

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM PLANEJAMENTO E USO DE RECURSOS
RENOVÁVEIS

JOÃO OTÁVIO POLETTO TOMELERI

CONSEQUÊNCIAS DO USO DE MADEIRA TRATADA COM CCA E DE PAINÉIS DE
MDF COMO COMBUSTÍVEL EM PROCESSOS DE COMBUSTÃO

Sorocaba

2019

JOÃO OTÁVIO POLETTO TOMELERI

CONSEQUÊNCIAS DO USO DE MADEIRA TRATADA COM CCA E DE PAINÉIS DE
MDF COMO COMBUSTÍVEL EM PROCESSOS DE COMBUSTÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis da
Universidade Federal de São Carlos – *campus* Sorocaba
para obtenção do título de Mestre em Planejamento e
Uso de Recursos Renováveis.

Orientadora: Profa. Dra. Franciane Andrade de Pádua

Coorientador: Dr. Leonardo Machado Pitombo

Sorocaba

2019

Poletto Tomeleri, João Otávio

Consequências do uso de madeira tratada com CCA e de painéis de MDF
como combustível em processos de combustão / João Otávio Poletto
Tomeleri. -- 2019.

117 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus
Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Franciane Andrade de Pádua

Banca examinadora: Fábio Minoru Yamaji, Carlos Roberto Sette Júnior

Bibliografia

1. Madeira Residual. 2. Análise Elementar. 3. Análise Térmica. I.
Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

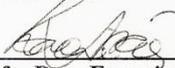
Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979

JOÃO OTÁVIO POLETTO TOMELERI

**CONSEQUÊNCIAS DO USO DE MADEIRA TRATADA COM
CCA E DE PAINÉIS DE MDF COMO COMBUSTÍVEL EM
PROCESSOS DE COMBUSTÃO**

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação para obtenção do título de
mestre em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis.
Universidade Federal de São Carlos.
Sorocaba, 18 de fevereiro de 2019.**

Orientadora:



**Profa. Dra. Franciane Andrade de Pádua
Presidente da banca examinadora
UFSCar Sorocaba**

Examinadores:



**Dr. Carlos Roberto Sette Junior
Universidade Federal de Goiás**



**Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji
UFSCar Sorocaba**

Dedico este trabalho à minha família pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pela paciência, esforço e confiança;

À minha avó, que como uma inspiradora matriarca e agindo quase sempre em segundo plano, permitiu com que todos os objetivos da família fossem alcançados. Obrigado por existir;

À minha namorada, por me acompanhar nessa jornada de mudanças e amadurecimento ao longo desses últimos 8 anos. Você é parte integral de cada desafio concluído;

À minha orientadora, Prof^{ra}. Dr^a Franciane Andrade de Pádua, pela paciência, confiança e acompanhamento durante todo o processo de aprendizado, desde a época da graduação;

Ao meu coorientador Leonardo Pitombo pela ajuda, dedicação e paciência com o desenvolvimento do trabalho;

Ao Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji pelo apoio e disponibilização dos locais de trabalho;

Aos meus queridos amigos Luciano, Letícia, Gabizona, Gabi, Gabriele, Ana Larissa, Texugo, Tatuí, Isaí, Erick e Elias pela agradável convivência diária e apoio;

À Universidade Federal de São Carlos, *Campus Sorocaba*, pela oportunidade;

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida;

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização do presente trabalho.

“A verdadeira colheita de meu dia a dia é algo de tão intangível e indescritível quanto os matizes da aurora e do crepúsculo. O que tenho na mão é um pouco da poeira das estrelas e um fragmento do arco-íris.”

Henry David Thoreau

RESUMO

TOMELERI, J.O.P. **Consequências do uso de madeira tratada com CCA e de painéis de MDF como combustível em processos de combustão.** 2019. 117 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2019.

Desde a sua utilização para fins domésticos como lenha até o emprego em grandes unidades de processamento industrial para geração de energia, a madeira é um combustível consolidado há muito tempo. Embora sua aplicação tenha evoluído para o estabelecimento de novas tecnologias em sistemas de conversão e no desenvolvimento de florestas energéticas, o contexto atual da necessidade de reutilização dos resíduos urbanos e industriais introduziu um novo desafio, o de associar o aproveitamento energético desses materiais com a redução de volume destinado aos aterros. Objetivando avaliar o comportamento perante a combustão de seis tipos de materiais lignocelulósicos foram coletadas: a madeira de pinus e eucalipto não tratada, pinus e eucalipto tratado com CCA e painéis de MDF com e sem revestimento melamínico. Os tratamentos passaram por análise elementar, análise imediata, poder calorífico superior, análise termogravimétrica, análise estrutural das cinzas por microscopia eletrônica de varredura e de composição química por espectroscopia de raio X. Os resultados demonstraram que, em geral, a baixa umidade apresentada por todos os materiais se caracteriza como a principal vantagem dos resíduos em relação à manutenção da eficiência dos processos de queima. No entanto, os materiais de maior associação com elementos não lignocelulósicos apresentaram uma produção de cinzas significativamente maior em comparação com as madeiras não tratadas. Além disso, as presenças do CCA e do revestimento melamínico foram responsáveis pela alteração da composição química e morfológica desses resíduos de combustão, produzindo partículas de queima parcial contendo cromo, cobre e arsênio para as madeiras tratadas e partículas de revestimento melamínico de grande dimensão contendo cloro e titânio para o painel revestido. Em relação ao poder calorífico superior, a madeira de pinus não tratada foi o material que apresentou o melhor resultado dentre todos os testados, e o painel revestido o menor valor para esse parâmetro. As variações observadas nos parâmetros energéticos não impedem que a combustão seja considerada uma alternativa tecnologicamente viável na diminuição do volume de madeira dos resíduos sólidos. Contudo, a identificação de elementos tóxicos nos resíduos de combustão da madeira tratada demonstra a necessidade de se desenvolver práticas para mitigação dos riscos de poluição ambiental que o descarte das cinzas representa.

Palavras-chave: Madeira residual. Análise elementar. Análise térmica. Combustão.

ABSTRACT

TOMELERI, J.O.P. **Consequences of the use of treated wood and wood panels as fuel in combustion processes.** 2019. 117 p. Thesis (Masters) – Federal University of São Carlos, Sorocaba, 2019.

From its use for domestic purposes like firewood to the application in large industrial processing plants for power generation, wood is a long-established fuel. Although its application has evolved towards the establishment of new technologies in conversion systems and the development of energy forests, the current context of the need to reuse urban and industrial waste has introduced a new challenge, that of associating the energy utilization of these materials with the volume reduction for landfills. Aiming to evaluate the combustion behavior of six types of lignocellulosic materials, the untreated wood of pine and eucalyptus, pinus and eucalyptus treated with CCA and MDF panels with and without melamine coating were sampled. The treatments underwent elemental analysis, immediate analysis, higher calorific value, thermogravimetric analysis, structural analysis of the ashes by scanning electron microscopy and chemical composition by X-ray spectroscopy. The results showed that, in general, the low moisture content presented by all the materials are the main advantage presented by the residues in relation to the maintenance of the efficiency of the burning processes. However, the materials with the greatest association with non-lignocellulosic elements showed a significantly higher ash yield compared to untreated wood. In addition, the presence of the CCA and the melamine coating were responsible for the alteration of the chemical and morphological composition of these combustion residues, producing partial burning particles containing chromium, copper and arsenic for the treated wood and large melamine particles containing chlorine and titanium for the coated panel. In relation to the higher calorific value, untreated pine wood was the material that presented the best result among all the tested, and the coated panel had the lowest value for this parameter. The variations in the energy parameters do not prevent combustion from being considered as a technologically viable alternative in the reduction of the volume of solid waste wood as well as in the generation of energy. However, the identification of toxic elements in the combustion residues of treated wood demonstrates the need to develop practices to mitigate the risks of environmental pollution that the disposal of the ashes represents.

Keywords: Waste wood. Elemental analysis. Thermal analysis. Combustion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Resultado da padronização dos materiais lignocelulósicos após o primeiro procedimento de preparação das amostras.....	44
Figura 2 - Curva de termogravimetria (TG) e taxa de degradação (DTG) da madeira de pinus não tratada e pinus tratado	60
Figura 3 - Curva de termogravimetria (TG) e taxa de degradação (DTG) da madeira de eucalipto.....	64
Figura 4 - Curva de termogravimetria (TG) e taxa de degradação (DTG) de painéis de MDF.	68
Figura 5 - Curva de termogravimetria (TG) e taxa de degradação (DTG) do revestimento plástico isolado	70
Figura 6 - Curva de termogravimetria (TG) e taxa de degradação (DTG) do mix de biomassas composto por partes iguais de pinus não tratado, pinus com CCA, eucalipto não tratado, eucalipto com CCA, painel MDF não revestido e painel MDF revestido....	71
Figura 7 - Fotomicrografia obtida por MEV das cinzas de pinus não tratado	74
Figura 8 - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) das cinzas de pinus não tratado	76
Figura 9 - Fotomicrografia obtida por MEV das cinzas de pinus impregnado com CCA.....	78
Figura 10 - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) das cinzas de pinus impregnado com CCA	80
Figura 11 - Fotomicrografia obtida por MEV das cinzas de eucalipto não tratado	82
Figura 12 - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) das cinzas de eucalipto não tratado.....	84
Figura 13 - Fotomicrografia obtida por MEV das cinzas de eucalipto tratado com CCA.....	86
Figura 14 - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) das cinzas de eucalipto tratado com CCA	88
Figura 15 - Fotomicrografia obtida por MEV das cinzas de painel do tipo MDF não revestido	90
Figura 16 - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) das cinzas de painel de MDF sem revestimento.....	91
Figura 17 - Fotomicrografia obtida por MEV das cinzas de painel do tipo MDF revestido ...	92
Figura 18 - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) das cinzas de painel de MDF com revestimento	94

Figura 19 - Fotomicrografia obtida por MEV das cinzas do mix de biomassas	96
Figura 20 - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) das cinzas do mix de biomassas.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Umidade dos produtos de madeira e derivados coletados no município de Sorocaba - SP.....	49
Tabela 2 - Valores médios obtidos para os parâmetros da análise imediata dos produtos de madeira e derivados	52
Tabela 3 - Composição química elementar dos produtos de madeira e derivados, em mg.kg-1 de massa seca	54
Tabela 4 - Valores de temperatura inicial (Tonset) e temperatura final (Tendset) e a porcentagem de perda de massa para a madeira de pinus em cada evento da degradação térmica	61
Tabela 5 - Valores de temperatura inicial (Tonset) e temperatura final (Tendset) e a porcentagem de perda de massa para o eucalipto em cada evento durante a degradação térmica	66
Tabela 6 - Valores de temperatura inicial (Tonset) e temperatura final (Tendset) e a porcentagem de perda de massa para os painéis de MDF em cada evento durante a degradação térmica	69
Tabela 7 - Valores de temperatura inicial (Tonset) e temperatura final (Tendset) e a porcentagem de perda de massa em cada evento durante a degradação térmica para o mix de biomassas	72

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
2	REVISÃO DE LITERATURA	25
2.1	MERCADOS DE PRODUTOS DE MADEIRA	25
2.1.1	Florestas plantadas.....	25
2.1.2	Madeira processada	26
2.2	POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS (PNRS)	27
2.3	A MADEIRA NOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS E INDUSTRIAIS	31
2.4	PROPRIEDADES ENERGÉTICAS DA MADEIRA	33
2.4.1	Umidade.....	34
2.4.2	Teor de cinzas	35
2.4.3	Poder calorífico superior.....	36
2.4.4	Teor de materiais voláteis e carbono fixo.....	37
2.5	CONSIDERAÇÕES SOBRE O USO DE MADEIRA RECICLADA	38
3	MATERIAL E MÉTODOS	43
3.1	MATERIAL	43
3.2	METODOLOGIA	43
3.2.1	Amostragem.....	43
3.2.2	Análise imediata	45
3.2.3	Umidade.....	45
3.2.4	Teor de materiais voláteis.....	45
3.2.5	Teor de cinzas	46
3.2.6	Teor de carbono fixo.....	46
3.3	PODER CALORÍFICO SUPERIOR	46
3.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	46
3.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	47

3.6 ANÁLISE ELEMENTAR DA MADEIRA	47
3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 ANÁLISE IMEDIATA E PODER CALORÍFICO SUPERIOR	49
4.2 ANÁLISE ELEMENTAR DA MADEIRA	54
4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	59
4.4 ANÁLISES DAS CINZAS POR MEV E EDS.....	73
5 CONCLUSÕES	101
REFERÊNCIAS.....	103

1 INTRODUÇÃO

O consumo de produtos em nossa sociedade é uma prática que há muito tempo deixou de ter um caráter de subsistência. As demandas por produtos cada vez mais eficientes levaram diversas áreas tecnológicas a uma corrida para o desenvolvimento de novos materiais e processos. Contudo, em meio aos anseios produtivos, o setor de reciclagem brasileiro foi acometido por um desenvolvimento menos acelerado, com menor aperfeiçoamento de técnicas, e desenvolvimento de ferramentas que possibilitassem acompanhar a grande quantidade de resíduos gerados por esse acréscimo no consumo. A não exploração do setor de forma sistemática em todo o território nacional é apontada por Silva (2017) como um fator que afeta inclusive a capacidade de se estabelecer uma estimativa do potencial econômico da reciclagem no país.

