compreendida entre 200 e 350 °C.

Na atmosfera inerte de nitrogênio, por volta dos 432 °C é observado um ombro na curva DTG com perda de massa de 20,78%, indicando a presença de celulose no material, uma vez que a decomposição maciça dessa cadeia ocorre aproximadamente até os 400 °C

(McKendry, 2002a); na atmosfera oxidante, o pico foi formado aos 417 °C e apresentou 14,93% de perda de massa.

A decomposição dos materiais voláteis mais pesados se intensifica por volta dos 500 °C, sobretudo da lignina, que é degradada desde os 160 °C até aproximadamente os 900 °C. Na atmosfera inerte, o pico de perda de massa ocorre aos 643 °C com velocidade de perda de massa de 0,7958%/min e degradação de 3,40% na massa da amostra, se estabilizando ao final da análise; na atmosfera oxidante, o pico de perda de massa ocorre aos 646 °C apresentando perda de massa de 6,39%. Temperaturas elevadas indicam a decomposição de materiais mais pesados, sobretudo lignina (ÓRFÃO *et al.*, 1999; YANG *et al.*, 2007).

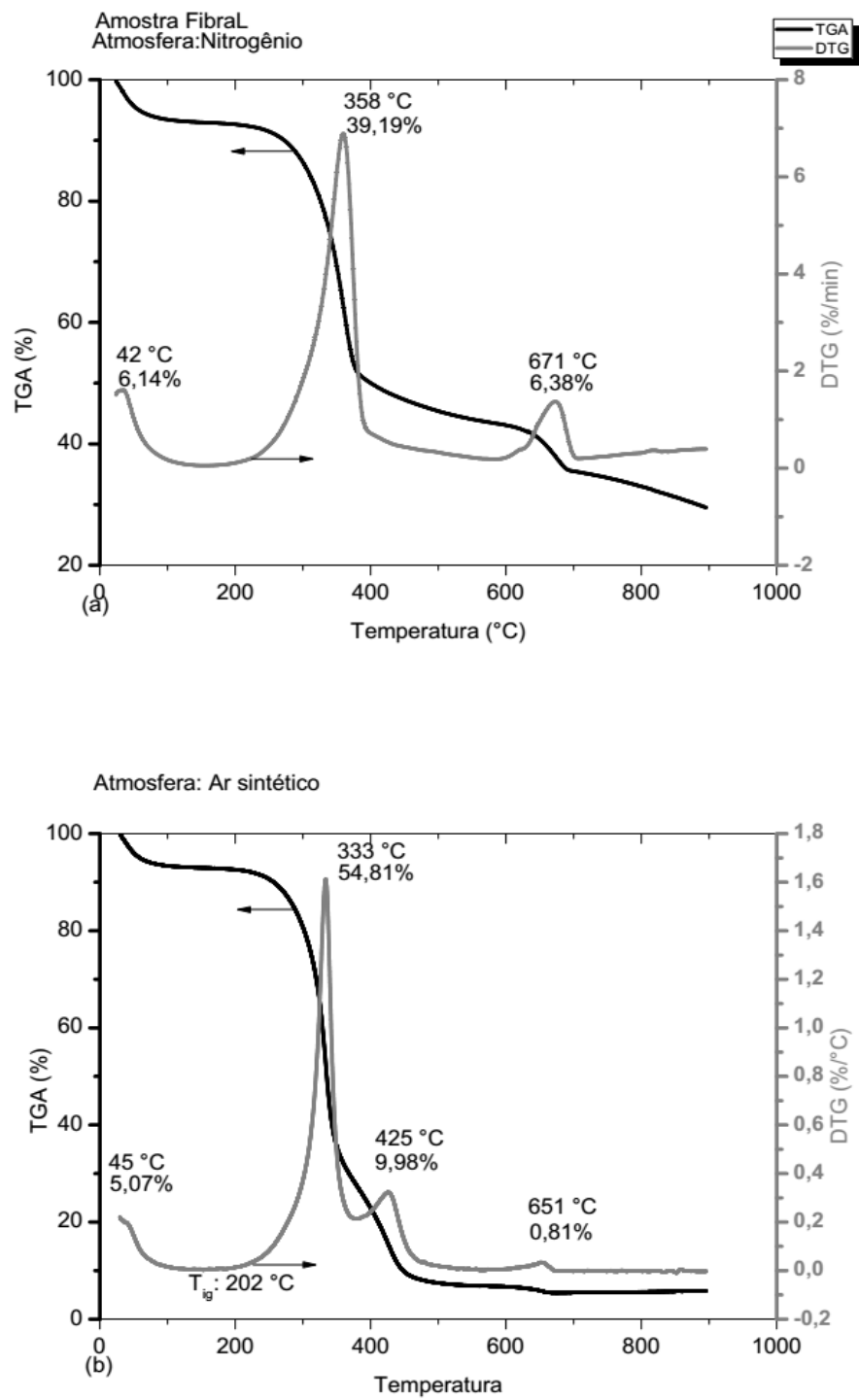


Figura 13: TGA e DTG da Fibril em atmosferas de: (a) N_2 e (b) Ar sintético.

A Tabela 9 apresenta a perda de massa gerada na amostra FibráL influenciada pelas atmosferas de N₂ e Ar sintético em intervalos de temperatura.

Tabela 9: Perda de massa da amostra FibráL em N₂ e Ar sintético

Amostra: FibráL Faixas de Temperatura (°C) *	Nitrogênio Perda de massa (%)	Ar sintético Perda de massa (%)
< 100	6,37	6,53
100 - 250	1,97	2,73
250 - 350	22,11	56,05
350 - 500	23,96	27,28
> 500	16,04	1,59
Resíduo	29,55	5,82

* faixas de temperatura propostas por Connor e Piskorts (1994)

A Figura 13 apresenta a degradação da massa na amostra FibráL. Verificou-se que o primeiro pico de perda de massa ocorreu aos 42 °C na atmosfera de nitrogênio enquanto na atmosfera de ar sintético o pico formou-se aos 45 °C; com o aquecimento da amostra e levando-se em consideração que a perda de umidade ocorre aproximadamente até os 150 °C houve uma perda de 6,91% na atmosfera de nitrogênio enquanto na atmosfera de ar sintético essa perda foi de 7,04% (percentuais medidos no programa e que validam a análise imediata, que apresentou percentual de 7,85% de umidade).

A temperatura de ignição foi verificada por volta dos 202 °C em atmosfera oxidante, quando o segundo pico começou a ser formado. Seu máximo ocorreu aos 333 °C com perda de massa de 54,81% dentro da faixa de temperatura entre 200 e 350 °C. Na atmosfera inerte, o segundo pico alcançou seu máximo aos 358 °C, com intervalo de temperatura entre 200 e 390 °C, e apresentou perda de massa de 39,19%. Ressalta-se quanto à análise em atmosfera inerte, que uma vez a hemicelulose sendo decomposta aproximadamente até os 350 °C e se estendendo o pico aqui até os 390 °C considera-se que parte da celulose tenha sido decomposta também nesse intervalo de temperatura.

Antecedendo a formação do terceiro pico, na atmosfera inerte há uma faixa de temperatura compreendida entre 390 e 600 °C, responsável por 8,61% da degradação da massa, principalmente de celulose. Verifica-se que embora o terceiro pico tenha apresentado máximo aos 671 °C não foi um fenômeno atípico, uma vez que desde os 390 °C essa degradação já vinha ocorrendo na forma de um ombro. E concluído esse ombro, que se estendeu até os 600 °C foi gerado o terceiro pico com máximo aos 671 °C, representando perda de 6,38% na massa, o que indica a decomposição dos voláteis mais

pesados (sobretudo lignina). Na atmosfera oxidante, o máximo ocorreu aos 425 °C com perda de massa de 9,98% e, ainda, a formação de um pequeno pico aos 651 °C, representando uma perda de mais 0,86% na massa. Ressalta-se que este último pico apresentou menor perda de massa em relação à atmosfera inerte, uma vez que praticamente toda a massa já havia sido degradada anteriormente.

