



COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE BIOMASSAS FLORESTAIS E AGRÍCOLAS PARA FINS ENERGÉTICOS

Bárbara Luísa Corradi Pereira¹ (babicorradi@gmail.com), Aylson Costa Oliveira¹, Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho², Angélica de Cassia Oliveira Carneiro², Welliton Lelis Cândido², Mateus Alves de Magalhães², Wagner Davel Canal², Matheus Perdigão de Castro Freitas Pereira²

1 - Faculdade de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Mato Grosso, Brasil

2 - Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Brasil

Resumo: Qualquer biomassa deve possuir características adequadas ao uso final. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a composição química de diferentes biomassas encontradas no Brasil com destinação energética. Foram avaliadas sete biomassas e uma amostra comercial de *pellets*, sendo biomassas florestais a madeira, casca, ponteira, *pellets* de eucalipto e madeira de *Pinus*. As biomassas agrícolas foram os resíduos de algodoeiro, bagaço de cana-de-açúcar, capim-elefante e palha de arroz. Foram avaliados os teores de lignina, extrativos, holoceluloses, cinzas e sílica de cada biomassa. A composição química elementar (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre) também foi determinada. Em geral, as propriedades químicas das biomassas florestais foram mais adequadas à utilização energética, quando comparadas às agrícolas, no que diz respeito ao teor de lignina, percentagem de cinzas e teores de carbono e hidrogênio.

Palavras-chave: madeira, resíduos, bioenergia.

CHEMICAL COMPOSITION OF FORESTRY AND AGRICULTURAL BIOMASS FOR ENERGY PURPOSES

Abstract: Any biomass must have appropriate characteristics for the end use. Therefore, the aim of this study was to evaluate the chemical composition of different Brazilian biomasses for energy use. Seven biomass and a commercial sample pellets were evaluated. The forest biomass were wood, bark, top and pellets of Eucalyptus and Pine wood. Agricultural biomass were the cotton waste, sugarcane bagasse, elephant grass and rice straw. Lignin, extractives, holocelulloses, ash and silica each biomass were evaluated. The elementary composition (carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen and sulfur) was also determined. In general, the chemical properties of forest biomass was more appropriate for the energy use when compared with agricultural biomass, with regard to the lignin, ash, carbon and hydrogen contents.

Keywords: wood, residues, bioenergy.

1. Introdução

A valorização dos recursos energéticos de matriz renovável é um dos principais objetivos da política energética mundial que busca minimizar a dependência dos combustíveis fósseis e diminuir a emissão de gases intensificadores de efeito estufa. Neste sentido, a



utilização da biomassa vegetal para a produção de calor e energia elétrica é um tema da atualidade e em franco desenvolvimento.

Cita-se como fontes de biomassa vegetal, produtos e subprodutos de plantios florestais, resíduos da indústria madeireira, culturas e resíduos de culturas agrícolas, entre outros. A biomassa vegetal pode ser utilizada como combustível sólido diretamente na condição em que se encontram, apenas com o controle de sua umidade; pode ser transformada por processos mecânicos em partículas menores, como cavacos ou serragem; ou ainda, pode ser adensada, com a produção de briquetes ou *pellets* (PAULA *et al.*, 2011).

Têm-se disponível no Brasil uma grande quantidade de resíduos agrícolas e florestais que podem ser biomassas alternativas. Além disso, o Brasil possui condições geográficas favoráveis, grande quantidade de terra agriculturável com características adequadas e condições climáticas que possibilitam cultivos de espécies agrícolas e florestais, como fonte energética.

Qualquer biomassa deve possuir algumas propriedades que atendam às características relacionadas com o seu uso final. Para a utilização energética da biomassa, o conhecimento se suas propriedades químicas são importantes, porque a composição química relaciona-se diretamente com a quantidade de energia a ser gerada (DEMIRBAS, 2002).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a composição química de diferentes biomassas encontradas no Brasil.

2. Material e Métodos

Foram avaliadas sete biomassas e uma amostra comercial de *pellets* de madeira de eucalipto (Tabela 1), sendo biomassas florestais a madeira, casca e ponteira de eucalipto e madeira de *Pinus* e agrícolas, os resíduos de algodoeiro, bagaço de cana-de-açúcar, capim-elefante e palha de arroz.