No Brasil, o principal indicador das dificuldades enfrentadas pelo setor de reciclagem surgiu após a promulgação da Política Nacional de Resíduos Sólidos em 2010 com a percepção da complexidade em se resolver a questão do manejo de resíduos. O cenário atual composto por diversos municípios que apresentam dificuldades em implementar as diretrizes dessa recente política nacional representa muito bem a defasagem que o setor de reaproveitamento possui (MAIELLO; BRITO; VALLE, 2018). A escassez de recursos, o fraco comprometimento das prefeituras com a gestão dos resíduos, as lacunas existentes na promoção da reciclagem, na coleta seletiva, na integração de catadores e no aproveitamento energético, estão entre as principais causas desse atraso (MAIELLO; BRITO; VALLE, 2018).

Como característica principal, diferentemente da biomassa oriunda dos resíduos agrícolas, florestais e animais, os resíduos sólidos urbanos e industriais possuem uma composição variável de acordo com o nível econômico de cada país, estado ou município, dificultando análises sobre a sua aplicabilidade em determinadas áreas de reaproveitamento (CORTEZ; LORA; AYARZA, 2008). Conseqüentemente essa heterogeneidade torna essencial o fortalecimento dos processos de caracterização para promover o reaproveitamento eficiente e seguro desses resíduos.

Um dos possíveis destinos para a madeira residual encontrada nos resíduos sólidos é a queima para geração de energia, muito influenciado pelo avançado estabelecimento de práticas industriais que utilizam a energia proveniente da biomassa. Contudo, os resíduos madeireiros nem sempre são encontrados em sua forma pura; pelo contrário, os produtos que levam madeira em sua composição o fazem em conjunto com uma grande diversidade de materiais. De acordo com Edo et al. (2016) a madeira residual é frequentemente acompanhada por contaminantes

que facilmente podem ser removidos por meio de separação magnética ou manual, como peças metálicas, pregos, parafusos, grampos e peças plásticas, como também por contaminantes químicos derivados do tratamento da madeira, como vernizes, colas, tintas, substâncias preservantes e demais produtos utilizados para acabamento, que pela dificuldade de serem removidos tendem a acompanhar a madeira ao longo de todo o processo de queima (EDO et al., 2016). Portanto, a complexidade de se caracterizar esses resíduos derivados de madeira deve ser proporcional à prudência em se utilizar tais materiais em aparelhos diretos de queima para geração de energia.

Apesar da dificuldade de se encontrar dados sobre a composição dos resíduos sólidos do país, o Brasil ganha destaque na produção resíduos de madeira pós consumo, pois mesmo com as variações do dólar e desaceleração do mercado, observado nos últimos anos, 86% da produção de painéis reconstituídos, 74% da produção de madeira serrada e 65% dos painéis compensados foram consumidos pelo mercado interno. Soma-se a isso a posição de liderança do país em produtividade de madeira no mundo (IBÁ, 2017).

Muito se discute sobre meios de promover a reciclagem como uma ferramenta para além de diminuir o volume de resíduos destinados aos aterros, gerar valor econômico no final da vida dos produtos. Para isso, são necessárias abordagens múltiplas para a questão do reaproveitamento. Além das diretrizes que classificam e restringem a disposição final dos resíduos sólidos, são necessárias iniciativas que construam uma visão mercadológica para esses materiais, estimulando os processos de reciclagem. No caso da aplicação energética, são recentes as iniciativas que visam a classificação desses resíduos para obtenção de combustíveis de alta qualidade e ambientalmente seguros (ALAKANGAS et al., 2015). Ainda são obstáculos a falta de confiança do mercado, a falta de informações sobre os materiais, a alta variabilidade dos combustíveis derivados de resíduos e uma certa imaturidade do setor de reaproveitamento (WRAP, 2012).

Ciente da necessidade de reaproveitamento responsável dos materiais residuais, o presente trabalho objetivou caracterizar a madeira constituinte dos resíduos sólidos urbanos e industriais com o intuito de verificar a sua aplicabilidade no setor energético de combustão direta. As análises buscaram considerar aspectos técnicos para a identificação de fatores de influência sobre o processo de conversão energética. Como objetivos específicos, buscou-se avaliar comparativamente o comportamento de queima dos resíduos de madeira, o seu conteúdo energético representado pelo poder calorífico superior, o seu teor de umidade inicial e a composição química e estrutural das cinzas.

Espera-se, portanto, contribuir com a gestão de resíduos sólidos no país, promovendo o maior conhecimento das características energéticas da madeira residual, considerando a ampla gama de tratamentos químicos, aditivos e revestimentos adicionados durante o processo produtivo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Mercados de produtos de madeira

Por ser líder mundial em produtividade de madeira, o Brasil é conseqüentemente um grande produtor, consumidor e gerador de resíduos madeireiros. O setor florestal do país convive com os desafios de atender à crescente demanda do mercado doméstico e internacional por fibras, madeira sólida, energia, novas tecnologias e demais produtos derivados (IBÁ, 2017). Para entender o quanto a madeira influencia na dimensão do setor brasileiro de resíduos sólidos urbanos, é necessário ter um panorama geral sobre a produção e comércio desse recurso no cenário nacional e internacional.

2.1.1 Florestas plantadas

A madeira como um insumo não possui uma disponibilidade igualmente distribuída no mundo. Do total de 290 milhões de hectares em 2015 é possível observar que os recursos madeireiros oriundos de florestas plantadas são concentrados principalmente nas regiões de clima temperado, com uma área que ultrapassa os 140 milhões de hectares, seguida pelas florestas em clima tropical que representam uma área total próxima aos 60 milhões de hectares (FAO, 2016). Analisando a distribuição das florestas ao redor do globo de forma mais específica é possível observar que a Ásia concentra a maior porcentagem da área de florestas plantadas no mundo, com 44,4% do total, seguida pela Europa (28,6%), América do Norte (14,8%), África (5,5%) e América do Sul (5,1%) (FAO, 2016).

O Brasil contribui para esse cenário com 9,8 milhões de hectares, ocupados pelo plantio de eucalipto correspondendo a 75% do total da área plantada, seguido pelo plantio de pinus com 20,6%. O cultivo de outras espécies representa 4,2% (IBGE, 2017). De acordo com os dados, a participação das atividades de silvicultura no montante da atividade florestal brasileira já ultrapassou o extrativismo e tem apresentado tendências de crescimento, sendo responsável hoje por 77% da produção primária florestal (IBGE, 2017). Em 2016, a madeira originada do setor florestal brasileiro serviu como insumo principalmente para a indústria de papel e celulose (34,6%) e indústrias com usos diversificados para esse insumo (30,2%), o que inclui a construção naval, construção civil, fabricação de pallets, painéis, chapas, movelaria, pisos laminados, postes e mourões. O restante do mercado para produtos madeireiros foi ocupado pela produção de carvão vegetal (17,4%) e lenha (15,4) (IBGE, 2017).

2.1.2 Madeira processada

Assim como a desigual distribuição das florestas plantadas no mundo, a produção de derivados de madeira segue o mesmo contexto. Para a produção de madeira serrada no ano de 2017, do total de 485 milhões de metros cúbicos produzidos globalmente, 34% teve origem na América, 33,7% na Europa e 28% na Ásia, enquanto que a África e a Oceania foram representadas apenas com 2% do montante. O Brasil com uma produção de 14 milhões de metros cúbicos figura na sétima posição desse mercado, que é liderado pela China (86 milhões de metros cúbicos) e Estados Unidos (80 milhões de metros cúbicos) (FAO, 2017). Quanto à produção de painéis de madeira, o cenário global é ainda menos igualitário, sendo mais de 60% dos 401 milhões de metros cúbicos produzidos em 2017 fabricados na Ásia. A segunda posição é ocupada pela Europa (22%), seguida pela América (16%) (FAO, 2017).

Com a segunda maior produção entre países do continente americano e ocupando a oitava posição no mundo, o setor de painéis de madeira no Brasil apresentou uma produção de 7,3 milhões de metros cúbicos em 2016, representando uma baixa de 2,4% em comparação com o ano de 2015. Desse total, apenas 1,1 milhão de metros cúbicos foi destinado à exportação, sendo o mercado doméstico o destino de 86% do montante produzido. O mercado de pisos laminados acompanhou a tendência de queda, um produto associado à indústria de painéis que apresentou em 2016 uma redução de 7% em relação à produção de 2015, com 11,8 milhões de metros cúbicos (IBÁ, 2017). Em geral, o setor madeireiro sofreu uma contração devido as desacelerações do mercado nacional encabeçados pela área da construção civil. O consumo doméstico dos produtos sólidos de madeira passou de 7,2 milhões de metros cúbicos em 2015 para 6,4 milhões de metros cúbicos em 2016, refletindo no recuo de 2,3% do mercado de serrados de árvores plantadas (IBÁ, 2017).

É possível perceber que apesar da desaceleração do mercado e a alta do preço do dólar, o consumo interno dos produtos madeireiros ainda é significativamente mais alto do que as quantias exportadas. Foram absorvidos pelo mercado interno 86% da produção de painéis reconstituídos, 74% da produção de madeira serrada e 65% dos painéis compensados (IBÁ, 2017). Com relação aos produtos de madeira tratada, o Brasil em 2012, no cenário latino-americano, já figurava como o líder em consumo, com aproximadamente 700 mil m³. ano⁻¹. A madeira tratada oriunda das florestas de eucalipto (93,5%) e pinus (6,5%) tiveram como destino a produção de moirões (62%), postes (30%), dormentes (5%) e demais produtos da construção civil (3%) (FERRARINI et al., 2012).

O Brasil também se apresenta com destaque internacional na produção de madeira para geração de energia. Em um mercado global que alcançou a produção de 1,9 bilhão de metros

cúbicos em 2017, o país ocupa o terceiro lugar no cenário liderado por Índia (305 milhões de metros cúbicos) e China (169 milhões de metros cúbicos), com uma produção de 112 milhões de metros cúbicos (FAO, 2017). O que é interessante de se observar, segundo Vidal e Hora (2011), é que a produção de madeira para energia em países desenvolvidos só é relevante naqueles que possuem uma forte presença na economia de produtos madeireiros, por conta do reuso de resíduos industriais na forma de pellets de madeira.

No Brasil, segundo o Relatório Anual da Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ), os dados de 2016 mostram que os resíduos gerados na indústria são geridos com significativa responsabilidade, onde 66% são destinados à geração de energia para o processo produtivo, por meio de queima em caldeiras e 25,5% reutilizados como matéria-prima por outras empresas do setor. Enquanto que os 5% de resíduos não madeireiros, como lama, cal e cinzas das caldeiras são reutilizados para a produção de cimento e óleo combustível. Apenas 3,5% dos resíduos são destinados aos aterros sanitários.

Devido ao amplo desenvolvimento dos mercados de produtos madeireiros pode-se influir sobre o quão significativos esses materiais são para o cumprimento dos objetivos estabelecidos para uma gestão mais eficiente dos resíduos sólidos no país. Fica claro, portanto, a grande participação desses produtos derivados de madeira na composição dos resíduos, sejam eles urbanos ou industriais, e a proporcional responsabilidade de todos os atores que constituem essa cadeia produtiva de atenderem as diretrizes estabelecidas pela Política Nacional de Resíduos Sólidos.