Observa-se ainda que a amostra submetida à atmosfera oxidante foi totalmente degradada até os 680 °C quando alcançou estabilidade térmica, restando-lhe apenas cinzas, um percentual de 5,82% conforme Tabela 9; na atmosfera inerte, o resíduo final ao atingir os 900 °C foi de 29,55%.

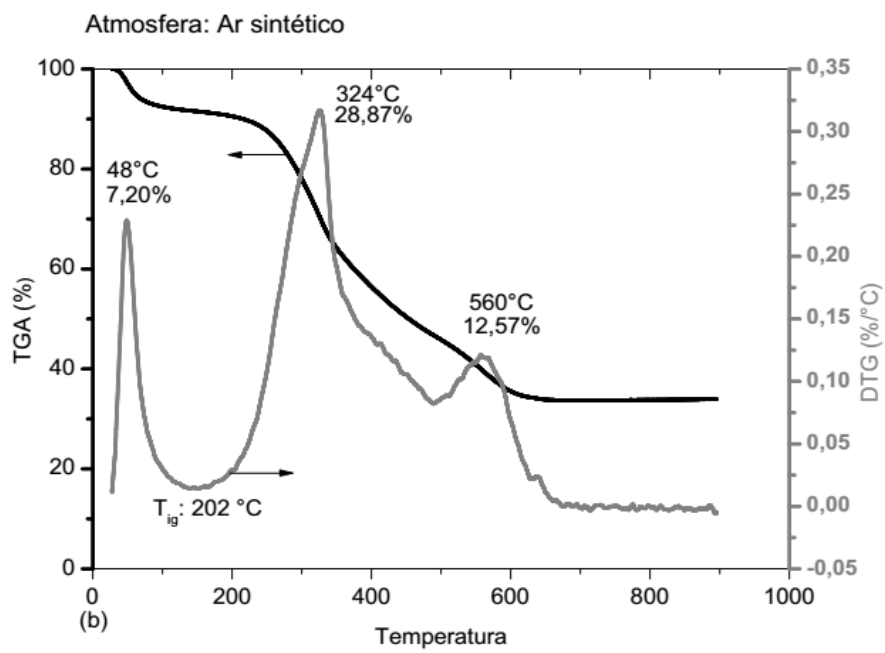
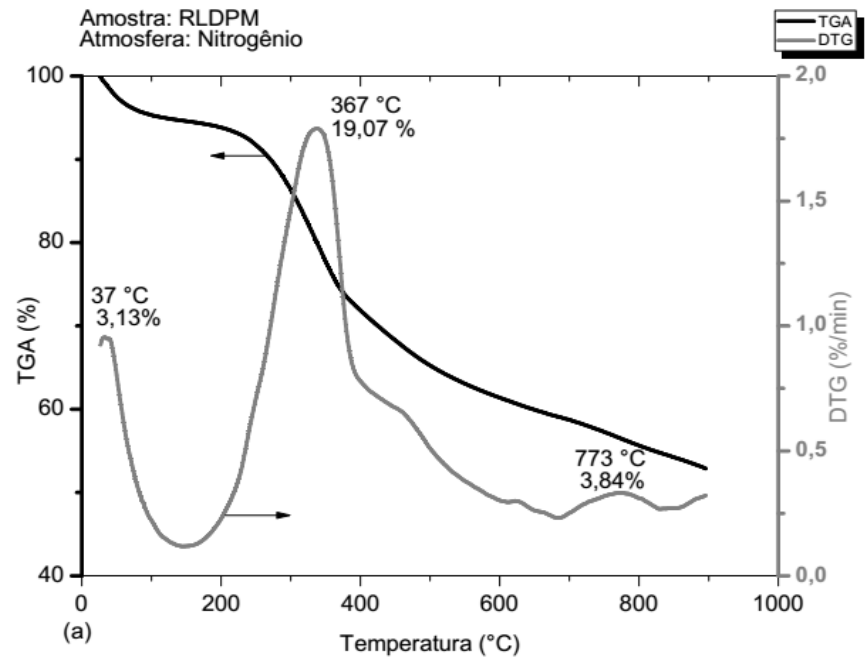


Figura 14: TGA e DTG da RLDPM em atmosferas de: (a) N_2 e (b) Ar sintético.

A Tabela 10 apresenta a perda de massa ocorrida na amostra RLDPM nas atmosferas de N₂ e Ar sintético ao longo de intervalos de temperatura.

Tabela 10: Perda de massa da amostra RLDPM em N₂ e Ar sintético

Amostra: RLDPM Faixas de Temperatura (°C) *	Nitrogênio Perda de massa (%)	Ar sintético Perda de massa (%)
< 100	4,62	7,60
100 - 250	3,53	4,73
250 - 350	14,00	23,60
350 - 500	12,41	18,21
> 500	12,52	11,90
Resíduo	52,92	33,96

* faixas de temperatura propostas por Connor e Piskorts (1994)

Verificou-se na biomassa RLDPM, Figura 14, que o primeiro pico ocorreu aos 37 °C na atmosfera de nitrogênio enquanto na atmosfera de ar sintético o pico se deu aos 48 °C, pico dominante no processo de perda de umidade. Como essa perda se dá aproximadamente até os 150 °C verificou-se ao final dessa temperatura perda de 5,40% na atmosfera de nitrogênio e de 8,47% na atmosfera de ar sintético, percentuais que condizem com o resultado encontrado na análise imediata (6,97% de umidade).

A temperatura de ignição foi verificada aos 178 °C quando o segundo pico começou a ser formado. A faixa de temperatura ficou compreendida entre 200 e 380 °C na atmosfera inerte tendo alcançado o máximo aos 367 °C, com perda de massa de 20,28%; na atmosfera oxidante, nesse mesmo intervalo de temperatura, o máximo foi alcançado aos 324 °C gerando perda de 32,85% na massa. Baseado na análise imediata, se comparado à atmosfera oxidante, verifica-se que praticamente todo o material volátil está compreendido no intervalo entre 200 e 380 °C, e que o restante se estende aproximadamente até os 470 °C, anterior ao último pico.

O terceiro pico compreendeu faixa de temperatura entre 680 e 830 °C com máximo de 773 °C e perda de massa de 3,84% na atmosfera inerte, e indica a decomposição dos voláteis mais pesados; na atmosfera oxidante, a faixa de temperatura ficou compreendida entre 470 e 625 °C, máximo em 560 °C e perda de massa de 12,55%. Levando-se em consideração que a amostra é rica em carbono fixo, percentual de 21,72% encontrado na análise imediata, considera-se que este terceiro pico, para ambas as atmosferas, seja predominantemente dele.

Ressalta-se que o carbono fixo não foi totalmente decomposto no terceiro pico em atmosfera inerte, apenas parte dele, sendo em sua grande maioria decomposto na faixa de

temperatura compreendida entre 470 e 680 °C, com perda de massa de 7,76%, conforme observado na Figura 14.

Observa-se que a amostra submetida à atmosfera oxidante tem sua massa totalmente degradada aproximadamente até os 650 °C, quando alcança a estabilidade térmica e só lhe restam cinzas, percentual de 33,96%, conforme Tabela 10. Na atmosfera inerte, a massa é decomposta até o final do experimento e gera um resíduo final de 52,92%. Na análise imediata, o percentual de cinzas foi de 38,06% e se apresenta condizente em relação às atmosferas inerte e oxidante, diferindo apenas no tipo de metodologia empregada.