Tabela 1 . Informações gerais sobre os diferentes materiais utilizados no estudo

Material	Descrição do material
<i>Pellets</i> de Eucalipto	<i>Pellets</i> de madeira de <i>Eucalyptus</i> spp, produzido em escala industrial em peletizadora de matriz vertical e temperatura média de 100°C.
Madeira de <i>Pinus</i>	Resíduos do processamento da madeira de <i>Pinus</i> spp. – serragem e maravalha
Casca de eucalipto	Casca de <i>Eucalyptus</i> spp.
Ponteira de eucalipto	Material proveniente da copa de <i>Eucalyptus</i> spp. (madeira, folhas, galhos), retirado a 1,0 m acima do diâmetro comercial (6,0 cm)
Resíduos de algodoeiro	Resíduos do beneficiamento de algodão herbáceo (<i>Gossypium hirsutum</i> L.) – entrelaçamento das fibras de algodão em mistura com caroços, cascas, folhas e caule
Bagaço de cana-de-açúcar	Bagaço da cana-de-açúcar (<i>Saccharum officinarum</i> L.) da variedade UFV/RIDESA RB867515
Capim-elefante	Folhas e caules de capim-elefante (<i>Pennisetum purpureum</i> Schum)
Palha de arroz	Casca dos grãos de arroz (<i>Oryza</i> spp.)



As amostras foram moídas, utilizando-se um moinho de laboratório tipo Wiley, de acordo com a norma TAPPI 257 cm-85 (TAPPI, 1985). Para a composição química estrutural, cinzas e sílica, foi utilizada a fração serragem que passou pela peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na peneira com malha de 60 mesh. Para a composição química elementar, utilizou-se a fração classificada entre as peneiras de 200 e 270 mesh.

Os teores de extrativos foram determinados, em duplicatas, de acordo com a norma TAPPI 204 cm-97 (TAPPI, 1997), utilizando-se o método de determinação de extrativos totais, substituindo-se o etanol/benzeno, pelo etanol/tolueno. Os teores de lignina insolúvel foram determinados em duplicata pelo método Klason, modificado (GOMIDE; DEMUNER, 1986). A lignina solúvel foi determinada por espectrometria (Goldschimid, 1971), a partir da diluição do filtrado proveniente do procedimento para obtenção da lignina insolúvel. O teor de lignina total foi obtido por meio da soma dos valores de lignina solúvel e insolúvel. O teor de holoceluloses (somatório dos teores de celulose e hemiceluloses) foi determinado subtraindo-se de 100 o teor de lignina total e o teor de cinzas.

A percentagem de cinzas (fração de minerais do combustível, na forma oxidada) foi determinada de acordo com a norma EN 14775 (DIN, 2009).

O teor de sílica, material insolúvel em ácido, foi obtido conforme metodologia descrita na norma TAPPI T 244 cm-99 (TAPPI, 1999). Os valores encontrados foram utilizados para ajustar os teores de lignina insolúvel, subtraindo-se destes os teores de sílica encontrados para cada material.

A composição elementar (carbono, nitrogênio, hidrogênio) foi determinada de acordo com a norma DIN EN 15104 (DIN, 2011). O equipamento utilizado foi Vario Micro Cube CHNS, Elementar®. O teor de enxofre também foi determinado no analisador elementar. O valor de oxigênio foi determinado pelo somatório do carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e teor de cinzas decrescido de 100, conforme a norma DIN EN 15296 (DIN, 2011).

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, com oito tratamentos (biomassas) e três repetições.

Os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors, para testar a normalidade, e Cochran, para testar a homogeneidade das variâncias. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), para verificação das diferenças existentes entre os tratamentos. Quando estabelecidas diferenças significativas entre eles, aplicou-se o teste Tukey em nível de 95% de significância.

As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa STATISTICA 8.0 (STATSOFT, 2007).

3. Resultados e Discussão

Em relação ao teor de lignina (Tabela 2), os materiais lenhosos (madeira de *Pinus*, madeira de eucalipto e ponteira de eucalipto) destacaram-se em relação aos materiais não lenhosos (casca de eucalipto, resíduos de algodoeiro, bagaço de cana, capim-elefante e palha de arroz).

Quando o objetivo é a produção de combustíveis sólidos densificados, como *pellets* ou briquetes, a lignina funciona como agente de ligação natural (KALIYAN; MOREY, 2010; CARROLL; FINNAN, 2012), contribuindo para as propriedades mecânicas. Além disso, maiores teores de lignina irão contribuir para o aumento do poder calorífico superior do combustível (DEMIRBAS, 2001; DEMIRBAS, 2002).