2.2 Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)

No ano de 2010, uma nova forma de encarar os impactos gerados pela incorreta disposição de resíduos sólidos foi estabelecida com a promulgação da Lei Federal nº 12.305. Motivado pelo aumento da produção de resíduos associado aos avanços econômicos, tecnológicos e o crescimento populacional deu-se início ao desenvolvimento de uma política pública nacional de manejo (MAROTTI; PEREIRA; PUGLIESI, 2017). Trata-se de uma política federal que ao mesmo tempo em que estabelece diretrizes universais para os estados e municípios, traz a possibilidade de suplementação, adequando-se às particularidades de cada região (YOSHIDA, 2012).

O conjunto de diretrizes da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) atua para possibilitar o estabelecimento de ferramentas de desenvolvimento social, econômico e ambiental, adequadas às necessidades de uma gestão integrada de gerenciamento de resíduos sólidos. Baseada em conceitos vigentes em países desenvolvidos, busca identificar os

responsáveis pela implementação e manutenção desses princípios, indicando as responsabilidades dos geradores e do poder público, bem como os instrumentos econômicos aplicáveis (BRASIL, 2010).

Apesar de congregarem as mais recentes disposições relacionadas à gestão de resíduos sólidos e definir as atuais responsabilidades e corresponsabilidades acerca do tema, a Lei que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos pode ser considerada tardia em comparação com demais legislações ambientais (NASCIMENTO NETO; MOREIRA, 2010). Os dispositivos que a precedem, como as resoluções sobre resíduos perigosos, industriais, de saúde e a Política Federal de Saneamento Básico de 2007, abordam questões pontuais, sendo insuficientes para regulamentar a total diversidade dos resíduos sólidos (MAROTTI; PEREIRA; PUGLIESI, 2017).

Por muito tempo, portanto, lacunas legislativas relacionadas ao gerenciamento de resíduos formavam um contexto onde a regulamentação não era suficiente para garantir um processo de gestão ambiental eficiente. Esse fato, além de resultar em potenciais danos ao meio ambiente, criou um cenário onde a implementação imediata de medidas que atendam à nova legislação é de alta complexidade e em muitos casos de difícil viabilidade econômica (NASCIMENTO NETO; MOREIRA, 2010). O principal reflexo pode ser observado na dificuldade que diversos municípios atualmente encontram para cumprir com as diretrizes descritas na legislação, apesar da sua reconhecida importância para a correta gestão de resíduos.

Segundo dados do Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – ABRELPE, no ano de 2016, de um total de 78,3 milhões de toneladas, 7 milhões de toneladas de resíduos não foram objeto de coleta e, dessa forma, tiveram uma destinação imprópria. Do montante coletado, apenas 58,4% dos resíduos sólidos urbanos foram destinados para aterros sanitários, o que representa 41,7 milhões de toneladas. A destinação inadequada foi realidade para 3331 municípios, responsáveis por 41,6% dos resíduos, ou 29,7 milhões de toneladas, que seguiram para lixões ou aterros que não garantem um conjunto de sistemas e medidas mitigadoras dos potenciais impactos ambientais (ABRELPE, 2016).

Considerando as regiões brasileiras, a Sudeste é a que mais contribuiu com a quantidade de resíduos sólidos urbanos coletados no país, com 52,7% do total. É seguida pela região Nordeste, com 22%, Sul (10,7%), Centro-Oeste (8,2%) e Norte (6,4%). A destinação em lixões continua sendo uma realidade para cerca de 17,4% de todos os resíduos gerados no país, o que representa um volume diário de mais de 33,5 mil toneladas (ABRELPE, 2016).

Um importante aspecto considerado pelas regras da PNRS está a necessidade do aumento dos índices de reciclagem, a fim de diminuir o volume de material destinado aos aterros sanitários (BRASIL, 2010). O reconhecimento do resíduo sólido reutilizável e reciclável como um bem econômico e de valor social, gerador de trabalho, renda e promotor da cidadania está presente nas diretrizes que ordenam as prioridades da gestão de resíduos sólidos, apresentadas como: a não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento e disposição ambientalmente adequada dos rejeitos (MACHADO, 2012).

Em pesquisa realizada em 2016 pela ABRELPE, foi identificado que 69,6% dos municípios brasileiros possuem ações de coleta seletiva, ressaltando que esse índice inclui cidades onde a coleta não abrange a totalidade da área urbana. Destacam-se as regiões Sul e Sudeste, com valores que ultrapassam os 87% dos municípios apresentando iniciativas de coleta seletiva, enquanto que os piores índices são encontrados nas regiões Nordeste e Centro-Oeste, com 49,6 e 43,3% respectivamente (ABRELPE, 2016).

A falta de adesão à coleta seletiva, seja pelos municípios ou mesmo a população, a pouca participação do setor industrial na elaboração de planos de logística reversa, a inexistência de locais adequados para a separação de resíduos, além das grandes distâncias entre os centros geradores e as indústrias de processamento e reciclagem configuram, de acordo com Mannarino, Ferreira e Gandolla (2016) as principais dificuldades para a consolidação de um sistema efetivo de reciclagem no país.

Apesar das questões básicas a serem resolvidas por grande parte dos municípios brasileiros, as grandes cidades já têm demonstrado uma capacidade de concentrar esforços para investir em tratamentos de resíduos, disponibilizando maiores recursos financeiros e tecnológicos para se estruturarem na área de manejo dos resíduos sólidos (MANNARINO; FERREIRA; GANDOLLA, 2016). De 2012 até 2016 o investimento em coleta seletiva de resíduos sólidos aumentou de 8,1 para 9,7 bilhões de reais no país, sendo que as regiões Sudeste e Sul são as que mais empregam recursos para esse fim, totalizando um investimento mensal per capita de R\$ 4,92 e R\$ 3,61 respectivamente, constituindo as únicas regiões que apresentaram um aumento com relação ao levantamento realizado em 2012. No cenário nacional, porém, atualmente o valor de investimento por habitante é menor do que há 6 anos atrás, totalizando R\$ 3,95/mês contra R\$ 4,15/mês em 2012 (ABRELPE, 2016).

Para aumentar os índices de reciclagem, bem como contribuir para o desenvolvimento social e econômico das pessoas associadas ao processo, além de proporcionar um ambiente eficiente na coleta e processamento dos recicláveis, é necessário reconhecer o potencial econômico de cada resíduo, a fim de estabelecer a melhor destinação da matéria-prima e

consequentemente atingir os melhores resultados na geração de novos produtos oriundos do processo de reciclagem. A estimativa da composição do lixo coletado no Brasil demonstra que os resíduos são predominantemente orgânicos, correspondendo a 57,41% do total, seguido por 16,49% de plásticos, 13,16% de papel e papelão, 2,34% de vidro, 1,56% de material ferroso, 0,51% de alumínio, 0,46% de inertes e 8,1% de outros materiais, e que apesar do potencial reciclável ser de 30 a 40%, apenas 13% do total de resíduos é efetivamente reciclado (SILVA, 2017).

A predominância de materiais orgânicos faz com que a existência do processo de reciclagem seja fundamental para o aproveitamento energético da biomassa presente nesses resíduos. Isso porque a incineração só se justifica em países que apresentam alta produção de resíduos secos e a eventual ausência de um processo de triagem e separação, faz com que a eficiência da queima diminua, dado ao baixo poder calorífico da fração orgânica (NEGRÃO; ALMEIDA, 2010). Para efeito de comparação, os Estados Unidos, que possuem a incineração como uma das principais medidas para a diminuição do volume produzido, apresentam teores de 64,8% de lixo seco, representados por 37,4% de papel e papelão e 27,4% de outros materiais, como madeira e tecido; enquanto que a fração orgânica, ou lixo molhado, representa valores de 11,2% (NEGRÃO; ALMEIDA, 2010).

De acordo com Energy Information Administration, nos Estados Unidos, 85% dos resíduos produzidos são considerados passíveis de serem processados como combustíveis sólidos para geração de eletricidade. Além disso, observa-se que a recuperação energética dos resíduos sólidos urbanos em escala global ocorre com maior intensidade em países que possuem menores opções de fontes energéticas somado a restrições de área para produção de aterros. Esse cenário de conversão energética é liderado pelo Japão, com 68% dos seus resíduos sólidos urbanos convertidos em energia no ano de 2015, seguido pela Noruega (54%), Suíça (48%), França (35%), Reino Unido (34%) e Alemanha (25%) (EIA, 2018).

No Brasil, mesmo para que políticas públicas de incineração sejam desenvolvidas, como é tendência em outros países, o estabelecimento de um plano nacional de manejo bem-sucedido obriga o fortalecimento dos processos e redes de reciclagem, dos quais os resíduos de madeira fazem parte. A importância do seu reaproveitamento representa a possibilidade de geração de renda através da conversão energética para diversos outros setores produtivos, incluindo a possibilidade de realizar essa atividade de forma mais segura, evitando a queima desordenada da biomassa.

Mais uma vez, para contribuir com o desenvolvimento da indústria de reaproveitamento e para assegurar o reuso ambientalmente seguro, economicamente viável e tecnologicamente

exequível, se faz importante o conhecimento do potencial de reciclagem dos materiais que compõem os resíduos sólidos.

2.3 A madeira nos resíduos sólidos urbanos e industriais

Enquanto que a oferta de biomassas de madeira oriundas exclusivamente de plantios energéticos é incipiente e restrita a alguns países, em todo o mundo o maior potencial energético gerado pela biomassa é encontrado na reciclagem de resíduos, sejam eles agroflorestais, industriais, animais ou sólidos urbanos (CORTEZ; LORA; AYARZA, 2008; VIDAL; HORA, 2011). De acordo com o Ministério do Meio Ambiente, os resíduos de madeira merecem um destaque especial no Plano Nacional de Resíduos Sólidos, tanto pelo volume produzido nas indústrias de beneficiamento e no pós consumo, quanto pelo potencial de periculosidade representado na associação com substâncias tóxicas, como preservantes no seu processo produtivo (BRASIL, 2012).

A madeira residual compõe, em conjunto com outros resíduos, uma classe de rejeitos com grande capacidade de reciclagem, representando no mundo uma fonte importante de suprimento de carbono (FANTINI, 2017). São materiais descartados que tem sua origem em biomassas virgens com uma ampla gama de características físico-químicas e que incluem resíduos sólidos urbanos, biossólidos municipais, adubos animais, resíduos agrícolas e florestais (FANTINI, 2017).

O potencial de uso da madeira está atrelado ao fato de ser um material com relativa abundância na composição dos resíduos sólidos, pois está presente em diversos setores da sociedade, com ampla aplicação no uso doméstico e industrial, desde a cadeia de móveis até a indústria de construção civil e setor energético (BRASIL, 2012). Além disso, a madeira residual compreende uma classe de resíduos com baixa umidade e alta densidade, o que no processo de logística para a reciclagem, representa ganhos em transporte, além de determinar uma maior eficiência no processo de queima direta.

O conceito de uso em cascata da biomassa lignocelulósica tem sido alvo de recentes discussões sobre a aplicação da madeira no futuro da bioeconomia (ALAKANGAS et al., 2015). Esse conceito é apresentado em diversos estudos como sendo o reuso ou a reciclagem da biomassa pelo menos uma vez antes do final do seu ciclo de vida, quando é queimada ou disposta em aterros sanitários (ALAKANGAS et al., 2015). Sua reutilização como fonte de biomassa na geração de energia, de acordo com Searchinger e Heimlich (2015) representa a construção de um futuro sustentável com relação à produção de alimentos, pois esses materiais não competem diretamente com a produção alimentícia e sua reciclagem compreende a redução

das emissões de gases de efeito estufa e redução do uso dedicado da terra atualmente necessária ao seu descarte.

Ao menos nos países da OCDE, Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico, a madeira recuperada oriunda do pós-consumo representou um importante papel na geração de energia, contribuindo com 14 milhões de metros cúbicos do total de biomassas utilizadas para esse fim em 2007 (FAO, 2007). Sendo que um grande mercado consumidor para a madeira oriunda de processos de reciclagem é o próprio setor industrial, mais especificamente aqueles que utilizam grandes quantidades de energia nas suas linhas de produção (SOKKA; KOPONEN; KERANEN, 2014).