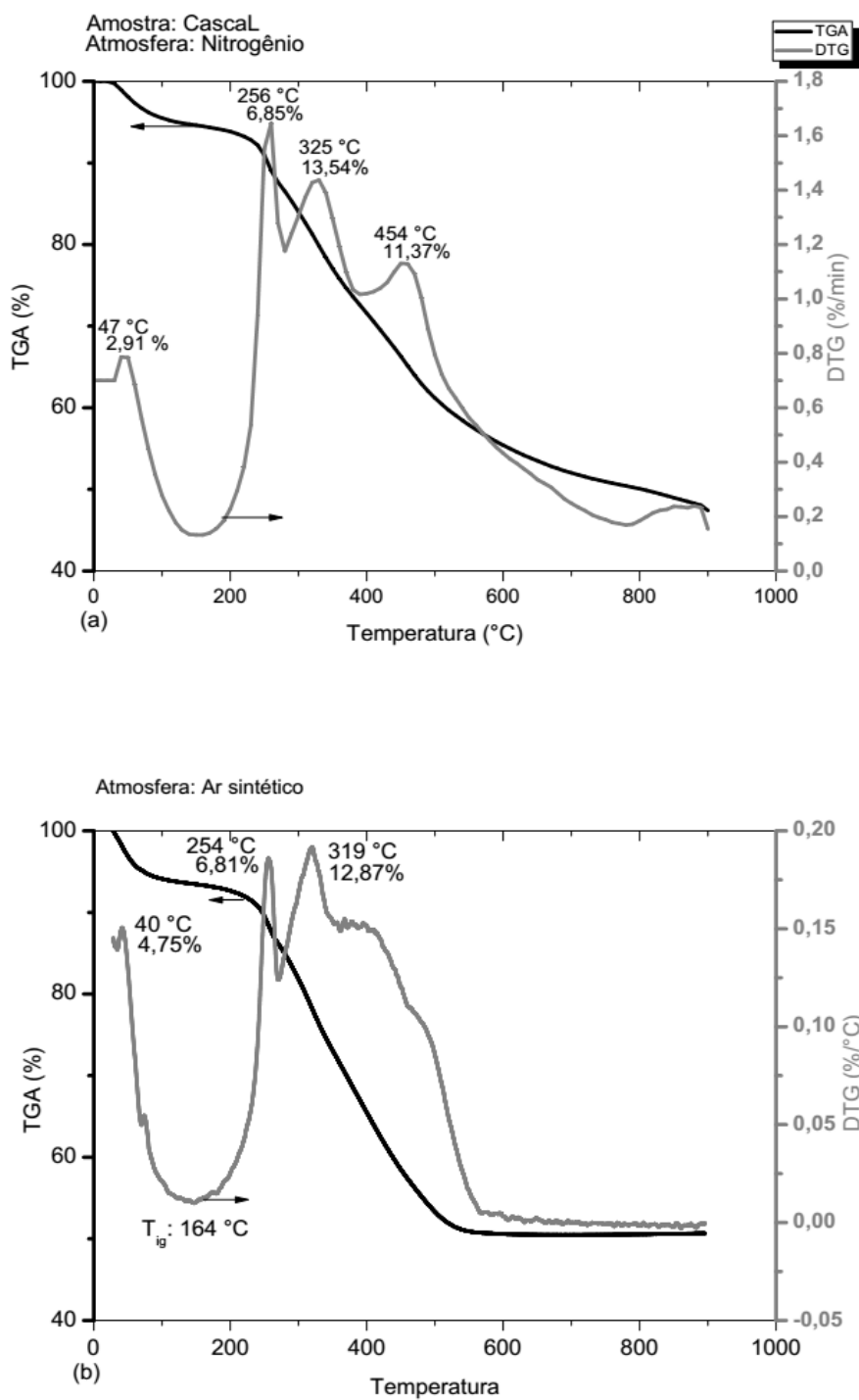


Figura 15: TGA e DTG da CascaL em atmosferas de: (a) N_2 e (b) Ar sintético.

A Tabela 11 apresenta a perda de massa ocorrida na amostra CascaL nas atmosferas de N₂ e Ar sintético ao longo de intervalos de temperatura.

Tabela 11: Perda de massa da amostra CascaL em N₂ e Ar sintético

Amostra: CascaL Faixas de Temperatura (°C) *	Nitrogênio Perda de massa (%)	Ar sintético Perda de massa (%)
< 100	4,47	5,84
100 - 250	4,55	4,38
250 - 350	13,94	16,47
350 - 500	15,81	19,72
> 500	13,96	2,92
Resíduo	47,27	50,67

* faixas de temperatura propostas por Connor e Piskorts (1994)

A Figura 15 ilustra o TGA e o DTG da amostra CascaL nas atmosferas de N₂ e Ar sintético. Conforme verificado, o primeiro pico ocorreu aos 47 °C na atmosfera de nitrogênio enquanto na atmosfera de ar sintético o pico formou-se aos 40 °C; como o processo de umidade se estende aproximadamente até os 150 °C verifica-se uma perda de 5,37% na atmosfera de nitrogênio e de 6,54% na atmosfera de ar sintético, percentuais muito próximos ao encontrado na análise imediata, ou seja, de 6,42%.

A temperatura de ignição foi verificada aos 164 °C em atmosfera oxidante, quando o segundo pico começou a ser formado e representa o início da liberação de material volátil. Nesta mesma atmosfera, verifica-se que o pico ficou compreendido entre 170 e 270 °C com máximo aos 254 °C e perda de massa de 6,81%; enquanto na atmosfera inerte, sobre mesmo intervalo de temperatura o pico alcançou seu máximo aos 256 °C, tendo perda de massa total de 6,50%.

Verifica-se que no intervalo de temperatura citado acima, entre 170 e 270 °C, em ambas as atmosferas não ocorre a liberação total do material volátil existente na amostra, sendo formado um novo pico muito próximo a esse e, ainda, que o material degradado nesse intervalo refere-se à hemicelulose (PENG *et al.*, 2011; PENG *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2007).

O terceiro pico gerado, na atmosfera inerte, apresenta-se no intervalo compreendido entre 270 e 370 °C, máximo aos 325 °C, com perda de massa de 13,92%; na atmosfera oxidante, o intervalo de temperatura foi de 270 a 350 °C, máximo de 319 °C, e perda de 12,87% na massa. Ressalta-se que, além da lignina, que é degradada ao longo de toda a faixa de temperatura, ocorre aqui prioritariamente a presença de celulose

(McKENDRY, 2002a).

Entre 370 e 500 °C ocorre um novo pico de perda de massa na amostra, em atmosfera inerte. Nessa faixa de temperatura, verifica-se a conclusão da degradação da celulose e mais ativamente a quebra das cadeias da lignina, tendo o máximo ocorrido aos 454 °C e a decomposição total da massa sido de 12,34%. Na atmosfera oxidante, no mesmo intervalo de temperatura, o máximo ocorreu aos 372 °C e a perda de massa foi de 19,55%, sendo degradado aqui praticamente todo o carbono fixo além da lignina.

Posterior aos picos, na faixa de temperatura compreendida entre 500 e 900 °C percebe-se ainda uma degradação de 13,94% na massa da amostra, e representa a degradação do carbono fixo e materiais voláteis mais pesados, sobretudo da lignina residual; enquanto na atmosfera oxidante essa perda foi de 2,92%, o que pode significar tanto a degradação do carbono fixo residual quanto dos materiais voláteis mais pesados.

Quanto ao resíduo final, ressalta-se que a CascaL é o material com o segundo maior percentual de cinzas conforme a análise imediata, apresentando teor de 55,69%. A partir da Tabela 11, verificou-se na atmosfera inerte esse resíduo foi de 47,27% enquanto na atmosfera oxidante esse resíduo foi de 50,67%. Ressalta-se que na atmosfera oxidante, a amostra apresentou estabilidade térmica desde aproximadamente os 570 °C onde sua massa já era nula, restando apenas cinzas.