O teor de extrativos do bagaço de cana foi significativamente superior aos demais materiais lignocelulósicos (Tabela 2). O elevado teor de extrativos do bagaço de cana (19,68%) deve-se, principalmente, à fração residual de sacarose e polissacarídeos de baixa massa molar não removidos durante a moagem da cana-de-açúcar. Elevados teores de extrativos foram encontrados também para o capim-elefante, casca de eucalipto e resíduos de algodoeiro. Os menores teores de extrativos foram encontrados nas amostras de madeira de eucalipto e *Pinus*, correspondendo a aproximadamente 18% do total de extrativos verificados para o bagaço de cana.

Tabela 2. Valores médios de lignina total, extrativos totais, holoceluloses, cinzas e sílica das biomassas

Material	Constituintes orgânicos			Constituintes inorgânicos	
	Extrativos totais (%)	Lignina total (%)	Holoceluloses* (%)	Cinzas (%)	Sílica (%)
Eucalipto**	3,50 d ^(0,02)	29,74 a ^(0,38)	69,14 c ^(0,34)	1,12 e ^(0,03)	0,46 de ^(0,03)
Madeira de Pinus	3,92 d ^(0,04)	30,35 a ^(0,10)	69,42 c ^(0,14)	0,23 f ^(0,04)	0,01 e ^(0,001)
Casca de eucalipto	14,97 b ^(0,12)	23,36 b ^(1,13)	74,24 b ^(1,14)	2,40 d ^(0,01)	0,61d ^(0,01)
Ponteira de eucalipto	7,71 c ^(0,27)	28,72 a ^(1,12)	70,05 c ^(1,09)	1,23 e ^(0,03)	0,13 de ^(0,01)
Resíduos de algodoeiro	14,66 b ^(0,001)	22,25 b ^(0,20)	71,74 bc ^(0,15)	6,01 c ^(0,05)	0,37 de ^(0,10)
Bagaço de cana-de-açúcar	19,68 a ^(0,12)	20,50 b ^(0,70)	77,74 a ^(0,53)	1,76 de ^(0,17)	1,57 c ^(0,09)
Capim-elefante	15,35 b ^(0,66)	23,22 b ^(0,92)	65,79 d ^(0,96)	10,99 b ^(0,04)	10,14 b ^(0,38)
Palha de arroz	4,38 d ^(0,22)	21,06 b ^(0,54)	60,58 e ^(0,99)	18,36 a ^(0,44)	17,48 a ^(0,08)

*Calculado por diferença, livre de extrativos. ** Análises realizadas nos *pellets*. Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey. (...) Desvio Padrão.

O tipo de extrativo pode contribuir para a elevação do poder calorífico superior do material lignocelulósico, o que aconteceu, provavelmente, com a madeira de *Pinus*. Isto depende da constituição química dos extrativos, especialmente relacionada às menores relações atômicas H/C e O/C (VAN LOO; KOPPEJAN, 2008).

As holoceluloses, somatório dos teores de celulose e hemiceluloses, formam o maior percentual da composição química dos materiais lignocelulósicos (Tabela 2), variou de 60,58% (palha de arroz) até 77,74% (bagaço de cana). Como pode ser observado, o teor de holoceluloses foi, em média, 35% maior que o teor de lignina. Apesar do poder calorífico das holoceluloses ser cerca de 25% menor que o poder calorífico da lignina (DEMIRBAS, 2002), por unidade de massa de biomassa, as holoceluloses geram mais energia do que a lignina durante a degradação térmica.

O teor de cinzas da madeira de *Pinus* foi significativamente inferior aos dos demais materiais, seguido por madeira de eucalipto, ponteira de eucalipto, bagaço de cana e casca de eucalipto, respectivamente, todos inferiores a 3% de cinzas (Tabela 2). Nota-se que os teores de cinzas (fração de minerais do combustível, na forma oxidada) foram mais elevados tanto para o capim-elefante quanto para a palha de arroz, sendo que para este último material o valor foi mais expressivo, ambos superiores a 10%. Salienta-se que grande parte do percentual



de cinzas provém da sílica presente nesses materiais, cujos teores respondem a 92,27 e 95,21% do teor de cinzas para capim-elefante e palha de arroz, respectivamente.