No Brasil são escassos os dados que traduzem o potencial que o país apresenta de geração de energia através da madeira presente nos resíduos sólidos, principalmente por conta das dificuldades de se praticar a logística reversa, o que leva a reciclagem prioritária daqueles itens mais volumosos na composição dos resíduos, como papel e plástico (VIDAL; HORA, 2011). No entanto, em um levantamento realizado por Lopes, Brito e Moura (2016), foi possível observar a importância da madeira para as indústrias de cerâmica do estado de São Paulo, onde cerca de 80% dos empreendimentos aplicavam essa biomassa na forma de cavacos para geração de energia. Desse total, 40% derivava de centros de reciclagem de grandes centros urbanos, que trabalham com resíduos oriundos do processo de poda de arborização urbana e reciclagem de produtos madeireiros em geral. São utilizados materiais como embalagens de equipamentos, paletes usados, descartes de peças, estrados, painéis e resíduos de serraria (LOPES; BRITO; MOURA, 2016).

Essa nova realidade energética resulta da ação de quatro fatores principais, sendo eles a disponibilidade crescente desse tipo de material no mercado; as vantagens relacionadas a mitigação de impactos ambientais, por se tratar de um resíduo industrial ou material de origem renovável; as melhorias na homogeneidade de combustão, dado ao menor tamanho das partículas quando comparada a lenha; e a possibilidade de automação dos processos de alimentação das caldeiras e fornalhas (LOPES; BRITO; MOURA, 2016). Os autores também afirmam que no caso de cerâmicas de médio e grande porte, o uso de lenha no processo de geração de energia está praticamente extinto no estado de São Paulo, o que nos leva a dimensionar a importância desses resíduos para a manutenção desse setor produtivo no âmbito estadual. De forma semelhante, estudando aspectos ambientais relacionados ao descarte de resíduos industriais do setor moveleiro do município de Bento Gonçalves, Maffessoni (2012) identificou que mais de 50% dos retalhos e serragens produzidos são aplicados na geração de energia em olarias da região.

Apesar de atrair a atenção do próprio setor industrial, o uso de resíduos para a geração de energia enfrenta alguns problemas relacionados às características desses materiais que influenciam na eficiência energética. Normalmente são matérias-primas com alta heterogeneidade de composição, que apesar de serem derivadas de madeira, possuem uma infinidade de revestimentos e tratamentos que acabam por diferenciá-las; além da falta de homogeneidade nos teores de umidade, o que é considerado um fator primordial quando se considera o rendimento energético da biomassa que será aplicada para combustão direta nos aparelhos de queima (LOPES; BRITO; MOURA, 2016). Esse último aspecto, é normalmente a mais urgente percepção dos mercados que consomem a biomassa residual, expressa na necessidade de um material com baixo teor de umidade para a manutenção de altos índices de qualidade do biocombustível.

Quando considerada a heterogeneidade da madeira reciclada, existem outros aspectos que devem ser colocados em pauta para melhor caracterizar o emprego nos processos industriais de queima. A caracterização química dos principais componentes desses resíduos derivados de madeira é um fator que pode ser em um primeiro momento deixado de lado do ponto de vista técnico, tendo um apelo ambiental mais preponderante. No entanto, a grande variabilidade de produtos químicos presentes nos mais diversos produtos de madeira e derivados, e a falta de estudos que os caracterizem, faz com que surjam questões sobre a influência dessas substâncias na eficiência e manutenção dos aparelhos de queima.

Para determinar a disponibilidade de uma biomassa com finalidade energética é indispensável considerar suas restrições ecológicas, econômicas (social e política), e tecnológicas, para somente assim, o recurso assumir um conceito de reserva, a partir do qual será determinado o seu potencial de produção e utilização. Dentro do contexto da garantia de preservação do meio ambiente e qualidade de vida, estabilidade econômica e política, as ressalvas tecnológicas se apresentam indispensáveis para a existência de processos confiáveis de conversão dos mais diversos materiais em combustíveis de uso geral (CORTEZ; LORA; AYARZA, 2008).

2.4 Propriedades energéticas da madeira

As expectativas de crescimento do mercado internacional de biomassa denotam a importância que esses materiais representam como fontes sustentáveis de energia para o futuro (WU; SCHOTT; LODEWIJKS, 2011). As variações observadas no mercado do petróleo, as pressões ambientais decorrentes do acréscimo de emissões dos gases causadores do efeito estufa e as incertezas políticas presentes nos principais países exportadores provocam um otimismo

em relação ao mercado de biomassa, crescendo a atenção para o desenvolvimento desses materiais como uma importante fonte de energia para o futuro (VIDAL; HORA, 2011).

Para atingir as expectativas geradas pela comercialização e utilização da biomassa, a madeira apresenta um papel primordial, pois o estabelecimento de um mercado internacional de pellets está permitindo a negociação desses materiais entre federações, ampliando a sua importância na matriz energética de diversos países, incluindo países desenvolvidos (VIDAL; HORA, 2011). Segundo dados da Agência Internacional de Energia, no ano de 2015, a contribuição da biomassa para geração de energia foi cinco vezes maior a da eólica e solar fotovoltaica combinadas, representando 6% de todo o consumo global entre fontes para aquecimento, somando o uso industrial, comercial e residencial. Além disso, a produção de energia elétrica gerada a partir de fontes de biomassa produziu 500 TWh em 2016, o equivalente a 2% da geração mundial de eletricidade (IEA, 2017).

Como parte integral desse vigoroso mercado, a madeira possui características físico-químicas próprias quando considerado sua aplicação energética, e o conhecimento desses parâmetros é essencial para um aproveitamento efetivo do seu potencial. Considerando imprescindível o conhecimento dessas propriedades da madeira, são apresentados a seguir os seus principais atributos.

2.4.1 Umidade

A umidade representa a quantidade de água do material, expressa em porcentagem, e que indica a relação da massa da água retida em relação a massa total da madeira (QUAAK; KNOEF; STASSEN, 1999). Esse parâmetro pode ser expresso em base seca ou em base úmida, devendo sempre ser indicada a base de cálculo por conta da grande influência sobre as demais propriedades da biomassa (QUAAK; KNOEF; STASSEN, 1999).

A umidade expressa em base úmida é resultante da razão entre a massa de água presente na amostra e a sua massa total, enquanto que a base seca representa a razão entre a massa da água e a massa da matéria seca. Em biomassas, para utilização em designações comerciais e no estabelecimento de preços, aplica-se a determinação em base úmida, assim como realizado para o comércio de grãos, enquanto que a base seca é comumente aplicada em cálculos específicos e trabalhos científicos (SOUSA E SILVA; RUFATO, 2001).

A maior influência da umidade nos demais parâmetros da biomassa sólida ocorre sobre o poder calorífico e conseqüentemente sobre a eficiência da combustão (WU; SCHOTT; LODWIJKS, 2011). De acordo com Lima, Abdala e Wenzel (2008) a utilização da madeira com finalidade energética deve considerar além das características intrínsecas da árvore, como

o genótipo, espécie e gênero, as características de poder calorífico e teor de umidade, pois quando a madeira é queimada, a energia utilizada para evaporar a água contida no material reduz o seu poder calorífico. A relação entre as duas propriedades pode ser considerada inversamente proporcional, indicando que uma madeira mais seca tende a produzir uma maior quantidade de energia aproveitável durante a queima (LIMA; ABDALA; WENZEL, 2008). Além disso, de acordo com Vidal e Hora (2011), o controle do processo de combustão pode ser dificultado considerando o uso de materiais com teores de umidade heterogêneos, pois o poder calorífico líquido da biomassa pode ser considerado zero no momento em que a umidade se encontra a 88%, enquanto que para valores quase nulos de umidade, o poder calorífico alcança valores próximos a $18,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$ (QUAAK; KNOEF; STASSEN, 1999; VIDAL; HORA, 2011).

Considerando que, de acordo com dados da FAO (2008), processos de queima direta convertam apenas 5 % do potencial da biomassa e que de acordo com Rezaie, Tsatsaronis e Hellwig (2019) nos melhores cenários em sistemas mais modernos em usinas de ciclo combinado essa eficiência térmica alcance 60 %, é muito importante que todo o potencial energético da biomassa esteja disponível realizando o controle da umidade, propriedade que mais influência esse atributo.

2.4.2 Teor de cinzas

Da mesma forma que a umidade, o teor de cinzas pode ser expresso tanto em base úmida como em base seca. É o parâmetro que representa a quantidade de material não combustível da biomassa e que geralmente compreende menos de 0,5 % da massa da madeira, de 5 a 10 % para culturas agrícolas e valores superiores a 30 % para resíduos agrícolas, como a casca de arroz (QUAAK; KNOEF; STASSEN, 1999). O conteúdo médio de cinzas para a madeira, segundo Baker (1982) corresponde a 0,6 % da sua massa seca, enquanto que para a casca esse valor corresponde a cerca de 3 %.

Além da quantidade das cinzas geradas, sua composição química também exerce influência nos parâmetros energéticos da biomassa, sendo capaz até de orientar a predição das condições de combustão observadas para esses materiais (JENKINS et al., 1998). Os problemas variam desde o entupimento originado pelo depósito do material residual da combustão, até danos mais severos em sistemas de leito fluidizado (QUAAK; KNOEF; STASSEN, 1999). De acordo com Blunk et al. (2005) as incrustações ocorrem quando o conteúdo das cinzas permanece depositado sobre os trocadores de calor e superfícies dos tubos nas caldeiras de usinas que utilizam a biomassa para geração de vapor, e a escória pode ser considerada como a formação de porções vítreas resultante do derretimento de constituintes das cinzas, ambas

indesejadas em processos de conversão energética da biomassa. Os principais elementos envolvidos nos efeitos de incrustação e formação de escória são os metais alcalinos presentes nas cinzas, com destaque para o potássio, sódio e sílica (JENKINS et al., 1998).

A composição típica das cinzas de biomassas lignocelulósicas é caracterizada pela presença de cálcio, potássio, fósforo, magnésio e sílica, com a sua temperatura de fusão ocorrendo na faixa de 1300 a 1500 °C (BAKER, 1982). De acordo com Vassilev, Baxter e Vassileva (2014), os resultados sobre a composição química das cinzas de 86 variedades de biomassas foram bastante variáveis, sendo que para a biomassa lignocelulósica foi observado uma maior concentração para óxidos de cálcio, sílica, potássio, magnésio, alumínio, fósforo, ferro, sódio e enxofre, em ordem decrescente.

As altas variações observadas para as cinzas de diferentes tipos de biomassas, coletadas sob diferentes condições demonstram a importância do conhecimento dessa propriedade para garantir um aproveitamento energético efetivo em processos de combustão, principalmente para resíduos que tendem a se associar com elementos contaminantes em sua composição.

2.4.3 Poder calorífico superior

O potencial de energia produzido por um combustível pode ser expresso pelo seu poder calorífico em termos da razão de energia contida no material por quantidade de massa. De acordo com Telmo e Lousada (2011), esse é o principal parâmetro para a caracterização de qualquer material utilizado como combustível.

O valor de aquecimento da biomassa é uma indicação da energia quimicamente associada à sua composição com referência a um ambiente padronizado, pois não é possível realizar a quantificação direta de energia desprendida por um material (QUAAK; KNOEF; STASSEN, 1999). A padronização geralmente envolve a temperatura, o estado da água e os produtos de combustão (JENKINS et al., 1998). As variações desses parâmetros são responsáveis por produzir diversos tipos de poder calorífico, sendo que os mais comuns são o poder calorífico inferior (PCI), que possui como referência a água em estado gasoso e o poder calorífico superior (PCS) que tem a água em estado líquido como referência (QUAAK; KNOEF; STASSEN, 1999; FANTINI, 2017).

De acordo com Telmo e Lousada (2011), o poder calorífico superior, expresso em joules por unidade de massa representa o valor absoluto da energia produzida pela combustão, ou seja, é uma medida que leva em consideração a energia perdida pela conversão da água na forma de vapor para a forma líquida. Enquanto que o poder calorífico inferior considera a manutenção da água em estado de vapor. Na prática, a medida de PCS é utilizada para se referir a quantidade

de calor disponível no combustível, enquanto que a o PCI indica a energia utilizável, por esse motivo, os valores de PCS são geralmente superiores quando em comparação ao PCI para o mesmo material (HUGOT, 1986 apud LIZCANO, 2015).