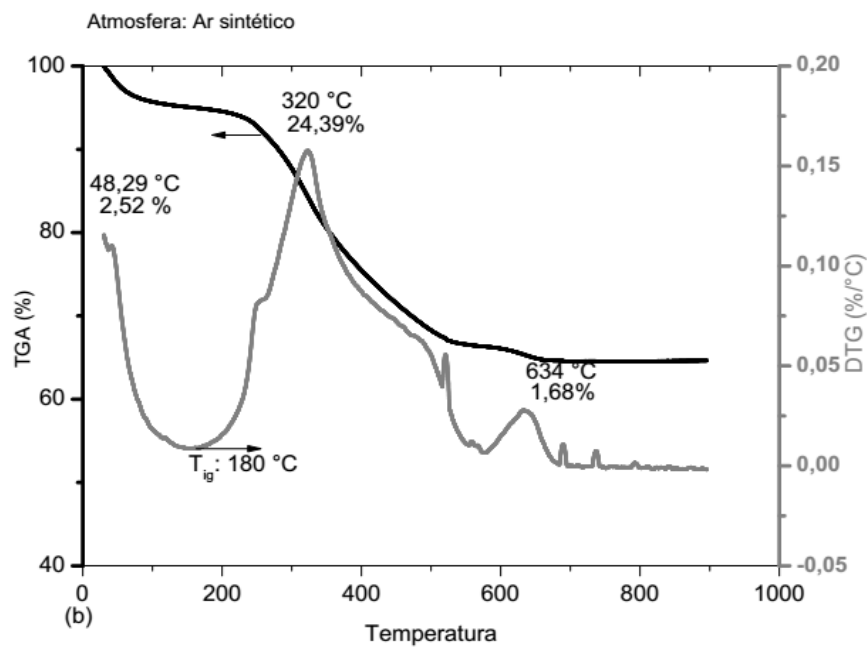
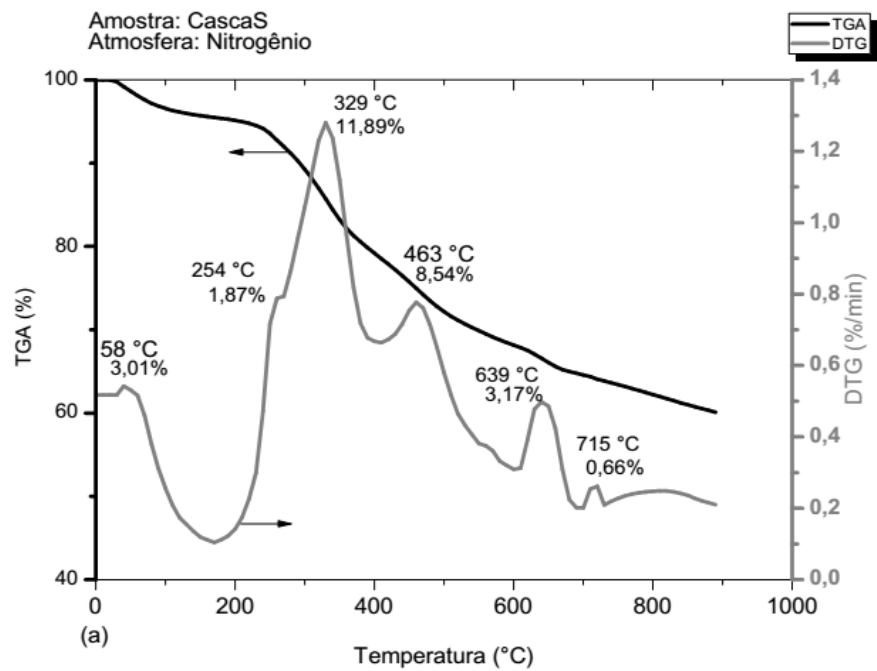


Figura 16: TGA e DTG da CascaS em atmosferas de: (a) N₂ e (b) Ar sintético.

A Tabela 12 apresenta a perda de massa ocorrida na amostra CascaS nas atmosferas de N₂ e Ar sintético ao longo de intervalos de temperatura.

Tabela 12: Perda de massa da amostra CascaS em N₂ e Ar sintético

Amostra: CascaS Faixas de Temperatura (°C) *	Nitrogênio Perda de massa (%)	Ar sintético Perda de massa (%)
< 100	3,40	4,24
100 - 250	2,99	2,99
250 - 350	10,37	12,23
350 - 500	11,02	12,20
> 500	12,24	3,69
Resíduo	59,98	64,65

* faixas de temperatura propostas por Connor e Piskorts (1994)

A Figura 16 evidencia a degradação da massa do resíduo CascaS nas atmosferas inerte e oxidante.

O primeiro pico ocorreu aos 58 °C na atmosfera inerte enquanto na atmosfera oxidante o pico ocorreu aos 48 °C, e significa que houve perda de umidade no material. Conforme foi se dando o aquecimento da amostra e levando-se em consideração que essa perda se estende aproximadamente até os 150 °C verificou-se, por meio de medição no programa, que a perda total de umidade representou 3,40% na atmosfera inerte e 4,24% na atmosfera oxidante, percentuais bastante próximos ao encontrado na análise imediata, que apresentou teor de umidade de 5,35%.

A temperatura de ignição foi atingida aos 180 °C em atmosfera oxidante, com a formação do segundo pico. Anterior a ele, em ambas as atmosferas estudadas há a formação de um pequeno ombro de hemicelulose, com faixa de temperatura compreendida entre 200 e 263 °C, episódio bastante comum nas biomassas (YANG *et al.*, 2007); nele, em atmosfera inerte a perda de massa foi de 1,87% enquanto na atmosfera oxidante foi de 2,93%.

O segundo pico foi gerado em seguida, a partir do aumento da taxa de velocidade de decomposição da massa. Em atmosfera inerte, ficou compreendido em faixa de temperatura entre 265 e 385 °C e ocasionou uma perda de massa de 11,89%; na atmosfera oxidante o pico iniciou aos 265 °C e se estendeu aproximadamente até os 500 °C, ocasionando perda de massa de 23,95%. Nota-se na atmosfera inerte, levando-se em consideração a faixa de temperatura compreendida que a decomposição da massa

representa, sobretudo, hemicelulose, uma vez que esta se decompõe aproximadamente até os 350 °C, não desconsiderando a decomposição da lignina que se inicia por volta dos 200 °C. Na atmosfera oxidante, no entanto, como a faixa de temperatura foi superior aos 500 °C significa que além da hemicelulose tem-se celulose e lignina, sobretudo celulose uma vez que esta se decompõe principalmente na faixa de temperatura compreendida entre 350 e 500 °C (ÓRFÃO *et al.*, 1999; YANG *et al.*, 2007).

Ainda sobre o segundo pico, se levarmos em consideração a análise imediata, verifica-se que a massa degradada na atmosfera inerte representa, sobretudo, os materiais voláteis mais leves enquanto a atmosfera oxidante degrada, além destes, boa parte do carbono fixo contido no material.