Teores de cinza acima de 3,0% para madeira e 10% para outras biomassas são indesejáveis em combustíveis lignocelulósicos (OBERNBERGER; THEK, 2010). De acordo com Jenkins et al. (1998), para cada 1% no teor de cinza, há redução de cerca de $0,2 \text{ MJ.kg}^{-1}$ no poder calorífico da biomassa, o que, provavelmente, explica os menores PCSs encontrados para a palha de arroz e capim-elefante. Além disso, as cinzas são resíduos da combustão, assim, quanto maior a porcentagem de cinzas, maior deve ser a frequência de limpeza dos depósitos de cinzas, e dependendo da constituição química das cinzas, pode-se formar incrustações nos equipamentos de combustão (OBERNBERGER; THEK, 2010). Considerando-se, por exemplo, uma caldeira a biomassa com capacidade de $418,7 \text{ MJ.h}^{-1}$, a palha de arroz produzirá $112,3 \text{ kg.dia}^{-1}$ de cinzas, enquanto a madeira de *Pinus*, $1,2 \text{ kg.dia}^{-1}$.

Os materiais lenhosos (madeira de *Pinus* e de eucalipto, ponteira), além de casca e bagaço de cana, destacaram-se em relação aos teores de carbono e hidrogênio (Tabela 3).

Tabela 3. Valores médios de carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre das biomassas, em percentagem

Material	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Oxigênio *	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)
Eucalipto**	47,49 a (0,05)	6,09 a (0,001)	43,79 abc (0,23)	1,51 b (0,21)	0,001 b (0,001)
Madeira de Pinus	46,48 a (0,35)	6,14 a (0,05)	45,74 a (0,34)	1,42 b (0,02)	0,004 b (0,01)
Casca de eucalipto	46,35 a (0,30)	6,01 a (0,09)	43,88 abc (0,92)	1,35 b (0,51)	0,011b (0,01)
Ponteira de eucalipto	48,00 a (0,24)	6,22 a (0,03)	42,93 bcd (0,31)	1,62 b (0,07)	0,001 b (0,001)
Resíduos de algodoeiro	42,96 b (0,70)	5,77 b (0,07)	42,19 cd (0,83)	2,95 a (0,06)	0,120 a (0,04)
Bagaço de cana-de-açúcar	46,48 a (0,39)	6,16 a (0,06)	44,44 ab (0,50)	1,16 b (0,23)	0,009 b (0,001)
Capim-elefante	39,48 c (0,36)	5,45 c (0,06)	40,88 d (0,38)	3,10 a (0,09)	0,107 a (0,01)
Palha de arroz	39,08 c (0,79)	5,26 c (0,05)	35,82 e (0,13)	1,46 b (0,27)	0,021 b (0,004)

*Calculado por diferença.** Análises realizadas nos *pellets*. Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.^(...) Desvio Padrão.

Os resíduos de algodoeiro apresentaram valores médios intermediários de carbono e hidrogênio, seguidos por capim elefante e palha de arroz. Este resultado era esperado, como relatado por Obernberger e Thek (2010), os teores de carbono e hidrogênio das biomassas lenhosas tendem a ser mais elevados do que os das biomassas herbáceas.

Como o objetivo é produção de energia, maiores teores de carbono (C) e hidrogênio (H) são desejáveis, enquanto elevados teores de oxigênio (O) são indesejáveis. Isto porque, durante a combustão, C e H contribuirão, em maior proporção, na liberação de energia, para formação de dióxido de carbono (CO_2) e água (OBERNBERGER; THEK, 2010). Os resultados encontrados estão de acordo com os encontrados por Carroll e Finnan (2012), Pereira et al. (2013) e Protásio et al. (2013).



Além da capacidade energética dos materiais lignocelulósicos, os aspectos ambiental e tecnológico também devem ser considerados, no que se refere aos teores de nitrogênio (N) e enxofre (S) (Tabela 3).

Os teores de N dos resíduos de algodoeiro e do capim-elefante foram significativamente superiores, em relação aos outros materiais. De acordo com Carroll e Finnan (2012), o teor de N de culturas agrícolas tende a ser superior a de biomassas lenhosas, devido às grandes quantidades de fertilizantes nitrogenados aplicados durante o crescimento das culturas. Todos os materiais avaliados apresentaram teores de N superiores a 1,0% e segundo Obernberger et al. (2006), teores de N superiores a 0,6% causam impactos negativos no ambiente devido, principalmente, à formação de óxidos de nitrogênio (NO_x) durante a combustão do material.