Os valores padrão para a biomassa lignocelulósica podem variar com relação à sua origem, espécie, condições de colheita, armazenamento, composição química, e demais fatores ambientais. Para biomassas em geral, de acordo com Quaak, Knoef e Stassen (1999), o valor médio do poder calorífico superior, em base seca, é da ordem de 20400 kJ.kg⁻¹. Contudo, valores apresentados em um estudo com 12 espécies diferentes de madeira expressaram um poder calorífico superior variando entre 17600 e 20800 kJ.kg⁻¹ para folhosas e 19600 e 20300 kJ.kg⁻¹ para coníferas (TELMO; LOUSADA, 2011). Segundo Baker (1982), os valores comumente apresentados para a madeira variam de acordo com o grupo que as espécies pertencem, com média de 20900 ±1045 kJ.kg⁻¹ para coníferas em comparação a 20000 ±1000 kJ.kg⁻¹ observados para folhosas.

2.4.4 Teor de materiais voláteis e carbono fixo

O valor de materiais voláteis representa o conteúdo da biomassa que é liberado da porção sólida através da volatilização quando o material é aquecido a temperaturas superiores a 400 °C (QUAAK; KNOEF; STASSEN, 1999). De acordo com Jenkins et al. (1998) a queima dos materiais voláteis ocasiona a rápida perda de massa do material em temperaturas entre 200 e 400 °C, sendo que a liberação de materiais inorgânicos presentes nas partículas de um combustível é influenciada pela própria característica de volatilidade do elemento químico em conjunto com as partes orgânicas. De forma geral, materiais caracterizados como inerentemente voláteis às temperaturas de combustão são aqueles derivados de metais alcalinos e alcalinos-terrosos, especialmente o potássio e o sódio (JENKINS et al., 1998).

O conteúdo de materiais voláteis típico apresentado pela biomassa durante a pirólise, de acordo com Jenkins (1998) é de 75 % de sua massa. Para a madeira especificamente esse valor é citado por Baker (1982) variando entre 75 e 80 %, enquanto que, de acordo com Quaak, Knoef e Stassen (1999) os valores esperados são superiores a 80 % para a madeira bruta e menos de 20 % para o carvão.

Reconhecidos por aumentar a reatividade de queima da madeira, principalmente por entrarem em combustão a temperaturas iniciais do processo, os voláteis quando não queimados podem configurar em grandes perdas de eficiência energética (BAKER, 1982). Para evitar esse cenário, em processos industriais de combustão é necessário que uma quantidade suficiente de

ar seja misturada aos voláteis evitando o contato dessa mistura com superfícies frias da caldeira (BAKER, 1982).

Por fim, entre as principais características de combustível da madeira, o carbono fixo representa a porção sólida do combustível restante após a liberação dos compostos voláteis excluindo-se a umidade e as cinzas (FANTINI, 2017). A sua queima, portanto, ocorre na última etapa do processo de combustão, representando entre 18 a 25% do peso seco da madeira (BAKER, 1982; FANTINI, 2017).

2.5 Considerações sobre o uso de madeira reciclada

No mercado atual existe uma grande variedade disponível de produtos de madeira e derivados. O avanço tecnológico e industrial permitiu com que cada vez mais o seu uso estivesse associado a outros materiais como revestimentos plásticos, metais, resinas, adesivos, impermeabilizantes, entre outros. Além das combinações com outros materiais, o tratamento da madeira para aumentar a resistência contra organismos xilófagos e outros fatores de degradação é outro aspecto comum nos produtos de madeira comercializados. É possível concluir, portanto, que a madeira como resíduo, dificilmente pode ser considerada um material puro, onde exista apenas os componentes intrínsecos ao lenho de sua espécie. A conveniência de produtos mais eficientes, com múltiplos constituintes e complexos processos produtivos se torna um obstáculo quando é considerado o seu fim de vida útil. A heterogeneidade nos produtos derivados de madeira traz para o processo de reciclagem uma maior complexidade, podendo diminuir o interesse econômico no reaproveitamento dos materiais e até restringir a aplicação a determinados usos.

Tanto a reutilização como a reciclagem são processos que promovem impactos positivos em três áreas importantes: a promoção do setor de florestas plantadas associado a conservação de florestas nativas; a diminuição do volume destinado aos aterros e a criação de oportunidades de negócios no setor de reaproveitamento de resíduos (LEPAGE, 2010). Contudo, é preciso verificar e garantir que o reuso da biomassa lenhosa e de seus derivados ocorra com uma prévia classificação para reduzir possíveis riscos técnicos e ambientais.

A grande desvantagem do uso da madeira, principalmente em comparação com demais materiais empregados na construção civil é a sua propensão à deterioração. Diversos organismos xilófagos como fungos, bactérias e insetos podem atuar como os agentes biológicos responsáveis pelo perecimento. Com o intuito de atenuar e combater a atividade desses atores, a indústria madeireira emprega inúmeros compostos químicos e substâncias como preservantes (FERRARINI et al., 2012). Os compostos hidrossolúveis são os maiores representantes dos

compostos utilizados para esse fim no Brasil. Eles são formados por uma associação de vários sais solúveis em água com ação inseticida e fungicida. Destaca-se o arseniato de cobre cromatado (CCA), que por ser utilizado em diversos países, produz um grande volume de madeira tratada à nível mundial (FERRARINI et al., 2012).

De acordo com Vidal et al. (2015), são permitidos pelo IBAMA, além do arseniato de cobre cromatado, o uso de borato de cobre cromatado (CCB), ciflutrina, cipermetrina, deltametrina, fipronil, IPBC, creosoto, tanino, tribromofenol, quinolinolato de cobre, cardendazin, prochloraz, boratos, flúor, compostos a base de cobre e azole. Sendo que todas as atividades industriais de preservação de madeira são regulamentadas pela Portaria Interministerial n° 292, de 28 de abril de 1989; pela Instrução Normativa n° 05, de 20 de outubro de 1992 e pela Portaria n° 10 de 16 de fevereiro de 2005, visando garantir que as usinas de preservação atuem com equipamentos e instalações adequadas perante as exigências das normas trabalhistas, e cumprimento dos parâmetros estaduais e municipais relacionados ao meio ambiente (MONTANA QUÍMICA, 2016).

Apesar da efetividade no controle da biodeterioração, muitas das substâncias químicas utilizadas para a preservação da madeira são tóxicas, como no caso do CCA. O descarte desses resíduos é fator determinante de preocupação de diversas agências ambientais, pois mesmo com restrições, a madeira tratada ainda é amplamente comercializada no mundo. De acordo com Vidal et al. (2015), países como Japão, Indonésia, Suécia, Alemanha e Austrália aplicam restrições totais ou parciais com relação ao uso do CCA devendo-se à precaução quanto ao grau de lixiviação e descarte da madeira.

Ainda que em diversos países europeus, como Dinamarca e Suécia os produtos de CCA tenham sua aplicação proibida para uso doméstico e que nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) tenha declarado, em 2003 a decisão voluntária das indústrias em não mais empregar madeira tratada para uso residencial, no Brasil os resíduos gerados pela madeira contendo preservantes são tratados da mesma maneira que os demais resíduos sólidos, sujeitos à identificação de toxicidade de acordo com a norma brasileira NBR 10004, para a partir de então serem tomadas ações restritivas de disposição final. No entanto, são escassos os estudos sobre a classificação energética dos resíduos gerados por esses materiais (FERRARINI et al., 2012).

Apesar da existência de leis que garantam formas seguras de descarte, com a destinação de resíduos perigosos em aterros industriais como a Resolução n° 307, de 5 de julho de 2002, a separação e identificação desses materiais é dificultada pelo grande volume produzido, fazendo com que essas madeiras tendam a ser processadas pelo setor de reciclagem como materiais não

perigosos. Fortalecem esse contexto a dificuldade de se manter a identificação do tratamento ao longo de toda a vida útil da madeira, pois nem toda substância preservativa produz efeitos organolépticos que permitem distinguir, em um processo industrial, a presença de substâncias tóxicas.

Outra possibilidade para a reciclagem da madeira contaminada é a aplicação de tecnologias de tratamento térmico anteriores ao processo de incineração. Um sistema notável de recuperação dessa classe de madeira é o denominado Chartherm, onde é realizado o processamento de peças com auxílio de uma centrífuga retirando-se as porções minerais da fração carbonácea, produzindo um resíduo não perigoso, com possibilidades menos restritas de reutilização (HELSEN, 2009).

No entanto, essas alternativas parecem estar distantes da realidade brasileira, que no contexto de dificuldades para atender as diretrizes básicas da Política Nacional de Resíduos Sólidos e garantir as boas práticas de manejo, os atores recorrem à queima, para conversão energética da porção de biomassa presente na composição dos seus rejeitos. A percepção atual é de que a responsabilidade atribuída aos produtores, consumidores e organizações públicas de fiscalização não são suficientes para efetivamente restringir, ou ao menos, direcionar práticas eficientes de reciclagem de madeiras tratadas.

Com relação aos resíduos gerados pela indústria de painéis e demais setores moveleiros, o cenário não se altera substancialmente. De forma geral, de acordo com Cassilha et al. (2004) os resíduos dessa indústria podem ser classificados como cavacos, maravalhas, e pós, podendo ser encontrados puros, sem a presença de contaminantes ou associados com resinas, tintas, vernizes, colas, plásticos, metais e óleos (CAETANO; DEPIZZOL; REIS, 2017). Apesar do reconhecimento da necessidade em se reaproveitar os resíduos oriundos da madeira, a maior preocupação das empresas é que a sua disposição seja feita de modo legal, em aterros sanitários (CAETANO; DEPIZZOL; REIS, 2017)

No entanto, como as sobras de madeira, painéis, e partículas são resíduos considerados Classe II A – Não perigosos, seguindo os parâmetros da NBR 10004:2004, torna-se permitido com que sejam absorvidos pelas próprias indústrias, para geração de energia aplicada ao próprio processo produtivo ou que sejam encaminhados para empresas de gerenciamento de resíduos (CAETANO; DEPIZZOL; REIS, 2017). Da mesma forma que os resíduos de madeira bruta, as aparas de painéis e outros derivados podem ser utilizados na geração de energia por meio da queima em caldeiras (KOZAK et al., 2008).

São observadas legislações mais restritivas quanto à queima dos resíduos de painéis apenas em nível municipal e estadual e em regiões onde a produção desses produtos é destaque

por conta da indústria moveleira, como no caso do estado do Rio Grande do Sul. Como regra, a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luz Roessler (FEPAM), em conjunto com a Secretaria do Ambiente e Desenvolvimento Sustentável do estado, proíbe a queima de materiais derivados de painéis que tenham sido tratados com produtos halogenados, antifúngicos, tintas vernizes, adesivos e revestimentos plásticos. E aqueles que não possuem tais especificações podem apenas ser queimados em caldeiras e fornos com zona de queima mínima superior a 750 °C. Além disso, estabelece proibição da queima de painéis em atividades associadas com a indústria alimentícia (RIO GRANDE DO SUL, 2012; RIO GRANDE DO SUL, 2017).

Mesmo com o avanço de técnicas que permitem com que as indústrias diminuam a geração de resíduos e aumentem a eficiência na utilização de recursos, os resíduos continuam sendo gerados e a tendência é que as empresas busquem alternativas para a destinação final dos seus materiais residuais, visando manter uma boa imagem perante seus investidores e clientes. O mais comum é que sejam feitos acordos comerciais com o setor de reciclagem e empresas de gerenciamento de resíduos, para que recebam não só os resíduos industriais do setor madeireiro, mas também o volume de madeira originada após a comercialização, responsabilizando atores desse setor na definição de como a reutilização dos resíduos de madeira ocorrerá (LOUZADA JUNIOR et al., 2017). É necessário, portanto, entender como os contaminantes presentes nesses resíduos afetam sua aplicabilidade energética, para que seja possível conciliar a aquisição de combustíveis sólidos de alta qualidade para processos industriais com a diminuição do volume de resíduos sólidos depositados em aterros.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Considerando a grande heterogeneidade dos resíduos sólidos urbanos e a dificuldade de se realizar uma amostragem representativa dos derivados de madeira que os constituem, optou-se por utilizar materiais novos, sem uso prévio, obtidos diretamente do mercado madeireiro. Essa decisão também foi assumida visando diminuir a influência do tempo de estocagem e associação com contaminantes nos parâmetros químicos avaliados. Dessa forma foi possível garantir uma maior confiabilidade dos resultados excluindo-se as possíveis variações na composição química dos materiais, ocasionadas por fatores ambientais como intempéries e demais condições associadas ao seu uso.