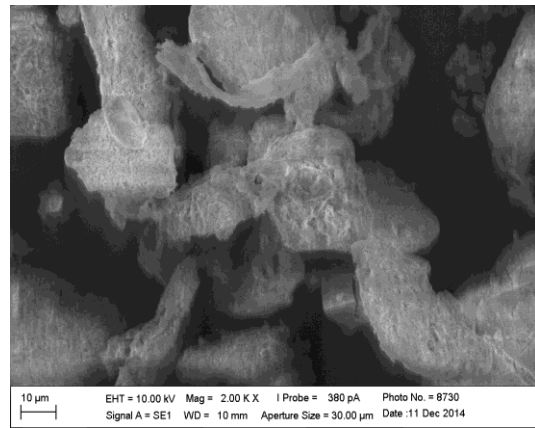
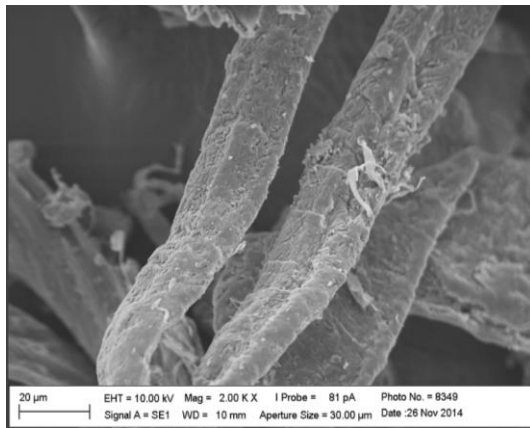
Posterior aos 500 °C observa-se ainda, em atmosfera inerte, a formação de dois picos, um com máximo aos 639 °C e outro com máximo aos 715 °C. Para tornar mais clara a análise, considerou-se a perda de massa na faixa de temperatura compreendida entre 500 e 650 °C, que além de conter o terceiro pico representa o término do segundo e início do quarto pico; nela obteve-se uma perda de 7,62% na massa, o que representa o término da degradação do carbono fixo. Considerando-se o mesmo critério, verifica-se no intervalo compreendido entre 650 e 900 °C a degradação da lignina residual, percentual de 4,58%.

Na atmosfera oxidante, anterior ao terceiro pico tem-se uma pequena faixa de temperatura (500 a 575 °C) que representa uma perda de massa de 1,96% ou simplesmente a degradação final do carbono fixo. Posterior a esse intervalo, tem-se o último pico de perda de massa, compreendido entre 575 e 682 °C, com perda de massa de 1,70% representando a degradação da lignina residual. Ressalta-se ainda que embora se observe inúmeros mini picos até os 900 °C, em massa, no programa, já é possível verificar que ali só há cinzas, o que faz crer que sejam apenas resquícios de resina, uma vez que a amostra se estabiliza termicamente por volta dos 682 °C.

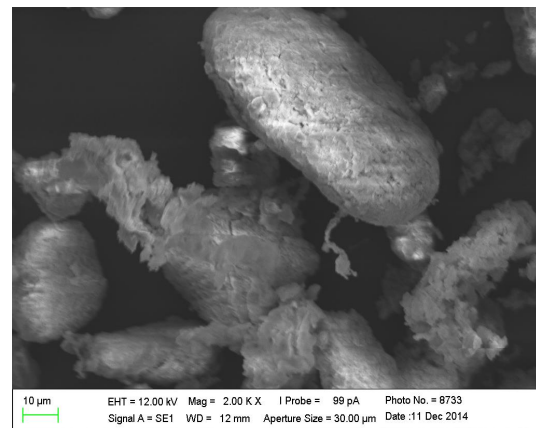
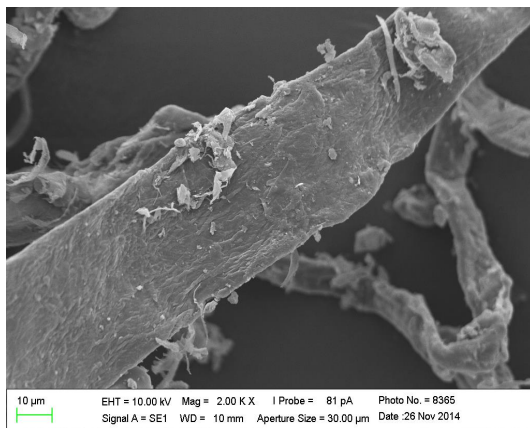
Quanto ao resíduo final, verificou-se, por meio da Tabela 12, que o percentual de cinzas encontrado na atmosfera inerte foi de 59,98% enquanto na atmosfera oxidante esse resíduo foi de 64,65%, percentuais que validam o teor encontrado na análise imediata, ou seja, 70,67%.

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

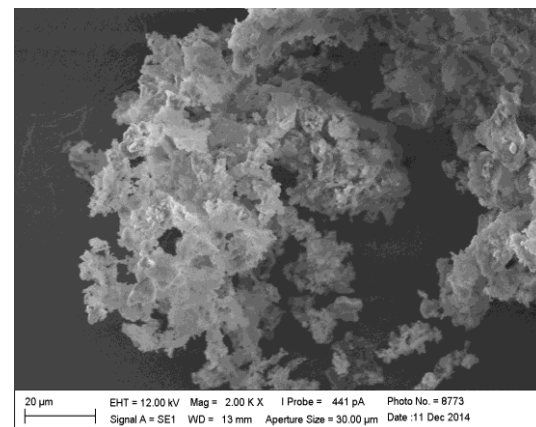
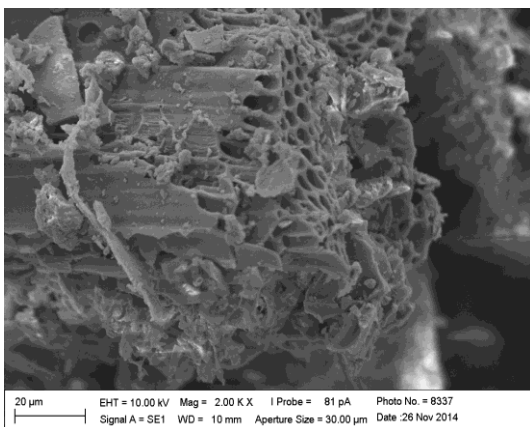
As Figuras de 17 (a e b) a 21 (a e b) ilustram a morfologia das biomassas aqui estudadas e suas respectivas cinzas.



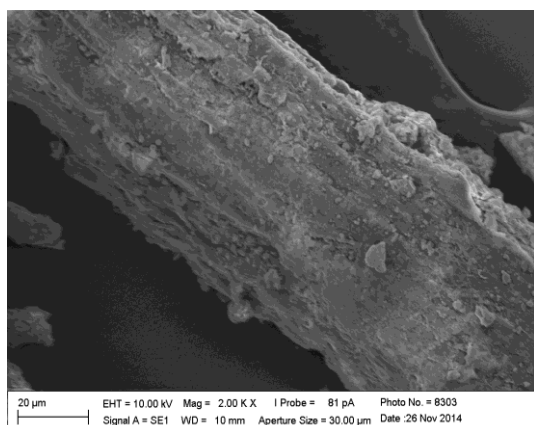
(a) (b)
Figura 17: MEV da biomassa FibraE: (a) amostra e (b) cinzas da amostra



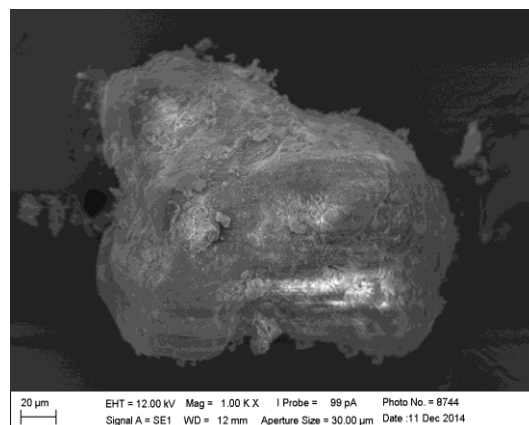
(a) (b)
Figura 18: MEV da biomassa FibraL: (a) amostra e (b) cinzas da amostra



(a) (b)
Figura 19: MEV da biomassa RLDPM: (a) amostra e (b) cinzas da amostra

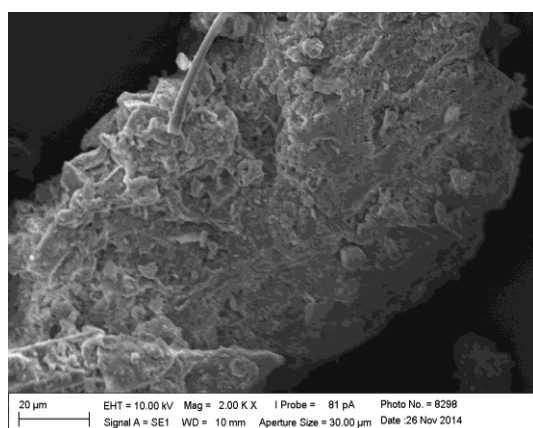


(a)