Valores médios de enxofre superiores a 0,1% estão relacionados à corrosão das fornalhas utilizadas para combustão de biomassa (OBERNBERGER *et al.*, 2006). Dentre os materiais avaliados, apenas resíduos de algodoeiro e o capim elefante apresentaram teor de S superior a 0,1% (Tabela 3). Ainda de acordo com Obernberger *et al.* (2006), teores acima de 0,2% estão relacionados às emissões significativas de SO_x. Como nenhuma biomassa avaliada apresentou valores médios de S superiores a 0,2%, as emissões de SO_x serão insignificantes durante a combustão das biomassas avaliadas.

4. Conclusão

Em geral, as propriedades químicas das biomassas florestais foram mais adequadas à utilização energética, quando comparadas às agrícolas, no que diz respeito ao teor de lignina, percentagem de cinzas e teores de carbono e hidrogênio.

5. Agradecimentos

À Empresa *PelletBraz*, pela doação do material. Ao CNPq, pelo financiamento do projeto e à CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

Referências bibliográficas

CARROLL, J. P.; FINNAN, J. Physical and chemical properties of pellets from energy crops and cereal straws. *Biosystems Engineering*, v. 112, n. 2, p. 151-159, 2012.

DEMIRBAS, A. Relationships between lignin contents and heating values of biomass. *Energy Conversion and Management*, v. 42, n. 2, p. 183-188, 2001.

DEMIRBAS, A. Relationships between heating value and lignin, moisture, ash and extractive contents of biomass fuels. *Energy, Exploration & Exploitation*, v. 20, n. 1, p. 105-111, 2002.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, D. I. N. DIN EN 14775: Determination of ash content. Berlin: CEN, 2009. 12 p.



_____. DIN EN 15104: Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen – Instrumental methods. Berlin: CEN, 2011. 15 p.

_____. DIN EN 15296: Conversion of analytical results from one basis to another. Berlin: CEN, 2011. 15 p.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V. e LUDWING, C. H. (Eds.). Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. 1 ed. New York: John Wiley Interprice, 1971. p. 241-266.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. O Papel, v. 47, n. 8, 1986.

JENKINS, B.; BAXTER, L.; MILES JR, T.; MILES, T. Combustion properties of biomass. Fuel Processing Technology, v. 54, n. 1, p. 17-46, 1998.

KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass. Bioresource Technology, v. 101, n. 3, p. 1082-1090, 2010.

OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BARNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels - significance and impact. Biomass and Bioenergy, v. 30, n. 11, 2006.

OBERNBERGER, I.; THEK, G. The pellet handbook: The production and thermal utilisation of pellets. London: Earthscan, 2010. 593 p.

PAULA, L. E. D. R. E.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. Cerne, v. 17, n. 2, p. 237, 2011.

PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. D. C. O.; CARVALHO, A. M. M. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, A. C.; FONTES, M. P. F. Influence of Chemical Composition of Eucalyptus Wood on Gravimetric Yield and Charcoal Properties. Bioresources, v. 8, n. 3, p. 4574-4592, 2013.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; GUIMARÃES JUNIOR, M.; TRUGILHO, P. F.; MENDES, L. M. Brazilian lignocellulosic wastes for bioenergy production: characterization and comparison with fossil fuels. Bioresources, v. 8, n. 1, p. 1166-1185, 2013.

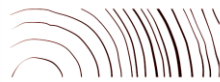
STATSOFT, I. N. C. Statistica data analysis software system version 8.0. Tulsa, USA 2007.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, T. A. P. P. I. T 257 cm-85: Sampling and preparing wood for analysis. Atlanta: TAPPI, 1985. 5 p.

_____. T 204 cm-97: Solvent extractives of wood and pulp. Atlanta: TAPPI, 1997. 4 p.

II CBCTEM

Congresso Brasileiro de Ciência
e Tecnologia da Madeira
Belo Horizonte - 2015



II Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira
Belo Horizonte - 20 a 22 set 2015



_____. T 244 cm-99: Acid-insoluble ash in wood, pulp, paper, and paperboard. Atlanta:
TAPPI, 1999. 3 p.

VAN LOO, S.; KOPPEJAN, J. Handbook of Biomass Combustion and Co-firing. London,
UK: Earthscan, 2008. 442 p.