Para o estudo foram caracterizados os materiais comumente encontrados no mercado de produtos madeireiros e derivados, como painéis de madeira reconstituída, madeiras não tratadas e madeiras contendo CCA como substância preservante, em estado comercial, ou seja, em pedaços com dimensões irregulares em formato de toretes e tábuas. A escolha dos produtos de madeira para caracterização ocorreu com o objetivo de englobar o maior número de características comuns entre os mais diversos produtos madeireiros disponíveis atualmente no mercado. A partir disso, foram amostrados:

- madeira processada de pinus não tratada (virgem);
- madeira de pinus impregnada com CCA;
- madeira de eucalipto não tratada (virgem);
- madeira de eucalipto impregnada com CCA;
- painel de MDF sem revestimento;
- painel de MDF com revestimento melamínico;
- mix.

As amostras foram definidas, portanto, seguindo essas classes de materiais, com a adição de um tratamento representado pela mistura de todos eles (mix), utilizando cada material em proporções iguais.

3.2 Metodologia

3.2.1 Amostragem

O procedimento de coleta foi realizado seguindo um parâmetro que produzisse 9 amostras para cada tratamento. Foram reunidas ao todo, 54 amostras, totalizando aproximadamente 7 kg de material por tratamento.

Todo o material bruto foi processado em formato prismático de aproximadamente 50 x 30 mm (Figura 1) e homogeneizado para constituir uma amostra composta de 4,5 kg para cada tratamento, contendo 0,5 kg de cada amostra individual. A partir de então, toda a quantidade foi moída até a obtenção de um material particulado com dimensões entre 3 e 5 mm. Desse total, 100 g foram moídos em moinho de facas tipo Willey Marconi - MA 340, utilizando velocidade fixa de 1750 rpm e peneira de 30 mesh para a realização das análises laboratoriais. A redução de peso para as análises físico-químicas foi realizada de acordo com a norma de preparação de amostras para combustíveis sólidos, CEN/TS 14780:2005 (CEN, 2005).

Figura 1 - Resultado da padronização dos materiais lignocelulósicos após o primeiro procedimento de preparação das amostras coletadas



Item I – Eucalipto não tratado; Item II – Pinus não tratado; Item III – Eucalipto tratado; Item IV – Pinus tratado; Item V – Painel não revestido; Item VI – Painel revestido.

Fonte: Elaboração própria.

3.2.2 Análise imediata

Para a determinação do teor de materiais voláteis, teor de cinzas e carbono fixo não foi realizada uma separação granulométrica do material. Todo o material resultante do processo de moagem foi utilizado para a análise imediata. A não separação se deu para melhor caracterizar os tratamentos, sem que houvesse a exclusão de determinadas frações granulométricas e para aproximar os resultados à semelhança ao que ocorre em um processo industrial de moagem e queima de resíduos madeireiros. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.2.3 Umidade

A umidade foi determinada com o material variando nas granulometrias de 3 a 5 mm, após um período de duas semanas armazenado em sacos plásticos desde o processo de coleta. Cerca de 150 g de cada material foram levadas à estufa de secagem com circulação de ar MA035/1 até atingirem massa constante para o cálculo do teor de umidade. O procedimento foi realizado em triplicata. A umidade em base úmida e base seca foi estabelecida de acordo com as Equação 1 e 2, respectivamente.

$$U_{bu} = (P_a / (P_{ms} + P_a)) \times 100 \text{ (Equação 1)}$$

Em que:

U_{bu} = Umidade em base úmida, %;

P_a = Massa da água;

P_{ms} = Massa da matéria seca

$$U_{bs} = (P_a / P_{ms}) \times 100 \text{ (Equação 2)}$$

Em que:

U_{bs} = Umidade em base seca, %.

3.2.4 Teor de materiais voláteis

O processo de determinação de materiais voláteis foi realizado com o material previamente seco em estufa. O procedimento baseou-se na norma ASTM E872-82 (2013). Três cadinhos para cada tratamento foram calcinados durante 30 minutos a 750 °C para descontaminação. Aproximadamente 1 grama de material foi pesado para cada cadinho em balança analítica da marca Shimadzu AUY220. As triplicatas foram levadas à uma mufla da marca Jung, modelo 0212, à uma temperatura de 900 °C. O tempo de permanência foi cronometrado, seguindo por 7 minutos com a porta da mufla fechada. Ao fim desse período, os cadinhos foram resfriados em dessecador por 40 minutos e pesados em balança analítica da marca Shimadzu AUY220.

O cálculo do teor de materiais voláteis ocorreu de acordo com a Equação 3.

$$T_v = (m_2 - m_3) / (m_2 - m_0) \times 100 \text{ (Equação 3)}$$

Em que:

T_v = Teor de materiais voláteis, %;

m_0 = Massa do cadinho seco;

m_2 = Massa do cadinho + massa da biomassa;

m_3 = Massa do cadinho + massa da biomassa pós mufla.

3.2.5 Teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas foi realizada de acordo com a norma ASTM D1102-84 (2013). As amostras (1 g) foram pesadas em cadinhos previamente calcinados a uma temperatura de 750 °C por 30 minutos. Depois, levadas ao forno tipo mufla da marca JUNG, modelo 0212 por 6 horas a uma temperatura de 600 °C. Ao término do tempo estabelecido, os cadinhos contendo as cinzas foram resfriados em dessecador por 40 minutos e pesados em balança analítica da marca Shimadzu AUY220.

O cálculo do teor de cinzas foi feito segundo a Equação 4.

$$T_c = ((P_{ac} - P_{cad}) / (P_{as})) \times 100 \text{ (Equação 4)}$$

Em que:

T_c = Teor de cinzas, %;

P_{ac} = Massa das cinzas + massa do cadinho;

P_{cad} = Massa do cadinho;

P_{as} = Massa da amostra seca.

3.2.6 Teor de carbono fixo

Os valores de carbono fixo foram calculados pela diferença entre os valores do teor de materiais voláteis e o de cinzas de acordo com a Equação 5.

$$T_{cf} = 100 - (T_v + T_c) \text{ (Equação 5)}$$

Em que:

T_{cf} = Teor de carbono fixo, %;

T_v = Teor de materiais voláteis, %;

T_c = Teor de cinzas, %.

3.3 Poder calorífico superior

O poder calorífico superior de cada tratamento foi obtido utilizando uma bomba calorimétrica IKA C200, com as amostras previamente secas em estufa, de acordo com a norma ASTM D2015-00 (2000). As análises ocorreram em triplicata.

3.4 Análise termogravimétrica

As análises da degradação do material foram realizadas no equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Pyris 1 TGA. Para o ensaio foi utilizada atmosfera de ar sintético, com fluxo de

20 ml.min⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ até 750 °C. Antes dos ensaios, as amostras foram previamente secas em estufa.

Foram utilizadas partículas com granulometria inferior a 30 mesh (0,59 mm) e massa inicial de 15 mg. Os dados coletados foram processados para a geração de gráficos contendo a curva de perda de massa além de sua derivada.

3.5 Microscopia eletrônica de varredura

As cinzas dos materiais coletadas após a realização da queima em mufla foram analisadas através da microscopia eletrônica de varredura para uma caracterização estrutural e semiquantitativa dos elementos químicos presentes nas amostras.

Os ensaios foram conduzidos com auxílio do microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi, modelo TM3000, acoplado a uma sonda de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) responsável pela obtenção das microanálises elementares. As amostras foram fixadas em suporte metálico sobre fita adesiva dupla face de carbono. A tensão de aceleração aplicada foi de 15 kV.

A identificação dos elementos nos gráficos originados do EDS foi feita seguindo um padrão pré-estipulado para a intensidade. Apenas os picos maiores ou iguais à contagem de 0,4 cps/ev (contagens por segundo por elétron-volt) foram considerados ao longo de todo o espectro de 0 a 10 keV (kilo-elétron-volt). Valores menores a esse parâmetro de intensidade não foram considerados, apesar da presença desses elementos nas amostras.

3.6 Análise elementar da madeira

A preparação das amostras foi realizada aplicando-se o método da digestão úmida, de acordo com a norma 3050B da United States Environmental Protection Agency (1996), com a inclusão de um ciclo de digestão adicional para todos os materiais. As amostras de material particulado menores do que 30 mesh (5 g) foram acondicionadas em frascos do tipo Erlenmeyer de 200 ml contendo 15 ml de HNO₃ por 24 horas. Ao fim desse período, mais 10 ml de HNO₃ foram adicionados aos frascos, que seguiram para uma manta de aquecimento para o processo de refluxo por 6 horas sob uma temperatura de 55 °C. Ao fim do processo foi verificada a necessidade da aplicação de mais 10 ml de HNO₃ e refluxo adicional para a conclusão da digestão. Após o resfriamento das amostras, 20 ml de H₂O₂ foram adicionados com o retorno dos frascos à manta de aquecimento por mais 2 horas. Além das amostras, um conjunto de três frascos contendo apenas os reagentes foi estabelecido como controle analítico em branco. Para a leitura no equipamento, as soluções resultantes foram filtradas e diluídas a 100 ml utilizando-se água deionizada.

As análises elementares foram conduzidas por meio da técnica de Espectrometria de Emissão Atômica (ICP-AES) para determinação dos seguintes elementos inorgânicos: Zn; Cd; Cu; Ni; As; Pb; Mn e Cr.

3.7 Análise estatística

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com sete tratamentos. Respeitando-se as exigências estatísticas, os dados obtidos da análise imediata e elementar foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao Teste de Tukey (com 5% de significância). Todos os testes foram calculados com o software R versão 3.1.3 (R Core Team, 20150).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise imediata e poder calorífico superior

A Tabela 1 apresenta os valores obtidos para a umidade dos produtos de madeira e derivados coletados na cidade de Sorocaba – SP.

Tabela 1 - Umidade dos produtos de madeira e derivados coletados no município de Sorocaba - SP

Biomassa	U_{bu} (%)	U_{bs} (%)
Pinus Não Tratado	11,40 ± 0,03	12,87 ± 0,035
Pinus Tratado	14,01 ± 0,01	16,29 ± 0,013
Eucalipto Não Tratado	11,76 ± 0,11	13,32 ± 0,14
Eucalipto Tratado	12,52 ± 0,01	14,31 ± 0,01
Painel Não Revestido	7,70 ± 0,16	8,34 ± 0,18
Painel Revestido	6,81 ± 0,24	7,31 ± 0,27
Mix	10,56 ± 0,34	11,80 ± 0,42

U_{bu}: Umidade em base úmida; U_{bs}: Umidade em base seca. Fonte: Elaboração Própria.

Os dados obtidos para umidade representam o que pode ser considerada a maior vantagem da biomassa lenhosa oriunda dos resíduos. Em geral, como se trata de um material processado e previamente seco, espera-se que a madeira possua uma baixa umidade. Para o emprego energético, a umidade é o fator de maior importância quando considerada a eficiência de queima da biomassa, uma vez que em excesso, gera grandes variações na produção energética do aparelho de combustão (BORIOUCHKINE; ZAKHAROV; JAMSA-JOUNELA, 2012; BRAND; GIESEL, 2017). A perda energética em biomassas com elevada umidade é caracterizada pela necessidade da evaporação da água presente em suas células antes que o processo de combustão se inicie. Altos valores de umidade provocam a redução do poder calorífico líquido (PCL), devido ao aumento da perda de calor não recuperável transportado pelos gases da combustão (LUK et al., 2013).