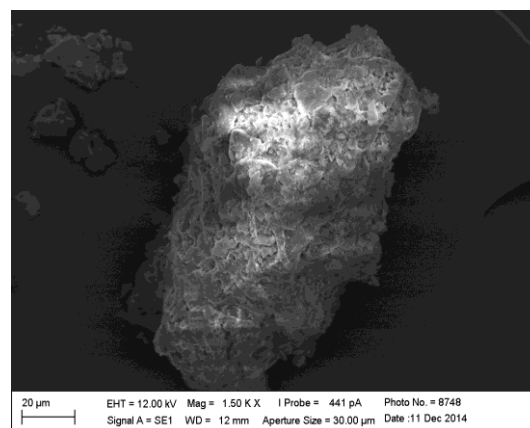


(b)

Figura 20: MEV da biomassa CascaL: (a) amostra e (b) cinzas da amostra



(a)



(b)

Figura 21: MEV da biomassa CascaS: (a) amostra e (b) cinzas da amostra

Observa-se nas fibras, ilustradas pelas Figuras 17(a) e 18(a), um aspecto uniforme, de partículas bastante irregulares, ocasionada pela desagregação da fibra; essa desagregação é percebida por meio da descamação da amostra (ou simplesmente, pelo desprendimento das partículas menores das grandes). Quanto às suas cinzas, Figuras 17(b) e 18(b) verifica-se alteração na sua morfologia e tamanho das partículas (visivelmente menores) ocasionados face à sua degradação térmica.

A amostra RLDPM, representada pela Figura 19(a), apresenta morfologia predominantemente em formato de colmeias, indicando a presença de vazios, enquanto suas cinzas, Figura 19(b), indicam que a estrutura praticamente se desfaz, apresentando um aglomerado de partículas irregulares, dada a degradação a que foi submetida.

Nas cascas, é notável que a estrutura da amostra da biomassa CascaL, Figura 20(a), se apresenta mais sólida que a CascaS, Figura 21(a). Isso se justifica pelo fato das cascas

apresentarem imperfeições em sua estrutura; no caso da CascaS, em particular, isso se deve a possíveis impurezas em sua composição, a exemplo das resinas. Além disso, verifica-se que a mesma apresenta poros irregulares em sua superfície, ao contrário da biomassa CascaL que se apresenta de forma mais uniforme, com poucos poros. Também nas cinzas, conforme Figuras 20(b) e 21(b), verifica-se que devido ao grande percentual de cinzas gerado na análise imediata, têm suas estruturas praticamente preservadas, sem grandes diferenças na morfologia, apenas uma diminuição na massa, sobretudo na biomassa CascaS, estando a CascaL visivelmente menor em relação a esta mas ainda bastante sólida.

5 CONCLUSÕES

Os resultados da análise imediata indicaram elevado teor de material volátil nos resíduos fibrosos, respectivamente, 80,25% e 80,14% para as amostras FibrasL e FibrasE; assim como os menores teores de carbono fixo calculados, sendo, respectivamente, de 3,70% e 2,56% na mesma ordem das amostras acima, percentuais validados pela análise termogravimétrica (TGA) em atmosfera inerte. Por apresentarem maior teor de umidade, ainda que em base seca, a temperatura de ignição (T_{ig}) acabou sendo pouco superior às cascas, conforme observado no TGA sobre atmosfera oxidante, onde a amostra FibrasL alcançou a T_{ig} aos 202 °C enquanto a amostra FibrasE alcançou aos 214 °C, conferindo-lhes, ainda assim, combustão rápida.

Os resíduos sólidos CascaL e CascaS por apresentarem elevado percentual de cinzas, sobretudo a CascaS, com teor de 70,67%, foram prejudicados no teor de material volátil, uma vez que este fator implica diretamente sobre a devolatização da massa. Isso pôde ser observado na amostra CascaS, por meio do TGA em atmosfera oxidante, quando ao alcançar aproximadamente os 682 °C e tendo apresentado diversos mini picos ao longo dos 900 °C não apresentou quaisquer alterações na massa, uma vez que esta já havia sido totalmente degradada, restando apenas cinzas. Ressalta-se quanto à amostra CascaL que a mesma apresentou teor de material volátil de 34,90%, resultado bastante superior em relação à amostra CascaS (com 8,45%), a biomassa com menor percentual de voláteis em relação as estudadas neste trabalho.

Ainda sobre as cascas, por tratar-se de resíduos da madeira, apresentaram os menores teores de umidade, em base seca, demonstrando facilidade para entrar em combustão, com T_{ig} aos 164 °C na amostra CascaL e aos 180 °C na amostra CascaS, conforme TGA em atmosfera oxidante. E ainda, mostraram-se ricos em carbono fixo, sendo a amostra CascaS a segunda biomassa com maior teor encontrado na análise imediata, percentual de 20,88%, enquanto a CascaL apresentou 9,41% de carbono fixo, percentuais que puderam ser conferidos por meio do TGA em atmosfera inerte .

O resíduo sólido RLDPM apresentou o terceiro maior teor de cinzas, 38,06%, percentual comprovado pelo TGA em atmosfera inerte. A temperatura de ignição foi alcançada aos 202 °C, conforme TGA em atmosfera oxidante, sendo igual à T_{ig} do resíduo FibrasL, demonstrando também facilidade em entrar em combustão. Conforme visto na análise imediata, o resíduo RLDPM é também o material com maior percentual de carbono

fixo em sua composição, percentual de 21,72%, além de apresentar 40,21% de material volátil, resultados superiores aos encontrados na biomassa CascaL, e que indicam elevado poder calorífico.

O poder calorífico superior (PCS) foi calculado a partir dos resultados encontrados na análise imediata, por meio da correlação proposta por Nhuchhen & Salam (2012). Pôde-se verificar que as biomassas estudadas apresentam elevado poder calorífico em relação aos estudos comparados, sobressaindo-se a biomassa RLDPM com PCS de $17,05 \text{ MJ.kg}^{-1}$, seguida, respectivamente, pelas biomassas CascaL ($15,38 \text{ MJ.kg}^{-1}$), FibraL ($14,27 \text{ MJ.kg}^{-1}$), FibraE ($12,19 \text{ MJ.kg}^{-1}$) e CascaS ($2,83 \text{ MJ.kg}^{-1}$).

Por meio da composição química, obtida na análise de fluorescência de raios X (FRX), pôde-se conhecer todos os compostos existentes em cada biomassa, além de se verificar que as biomassas CascaL, CascaS e RLDPM são extremamente ricas no compostos de SiO_2 , o que justifica o alto teor de cinzas verificado nas análises imediata e termogravimétrica. A fusibilidade das cinzas foi calculada por meio da correlação de Pronobis (2005), e verificou-se que a razão base/ácido ($R_{B/A}$) foi satisfatória para todas as biomassas analisadas, uma vez que todos os resultados encontrados foram inferiores a 0,75, sobretudo nas cascas e no RLDPM, que apresentaram índice entre 0,15 e 0,20, principalmente por se enquadrarem nas variedades lenhosas que apresentam baixa acidez.

Quanto à microscopia eletrônica de varredura (MEV), pode-se dizer que as imagens obtidas confirmaram a degradação da massa nas biomassas por meio das imagens das amostras e de suas cinzas. Isso pôde ser acompanhado por meio da análise termogravimétrica nas curvas TGA e DTG. Observa-se no MEV que ao contrário das amostras FibraE, FibraL e RLDPM, ambas as cascas não se degradam muito sobretudo por apresentarem grande formação de cinzas, como foi verificado na análise imediata e também pelo conhecimento de seus compostos químicos, bastante ricos em SiO_2 .