A exigência de energia para que a evaporação ocorra reduz a eficiência energética do sistema, e reduz potencialmente também, a temperatura de combustão, o que pode resultar na combustão incompleta do combustível utilizado e dificuldades operacionais na caldeira (BELBO, 2006). Para materiais com umidade entre 10-15 % além dos benefícios operacionais é observada uma redução das emissões de gases de combustão (SELIVANOV et al., 2012; STAHL et al., 2004).

A umidade também é responsável pelas variações de massa da biomassa utilizada. Uma biomassa com alto conteúdo de água possui uma energia líquida muito menor, o que acarreta em um transporte e armazenamento menos eficientes. Com menos energia disponível na relação massa seca/água, o armazenamento de materiais sem controle de umidade ainda pode aumentar o risco de compostagem, diminuindo ainda mais a eficiência do processo de conversão energética (STAHL et al., 2004).

Muitos pesquisadores estudando essa relação de eficiência demonstraram que a umidade mais baixa contribui para reduzir o consumo de combustíveis auxiliares na caldeira, além de aumentar a relação de toneladas de vapor produzida por tonelada de biomassa utilizada, identificando como vital a prática da secagem da biomassa para atingir níveis eficientes do sistema (BRAND; GIESEL, 2017; LUK et al., 2013). O fato de a biomassa já estar seca antes do processo de conversão energética, representa uma vantagem não só no caso da combustão. Nos processos de gaseificação e pirólise, os maiores valores de umidade não só aumentam o consumo de energia para a evaporação, como também aumentam o consumo de oxigênio para a manutenção da temperatura do sistema, devido à promoção do processo endotérmico de mudança de água para vapor (LUK et al., 2013).

Rajendran (2017), analisando a eficiência gerada pela queima da biomassa em uma análise técnico-econômica determinou que a alta umidade foi diretamente responsável pela inviabilidade do processo de geração energética por combustão de biomassa. Com os menores índices de custos de capital e de operação, a rentabilidade na geração de energia utilizando a biomassa já seca em campo foi maior. Um aspecto importante observado pelo autor foi que nos cenários de maior umidade da biomassa, o consumo de energia dos picadores foi menor do que quando utilizados para triturar a biomassa seca. No entanto, o melhor rendimento energético da biomassa seca no momento da queima fez com que o saldo do processo ainda fosse maior, demonstrando que para o empreendimento, a queima de um material previamente seco em campo foi essencial para sua viabilidade econômica (RAJENDRAN, 2017).

Analisando o cenário sob o ponto de vista dos baixos valores de umidade apresentados para os materiais no presente trabalho, bem abaixo dos 30 a 60% normalmente encontrados para biomassas no seu estado natural de acordo com Selivanovs et al. (2012), é esperado que o mesmo comportamento descrito por Rajendran (2017) ocorra, em que a sua eficiência energética somada à diminuição dos custos pela dispensa do uso de secadores compense demais fatores, como o teor de contaminantes. E que a sua produtividade ao menos se mantenha semelhante ao da madeira oriunda de plantios energéticos, onde a biomassa é cultivada desde o princípio para essa finalidade.

Considerando também a possibilidade de briquetagem, a umidade tem um papel crucial no processo de densificação da biomassa. O conteúdo de água é o fator de maior importância na influência da qualidade do material formado, podendo atuar como um agente aglutinante que afeta a durabilidade mecânica e na quantidade de finos e também como um lubrificante que resulta em um menor consumo de energia nos processos de moagem (SAMUELSSON et al., 2012). De acordo com Stahl et al. (2004), considerando um aumento no mercado de pellets e briquetes para geração de energia, a demanda por matérias primas secas também aumentará, uma vez que os teores praticados por fabricantes desses aglomerados utilizam biomassas com umidade entre 8 a 12%. Essa faixa ótima de umidade para densificação varia de acordo com o material, que, no entanto, deve sempre permanecer a níveis mais baixos quando comparada à biomassa no seu estado natural.

Estudando as variáveis no processo de densificação de silagem de milho, Mani, Tabil e Sokhansanj (2006) encontraram valores ótimos na faixa de 5 a 10% de umidade, produzindo briquetes mais densos, estáveis e com maior durabilidade do que os testados a 15%. Li e Liu (2000), recomendaram valores ótimos próximos a 8% para resíduos de madeira para a produção de briquetes com maior densidade, e entre 5 e 12% para melhores resultados de armazenamento.

Portanto, sob o ponto de vista da umidade, não existem aspectos restritivos quanto ao uso da biomassa residual caracterizada pelo presente estudo para o emprego em processos de conversão energética. Pelo contrário, a tendência da não obrigatoriedade do uso integrado de procedimentos de secagem faz com que o processo consuma menos energia e possivelmente apresente melhores rendimentos. Contudo, se faz necessária a realização de trabalhos para avaliar diretamente a influência da umidade na viabilidade econômica da biomassa reciclada em processos de queima, sua associação com a presença de contaminantes e capacidade de compactação.

A Tabela 2 apresenta os valores médios obtidos para o teor de voláteis, teor de carbono fixo, teor de cinzas e poder calorífico superior, produzidos pela queima da madeira sólida e painéis em condições laboratoriais.

Tabela 2 - Valores médios obtidos para os parâmetros da análise imediata dos produtos de madeira e derivados

Biomassa	TV (%)	TCz (%)	TCF (%)	PCS (kcal/kg)
Pinus Não Tratado	84,22 ± 0,48 ^a	0,22 ± 0,04 ^a	15,57 ± 0,43 ^a	4622,14 ± 3,38 ^a
Pinus Tratado	78,29 ± 0,43 ^d	2,77 ± 0,04 ^f	18,95 ± 0,43 ^b	4514,46 ± 11,99 ^{bcd}
Eucalipto Não Tratado	84,00 ± 0,11 ^a	0,39 ± 0,05 ^b	15,60 ± 0,09 ^a	4523,43 ± 41,57 ^{bcd}
Eucalipto Tratado	84,08 ± 0,15 ^a	0,77 ± 0,02 ^c	15,14 ± 0,17 ^a	4547,86 ± 22,05 ^{abc}
Painel Não Revestido	81,11 ± 0,23 ^b	0,52 ± 0,02 ^b	18,37 ± 0,25 ^b	4472,16 ± 14,03 ^{cd}
Painel Revestido	79,79 ± 0,25 ^c	1,37 ± 0,08 ^e	18,84 ± 0,17 ^b	4451,01 ± 19,94 ^d
Mix	80,71 ± 0,51 ^{bc}	0,96 ± 0,02 ^d	18,33 ± 0,48 ^b	4577,32 ± 27,88 ^{ab}

TV: Teor de materiais voláteis e desvio padrão; TCz: Teor de cinzas e desvio padrão; TCF: Teor de carbono fixo e desvio padrão; PCS: Poder calorífico superior e desvio padrão. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si a 5% de significância pelo teste de Tukey. Fonte: Elaboração Própria.

Os valores determinados para as biomassas virgens são semelhantes aos obtidos por Telmo, Lousada e Moreira (2010), que estudando mais de 15 espécies, entre coníferas e folhosas, obtiveram valores médios de 82,8% ±3,2 de materiais voláteis para folhosas e 84,2% ±1,3 para coníferas; 0,8% ±0,8 de cinzas para folhosas e 0,3% ±0,1 para coníferas; e 16,4% ±2,8 de carbono fixo para folhosas e 15,5% ±1,2 para coníferas. Todos os valores observados para o poder calorífico se encontram dentro da variação observada pelos autores, de 4203,65 a 4944,11 kcal/kg para as espécies amostradas. Ainda de acordo com os mesmos autores, os valores médios descritos como típicos para as madeiras de coníferas e folhosas na norma CEN/TS 14961 (2005) de caracterização de combustíveis sólidos são 4824,68 e 4896,34 kcal/kg, respectivamente.

Entretanto, os resultados da análise imediata demonstraram que no processo de queima, os materiais tendem a apresentar comportamentos distintos. Os efeitos causados pela presença dos sais de CCA podem ser melhor observados para a madeira de pinus, que apresentou uma redução de 5,9 pontos percentuais no teor de materiais voláteis, um aumento de 2,55 pontos percentuais na produção de cinzas e aumento de 3 pontos percentuais no teor de carbono fixo. Além disso, foi possível observar uma redução média de 107 kcal/kg do poder calorífico

superior. Para a madeira de eucalipto, no entanto, os efeitos dos sais de CCA na madeira foram menos influentes nos resultados da análise imediata. Houve um aumento de 0,38 pontos percentuais no teor de cinzas para as amostras contendo os sais de CCA. Não foi possível observar uma variação significativa do teor de voláteis, carbono fixo e poder calorífico superior.

De fato, os resultados mais significativos referem-se ao aumento do teor de cinzas observado para as amostras tratadas. Para a madeira de eucalipto esse aumento representou o dobro da quantidade gerada pela biomassa não tratada, enquanto que para o pinus, a quantidade de resíduos foi quase treze vezes maior. Esse comportamento indica que a presença de CCA na madeira pode alterar os parâmetros energéticos da biomassa, dos quais, o conteúdo de cinzas aparenta ser a propriedade mais sensível a mudanças em relação a presença desses sais. Sendo que a influência do CCA na performance da madeira como combustível parece estar condicionada, entre outros fatores, à sua concentração e capacidade de retenção aos componentes lignocelulósicos.

A principal influência do revestimento melamínico presente nas amostras de painel revestido também foi o aumento da geração de resíduos. Os valores obtidos foram quase três vezes maiores em comparação às cinzas do painel sem revestimento. Não foi possível observar alterações de mesma magnitude para as demais propriedades. De fato, apenas o teor de materiais voláteis foi 1,3 pontos percentuais menor. Realizando uma comparação entre o painel e as demais biomassas virgens foi possível observar que as substâncias adesivas presentes na composição do MDF não contribuíram significativamente para um aumento do teor de voláteis. No entanto, o significativo aumento do carbono fixo para os painéis em comparação com o eucalipto virgem pode ser indicativo da influência exercida por colas e demais polímeros utilizados na sua fabricação.

O conteúdo total de cinzas e sua composição química são dois aspectos essenciais das características da biomassa. A composição das cinzas influencia o comportamento do material quando submetido a altas temperaturas podendo causar formação de escória, incrustações e consequentemente corrosão e entupimentos, culminando em sérios problemas operacionais nos sistemas de queima, como redução da eficiência, da capacidade e disponibilidade das instalações (QUAAK; KNOEF; STASSEN, 1998; VAMVUKA; KAKARAS, 2011). O cenário composto pela queima de biomassas heterogêneas, como no caso da madeira reciclada é ainda mais complexo, pois a interação entre os materiais combustíveis impede a predição da formação de cinzas, baseado na produção individual (VAMVUKA; KAKARAS, 2011).

Do ponto de vista tecnológico, a alta produção de cinzas em conjunto com alta umidade, são os principais fatores que afetam a queima de qualquer tipo de biomassa (BELBO, 2006).

Dessa forma é possível identificar de forma concreta, o principal efeito negativo causado pela presença dos sais preservantes e do revestimento plástico na queima de madeira reciclada. A presença de componentes que aumentam significativamente o rendimento de cinzas dos combustíveis sólidos tende a agravar as dificuldades operacionais em um contexto de processamento industrial desses materiais, uma vez que, os elevados valores obtidos não correspondem aos efeitos de contaminantes externos.

De acordo com Belbo (2006), existem várias medidas para o controle da qualidade do biocombustível. Para a biomassa reciclada, além de mensurar os parâmetros relevantes de geração de energia ao final da cadeia de produção, é extremamente necessário que haja um controle de toda a cadeia produtiva, uma vez que a alta heterogeneidade apresentada por esse tipo de biomassa configura um risco não só para a manutenção de bons indicadores ambientais, mas também para os índices de produtividade energética.

4.2 Análise elementar da madeira

Os principais elementos constituintes da madeira são carbono, variando de 45 a 50 % da massa, seguido por oxigênio com 40 a 50 %, hidrogênio com cerca de 6 % e nitrogênio com menos de 1 % (CHANDRASEKARAN et al., 2012). Outros importantes elementos em ordem de representação são cálcio, potássio, sódio, magnésio, ferro e alumínio, sendo possível ainda, identificar o cádmio, cromo, cobre, níquel, zinco, arsênio, mercúrio e chumbo como elementos de menor representação em quantidade na composição da biomassa (TELMO; LOUSADA; MOREIRA, 2010).