Por fim, conclui-se que as biomassas estudadas tem boa possibilidade de aplicação energética nos processos térmicos de pirólise e combustão, tendo-se em vista que sua caracterização físico-química apresentou bons resultados quando comparados à literatura.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar análise elementar não apenas dos resíduos estudados como de outros provindos da indústria de celulose e papel;
- Verificar o poder calorífico por meio de bomba calorimétrica;
- Estudar a cinética de pirólise dos resíduos;
- Estudar a gaseificação dos resíduos sólidos da indústria de papel e celulose para produção de H₂.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUELNUOR, A. A. A. Characteristics of biomass in flameless combustion: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**: 33, p. 363- 370, 2014.

ALMEIDA, D. H.; CARASCHI, J. C.; KONDO, M. Y.; FERREIRA, B. S.; VASCONCELOS, J. S.. **Teor de taninos de cascas de três espécies de folhosas**. Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal: 1, p. 1-1, 2014.

ANDRADE, E. T.; CARVALHO, S. R. G.; SOUZA, L. F. Programa do Proálcool e o etanol no Brasil. **Engevista**: 11, n. 2, p. 127-136, 2009.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT. **NBR-10.004**: Resíduos sólidos - classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASTM E872. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels.

ASTM E1755. Standard Test Method for Ash in Biomass.

ASSUMPÇÃO, R. M. V.; PINHO, M. R. R. CAHEN, R.; PHILIPP, P. Caldeira de recuperação. In: **IPT/Escola Senai Theobaldo de Negris**. Celulose e Papel: Tecnologia de fabricação de partes celulósica. São Paulo: IPT, vol.1, 1988. 559p.

BARRETO, V. C. M. **Resíduos de indústria de celulose e papel na fertilidade do solo e no desenvolvimento de eucalipto**. Jaboticabal, SP: UNESP, 2008. Originalmente apresentada como tese de doutorado, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2008.

BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. **A utilização da madeira na produção de celulose**. [S.l.]: Circular Técnica Nº 68, 1979. Disponível em: <<http://www.ipef.br/publicacoes/ctecnica/nr068.pdf>>. Acesso em: 12 abr. 2015.

Barros, S. V. S.; Nascimento, C. C.; Azevedo, C. P. **Caracterização tecnológica da madeira de três espécies florestais cultivadas no Amazonas: alternativa para produção de lenha**. Revista Floresta: Curitiba, PR, 42, n. 4, p. 725-732, out./dez. 2012.

BASU, P. **Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory**. 2ª. ed. Burlington: Academic Press, 2013. 551 p.

BERNI, M. D. **Oportunidades de eficiência energética para a Indústria. Relatório setorial Setor Papel e Celulose**. [S.l.]: CNI, 2010. Disponível em: <http://arquivos.portaldaindustria.com.br/app/conteudo_24/2012/09/06/262/20121127151918797445a.pdf>. Acesso em: 12 jul. 2015

BOTTO E SOUZA, A. H. C. **Guia técnico ambiental da indústria de celulose e papel**. Série P + L. CETESB. São Paulo, 2008.

BRASIL. Casa Civil. **Decreto Nº 76.593, de 14 de novembro de 1975. Institui o Programa Nacional do Álcool e dá outras providências.** Brasília, 1975.

BRASIL. Casa Civil. **Decreto Nº 5.025**, de 30 de março de 2004. Regulamenta o inciso I e os §§ 1o, 2o, 3o, 4o e 5o do art. 3o da Lei no 10.438, de 26 de abril de 2002, no que dispõem sobre o Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica-PROINFA, primeira etapa, e dá outras providências. Brasília, 2004.

BRASIL. Casa Civil. **Lei Nº 12.305**, de 02 de agosto de 2010. Institui a política nacional de resíduos sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília, 2010.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and bioenergy**: 38, p. 68- 94, 2012.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. **Usos diretos e propriedades da madeira para geração de energia.** Circular Técnica IPEF, 1979.

BROWNSORT, P. A. **Biomass pyrolysis process: review of scope, control and variability.** [S.l.]: UKBRC, 2009. Disponível em: <www.biochar.ac.uk/download.php?id=14>. Acesso em: 24 mai. 2015.

CAI, Z.; MA, X.; FANG, S.; YU, Z.; LIN, Y. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of eucalyptus residues and paper mill sludge. **Applied Thermal Engineering**: 106, p. 938-943, 2016.

CARVALHO, W. et al. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**: vol. 32, p. 2191-2195, 2009.

Confederação Nacional da Indústria, CNI; Associação Brasileira de Celulose e Papel BRACELPA. **Florestas plantadas: oportunidades e desafios da indústria de celulose e papel no caminho da sustentabilidade.** CNI. Brasília, 2012.

CONNOR, M. A.; PISKORZ, E. J. Advances in thermochemical biomass conversion. S.n.t., 1994, p. 1.502.

CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GOMEZ, O. **Biomassa para energia.** Campinas, SP: Unicamp, 2008.

COUNTRY METERS. **Relógio da população do Brasil.** Disponível em: <<http://countrymeters.info/pt/Brazil/>>. Acesso em: 10 nov. 2016.

COUNTRY METERS. **Relógio da população do Mundo.** Disponível em: <<http://countrymeters.info/pt/World/>>. Acesso em: 10 nov. 2016.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparações das amostras.** EDIPUCRS – Porto Alegre, RS, 2007.

DEMIRBAS, A.; ARIN, G. An Overview of Biomass Pyrolysis. **Energy Sources**: 24, p. 471-482, 2002.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, p. 219–230, 2004.

DEMIRBAS, A. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**: 71 (2), p. 803-815, 2004.

DEMIRBAS, A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. **Progress in Energy and Combustion Science**: 31, p. 171-192, 2005.

DI BLASI, C. Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, 19, p. 71–104, 1993.

Empresa de Pesquisa Energética, EPE. **Balanco energético nacional 2015: ano base 2014**. EPE. Rio de Janeiro, 2015.

Empresa de Pesquisa Energética, EPE. **Contexto mundial e preço do petróleo: uma visão de longo prazo**. EPE. Rio de Janeiro, 2008.

FILHO, G. L. T. (Org.). **Biomassa**. Itajubá: FAPEPE, 2007. 36p. (Série Energias renováveis). 2007.

FILHO, V. F. N. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios x por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)**. [S.l.]: Raios-X, UFC, 1999. Disponível em: <http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2012/10/EDXRF_TXRF.pdf>. Acesso em: 29 mai. 2015.

FOELKEL, C. **Casca da árvore do eucalipto: aspectos morfológicos, fisiológicos, florestais, ecológicos e industriais, visando à produção de celulose e papel**. 2006. Disponível em: <<http://www.eucalyptus.com.br/>>. Acesso em: 15 de set.2016.

FROMENT, K. et al. Inorganic Species Behaviour in Thermochemical Processes for Energy Biomass Valorisation. **Oil & Gas Science and Technology**: Rev. IFP Energies nouvelles: 68, p. 725-739, 2013.

GARCIA, D. P. **Caracterização químico, física e térmica de pellets de madeira produzidos no Brasil**. 2010. Dissertação (mestrado em engenharia mecânica). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá: 2010.

GARCÍA, R. et al. Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. **Fuel**, v. 117, p. 1139–1147, 2014.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; ÁLVAREZ, A.; LAVIN, A. G.; BUENO, J. L. Study of biomass combustion wastes. **Fuel**: 148, p. 152-159, 2015.

GONZAGA, A. L. **Madeira: uso e conservação**. Série Cadernos Técnicos, 6. Brasília, DF: IPHAN/MONUMENTA, 2006.

GRANDE, J. P. **Dimensões de cavacos industriais de eucalipto e relações com polpação, resistência e morfologia de fibras na polpa**. Jaboticabal. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São Paulo: 2012.

HAMMER, A. et al. **Thermal analysis of polymers**. [S.l.]: Mettler Toledo, 2011. Disponível em: <http://nl.mt.com/dam/LabDiv/guides-glen/ta-polymer/TA_Polymers_Selected_Apps_EN.pdf>. Acesso em: 24 mai. 2015.

International Energy Agency, IEA. **Indicadores de Energia**. Disponível em: <http://www.iea.org/stats/WebGraphs/BRAZIL3.pdf>. Acesso em: 02/12/2015.

Indústria Brasileira de Árvores, IBÁ. **Relatório anual 2016 do setor brasileiro de árvores plantadas, ano de referência 2015**. Disponível em: <http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2016_.pdf>. Acesso em: 10 out. 2016.

IONASHIRO, M. **Fundamentos da termogravimetria: análise térmica e diferencial / calorimetria exploratória diferencial**. 1ª ed. Editorial Giz – Araraquara, SP, 2004.

KAMALI, M.; KHODAPARAST, Z. **Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. Ecotoxicology and Environmental Safety**, Vol. 114, abr. 2015.

KLOCK, U.; ANDRADE, A. S.; HERNANDES, J. A. **Polpa e Papel**. 3ª ed. Revisada. UFPR – Curitiba, PR, 2013.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDES, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. 3ª ed. Revisada. UFPR – Curitiba, PR, 2005.

LEWANDOWSKI, I.; KICHERER, A. Combustion quality of biomass: practical relevance and experiments to modify the biomass quality of *Miscanthus x giganteus*. **European Journal of Agronomy**: 6, p. 163-177, 1997.

MA, L. et al. A review of thermal-chemical conversion of lignocellulosic biomass in China. **Biotechnology Advances**: 30, n. 4, p. 859-873. 2012.

MACKENZIE, R.C. Nomenclature in thermal analysis, Part IV. **Thermochemica Acta**: 28. p. 1–6, 1979.

MAEDA, S.; EPITÁGORAS, R. O. C.; HELTON, D. S. **Documento 202: Uso de resíduos da fabricação de celulose e papel e da reciclagem de papel**. [S.l.]: Embrapa Florestas. 2010. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/24482/1/Doc202.pdf>> Acesso em: 01 nov. 2014.

MÁRQUEZ-MONTESINO, F.; CORREA-MÉNDEZ, F.; GLAUCO-SÁNCHEZ; ZANZI-VIGOUROUX, R.; RUTIANGA-QUÍÑONES, J. G.; AGUIAR-TRUJILLO, L. Pyrolytic Degradation Studies of Acacia mangium wood. **BioResources**: 10, p. 1825-1844, 2015.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, 83, p. 37-46, 2002a.

MELLO, D. **Análise das condições competitivas da indústria de celulose e papel de embalagens do estado de Santa Catarina**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2002.

Ministério de Minas e Energia, MME. **Publicações e Indicadores. Balanço Energético Nacional, ano base 2013**. Brasília – DF, 2014.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy & Fuels**: 20, p. 848-889, 2006.

NHUCHLEN, D. R.; SALAM P. A. Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach. **Fuel**: 99, p. 55-63, 2012.

NOGUEIRA, M. F. M.; RENDEIRO, G. Caracterização Energética da Biomassa Vegetal. BARRETO, E. J. F. (Coord). **Combustão e Gaseificação da Biomassa Sólida: Soluções Energéticas para a Amazônia**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008. p. 52-63.

ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A. ; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials three independent reactions model. **Fuel**: 78, p.349-358, 1999.

ORNELLAS, A. **A energia dos tempos antigos aos tempos atuais**. Maceió: EDUFAL, 2006. 71p. (Série Conversando sobre ciências em Alagoas).

OVEREND, R. P. **Direct combustion of biomass**. [S.l.]: Renewable energy sources charged with energy from the sun and originated from earth-moon Interaction. Cap. 8. Vol. 1. 2004. Disponível em: <<http://www.eolss.net/sample-chapters/c08/e3-08-01-04.pdf>>. Acesso em: 02 jun. 2015.

PARK, Y. K. et al. Effects of operation conditions on pyrolysis characteristics of agricultural residues. **Renewable Energy**: 42, p. 125-130. 2012.

PENG, P.; PENG, F.; BIAN, J.; XU, F.; RUN-CANG, S.; KENNEDY, J. F. Isolation and structural characterization of hemicelluloses from the bamboo species *Phyllostachys incarnate* Wen. **Carbohydrate Polymers**: 86, p. 883-890. 2011.

PENG, H.; WANG, N.; HU, Z.; YU, Z.; LIU, Y.; ZHANG, J.; RUAN, R. Physicochemical characterization of hemicelluloses from bamboo (*Phyllostachys pubescens* Mazel) stem. **Industrial Crops and Products**: 37, p. 41-50, 2012.

PERA, H. **Geradores de vapor: um compêndio sobre conversão de energia com vistas à preservação da ecologia**. 2^a. ed., São Paulo: Fama, 1990, 571 p.

PEREIRA, E. G. et al. Sustainable energy: a review of gasification Technologies. **Renewable and sustainable energy reviews**: 16, p. 4753-4762, 2012.

PRONOBIS, M.. Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations. **Biomass & Bioenergy**, 28, p. 375-383, 2005.

RIZVI, T. et al. Prediction of biomass ash fusion behaviour by the use of detailed characterisation methods coupled with thermodynamic analysis. **Fuel**: 141, p. 275- 284, 2015.

Romeiro, A. R. **Desenvolvimento sustentável: uma perspectiva econômico-ecológica**. Revista Estudos Avançados, São Paulo, 26, n. 74, 124-145, 2012.

ROSSETTO, R. **A bioenergia, a cana energia e outras culturas energéticas**. 2012. Disponível em: <http://www.aptaregional.sp.gov.br/index.php?option=com_docman&task=doc_view&gid=1198&Itemid=284>. Acesso em: 08 abr. 2015.

ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. CRC Press, 2000 N.W. Corporate Blvd., Boca Raton, Florida 33431, 2005.

SADAKA, S. **Pyrolysis**. [S.l.]: Iowa State University, Nevada. 2014. Disponível em: <<http://bioweb.sungrant.org/NR/rdonlyres/57BC4Do-IF59-4BC3-A4DD-4B72E9A3DA30/0/pyrolysis.pdf>>. Acesso em 01 jun. 2015.

SANTIAGO, F. L. S. **Aproveitamento de resíduos florestais de *Eucalyptus spp* na indústria de fabricação de celulose para geração de ENERGIA TÉRMICA e elétrica**. Tese (doutorado). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu: 2013.

SILVÉRIO, F. O. **Caracterização de extrativos de madeira de eucalyptus e depósitos de pitch envolvidos na fabricação de celulose e papel**. Tese (doutorado em ciências). Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

TRUGILHO, P. et al. **Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna***. Revista Cerne, Viçosa, 34, n. 2, 2009.

VALE, A. T.; BRASIL, M. A. M.; CARVALHO, C. M.; VEIGA, R. A. A. **Produção de energia do fuste de *Eucalyptus grandis Hill ex-Maiden* e *Acácia mangium Willd* em diferentes níveis de adubação**. Revista Cerne, Lavras, 6, n.1, p 83-88, 2000.

VIEIRA, A. C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas**. 2012. Dissertação (mestrado em energia na agricultura). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel: 2012.

WALTER, A.; DOLZAN, P. **Country Report: Brazil – IEA Bioenergy Task 40**. Campinas, SP: UNICAMP, 2014.

YANG, H; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**: 86, p. 1781-1788, 2007.

VASSILEV, S.V., BAXTER, D., ANDERSEN, L.K., VASSILEVA, C.G. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. **Fuel**: 105, p. 40-76, 2013.

VOICHT, G. **Apagão de 2001**. Disponível em: <<http://www.gazetadopovo.com.br/apagaonobrasil/conteudo.phtml?id=943486>>. Acesso em: 06/12/2014