As variações da concentração elementar das biomassas são atribuídas à inúmeros fatores, desde a origem da espécie, sua localização geográfica, características do solo, até as práticas de manejo, como o uso de fertilizantes, pesticidas, práticas de colheita e transporte (CHANDRASEKARAN et al., 2012). Contudo, para a madeira reciclada, a associação com contaminantes inerentes ao processo de produção, como tintas, vernizes e demais tratamentos químicos é agregada aos fatores de variação (CHANDRASEKARAN et al., 2012).

Os resultados da caracterização elementar dos produtos de madeira e derivados para a quantificação de elementos inorgânicos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química elementar dos produtos de madeira e derivados, em mg.kg-1 de massa seca.

	Pinus não tratado	Pinus tratado	Eucalipto não tratado	Eucalipto tratado	Painel não revestido	Painel Revestido	Mix
Zn	5,61 ± 0,42 ^c	48,99 ± 1,39 ^f	2,14 ± 0,33 ^a	12,90 ± 0,57 ^d	4,37 ± 0,18 ^b	6,16 ± 0,14 ^c	24,57 ± 3,57 ^e
Cd	0,04 ± 0,001 ^c	136,39 ± 5,70 ^e	0,08 ± 0,02 ^{bc}	28,21 ± 0,36 ^d	0,15 ± 0,08 ^{ab}	0,22 ± 0,01 ^a	0,00
Cu	1,39 ± 0,05 ^a	3877,46 ± 460,72 ^e	1,79 ± 0,50 ^a	538,91 ± 2,50 ^c	1,88 ± 0,20 ^a	8,88 ± 0,30 ^b	771,29 ± 23,15 ^d
Ni	0,76 ± 0,13 ^a	0,93 ± 0,16 ^a	0,58 ± 0,27 ^a	1,53 ± 0,13 ^b	0,62 ± 0,18 ^a	0,95 ± 0,08 ^a	0,71 ± 0,13 ^a
As	2,15 ± 0,25 ^{ab}	6694,49 ± 378,26 ^f	4,42 ± 1,35 ^b	1191,35 ± 7,39 ^d	1,14 ± 0,36 ^a	7,98 ± 1,32 ^c	1336,23 ± 38,12 ^e
Pb	1,51 ± 0,19 ^a	10,65 ± 0,25 ^c	1,36 ± 0,36 ^a	5,91 ± 0,32 ^b	1,35 ± 0,37 ^a	12,90 ± 4,29 ^c	1,69 ± 0,21 ^a
Mn	55,90 ± 1,46 ^b	51,65 ± 2,58 ^c	17,10 ± 1,00 ^d	48,21 ± 0,5 ^c	66,50 ± 1,07 ^a	57,86 ± 0,64 ^b	0,49 ± 0,28 ^e
Cr	0,61 ± 0,04 ^a	4037,83 ± 153,48 ^e	1,85 ± 1,30 ^a	1103,49 ± 26,02 ^c	0,92 ± 0,12 ^a	12,22 ± 0,65 ^b	1180,67 ± 32,63 ^d

Valores médios seguidos pelo desvio padrão. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si a 5% de significância pelo teste de Tukey.

Fonte: Elaboração Própria.

Enquanto os elementos principais possuem relevância em consequência de seu efeito corrosivo e eventualmente de formação de depósitos ao longo do processo de queima, os elementos com menor presença na composição da madeira possuem relevância quando consideradas as emissões de particulados, assim como a avaliação dos impactos gerados pela produção e disposição final das cinzas (TAFUR-MARINOS et al., 2014; TELMO; LOUSADA; MOREIRA, 2010).

As concentrações obtidas para as biomassas virgens estão dentro dos limites estabelecidos pela norma CEN/TS 14961 (2005), para cinco microelementos da madeira de coníferas e folhosas. Os valores de referência, expressos em mg.kg^{-1} , são: cádmio ($<0,05$ a $0,50$); cromo ($0,2$ a 10); cobre ($0,5$ a 10); níquel ($<0,1$ a 10) e zinco (5 a 100) (CEN/TS 14961, 2005). Os dados foram similares às concentrações médias obtidas por Telmo, Lousada e Moreira (2010) para o manganês ($45,83 \pm 24,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $54,64 \pm 76,1 \text{ mg.kg}^{-1}$), cromo ($0,55 \pm 0,35 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $0,53 \pm 0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$) e cádmio ($0,01 \pm 0,35 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $0,03 \pm 0,6 \text{ mg.kg}^{-1}$) determinados para coníferas e folhosas, respectivamente. Os dados foram semelhantes também às concentrações obtidas para o zinco ($7,11 \pm 4,5 \text{ mg.kg}^{-1}$), cádmio ($0,01 \pm 0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$), cobre ($1,5 \pm 0,75 \text{ mg.kg}^{-1}$), níquel ($0,56 \pm 0,46 \text{ mg.kg}^{-1}$), manganês ($97,5 \pm 78,8 \text{ mg.kg}^{-1}$) e cromo ($1,31 \pm 2,28 \text{ mg.kg}^{-1}$) em cavacos comerciais de madeira amostrados por Chandrasekaran et al. (2012). Os valores determinados para chumbo e arsênio, no entanto, foram superiores aos obtidos por Tafur-Marinos et al. (2016) estudando cavacos comerciais de madeira, utilizados para pirólise e gaseificação, de $0,077 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o arsênio e $0,74 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o chumbo.

De maneira geral foi possível observar diferenças significativas na composição da madeira tratada em relação às não tratadas para a maioria dos elementos considerados. Como esperado, a concentração dos metais para as biomassas virgens foi baixa. A impregnação com o CCA produziu o aumento não só da concentração de cobre, cromo e arsênio, mas também para o zinco, cádmio e chumbo. O aumento da concentração do manganês foi observado apenas para a madeira de eucalipto, assim como o níquel que nas demais biomassas permaneceu sem alterações significativas. Os resultados indicam que a presença de madeira tratada na composição de resíduos lignocelulósicos, invariavelmente eleva as concentrações de metais pesados, não apenas influenciado pela presença dos sais de CCA, mas também de outras substâncias possivelmente associadas ao processo de tratamento.

Em comparação com os dados da literatura, as concentrações para a madeira tratada foram superiores às obtidas por Junges (2015) para o arsênio ($1480 \pm 64 \text{ mg.kg}^{-1}$), cromo ($1900 \pm 7 \text{ mg.kg}^{-1}$) e cobre ($1263 \pm 35 \text{ mg.kg}^{-1}$) em amostras da porção externa de postes de eucalipto usados e inferiores aos 16300 mg.kg^{-1} (As), 7100 mg.kg^{-1} (Cu) e 19100 mg.kg^{-1} (Cr)

determinados por Helsen e Van den Bulck (2000) para madeiras de pinus impregnada com a solução preservante contendo 32,6 % de pentóxido de arsênio, 49,2 % de trióxido de cromo e 18,2 % de óxido de cobre, tratada sob condições laboratoriais.

As características de alta concentração em conjunto com a alta integração biomassa-contaminante, estabelecem a madeira tratada como uma importante fonte de arsênio, cromo, chumbo, cobre e zinco dentre os resíduos sólidos (KROOK; MARTENSSON; EKLUND, 2006).

Outro importante aspecto observado nos resultados, e que em seguida servirá como base para as posteriores discussões sobre a influência dos sais de CCA no comportamento térmico da madeira como apresentado no item 4.3 Análise termogravimétrica, foi a menor concentração obtida para o cromo, cobre e arsênio na madeira de eucalipto em comparação ao pinus tratado. Uma possível explicação para a menor presença desses elementos está baseada nos diferentes aspectos anatômicos entre coníferas e folhosas, que podem ter influenciado na permeabilidade e penetração dos sais, como a maior densidade e a presença de vasos de condução nas folhosas com diferentes tamanhos, frequências e distribuição (AMARAL, 2012).

É importante salientar, no entanto, que os valores obtidos no presente trabalho devem ser interpretados com a ressalva de que as amostras são oriundas de materiais sem uso prévio, e que, portanto, não foram expostas às intempéries, proporcionando uma maior fixação desses elementos na madeira. Soma-se a esse fator, o desconhecimento da formulação dos sais de CCA utilizados industrialmente para a impregnação dos materiais amostrados.

Quanto a composição obtida para os painéis, a comparação permite inferir que o revestimento melamínico contribuiu para um aumento das concentrações de todos os elementos considerados, com exceção do manganês e do cádmio. As maiores diferenças foram observadas para o chumbo, cromo, cobre e arsênio. Esses resultados corroboram com observações feitas na literatura referente à presença dos tratamentos superficiais da madeira, como pinturas e revestimentos em geral, já que esses tendem a elevar a concentração de zinco, cádmio, chumbo, cobre, cromo e mercúrio devido à presença de compostos para pigmentação, secagem e biocidas (KROOK; MARTENSSON; EKLUND, 2006).

No entanto, os valores obtidos para o painel revestido foram inferiores às concentrações estimadas para o cromo (19 mg.kg^{-1}), chumbo (182 mg.kg^{-1}), zinco (2070 mg.kg^{-1}) e cádmio ($0,7 \text{ mg.kg}^{-1}$), relativas às madeiras superficialmente tratadas utilizadas para a combustão nos processos de geração de energia na Suécia em conjunto com demais resíduos de madeira (KROOK; MARTENSSON; EKLUND, 2006).

A avaliação dos resultados determinados para a mistura entre todos os materiais amostrados possibilita a observação da tendência de atenuação das altas concentrações obtidas individualmente, indicando que a mistura heterogênea das biomassas tende a reduzir o efeito individual das altas concentrações de contaminantes. Possivelmente esse é o efeito observado durante o processamento de grandes quantidades heterogêneas de biomassa para a geração de energia, principalmente as oriundas dos resíduos sólidos. De fato, de acordo com o obtido por Edo et al. (2016) para os resíduos sólidos urbanos na Suécia houve uma variação considerável na concentração de As (0,10-270 mg.kg⁻¹), Pb (1,80-2900 mg.kg⁻¹), Cu (3,6-3200 mg.kg⁻¹) e Cr (1,5-313 mg.kg⁻¹), entre os anos de 2004 e 2013.

Os valores obtidos para a concentração dos elementos identificados como contaminantes indicam que para o melhor uso de resíduos de madeira na geração de energia é necessário classificar corretamente cada constituinte do conjunto a ser processado, pois claramente os materiais considerados nesse estudo possuem significativas concentrações de elementos tóxicos. Esses resultados estão em concordância com os obtidos por Krook et al. (2008) que indicam que sem a correta destinação, uma alta taxa de recuperação desses resíduos lignocelulósicos pode significar a geração de problemas futuros de poluição.

A estipulação de classes de resíduos sólidos está presente em uma série de recentes normas internacionais que objetivam categorizar os materiais de acordo com seus parâmetros energéticos em conjunto com os riscos ambientais associados, como a EN ISO 17225-1 (2014) e a EN 15359 (2011). Em países que utilizam grandes quantidades desses recursos residuais para a geração de energia, como a Finlândia, as classes determinam o destino que os materiais recebem dentro do fluxo de reaproveitamento de acordo com a presença de elementos contaminantes (ALAKANGAS et al., 2015). Nesse país, as categorias A e B, classificadas segundo a norma EN ISO 17225-1 representam os subprodutos da indústria florestal que não possuem restrições quanto ao aproveitamento energético para unidades de processamento acima de 5MWth. (ALAKANGAS et al., 2015). Para esses materiais, os valores limiares para as concentrações de contaminantes são baseados na madeira virgem seca e de acordo com Alakangas et al. (2015) se apresentam para os principais metais pesados como: < 1 mg.kg⁻¹ para o cádmio; ≤ 50 mg.kg⁻¹ para o chumbo; ≤ 200 mg.kg⁻¹ para o zinco e ≤ 70 mg.kg⁻¹ para a somatória das concentrações de cromo, cobre e arsênio, sendo que esse último não pode ultrapassar a concentração individual de 10 mg.kg⁻¹.

Portanto, comparando os valores limites aplicados pela legislação finlandesa com os resultados obtidos para os materiais coletados para o presente trabalho, apenas as biomassas contendo os sais de preservação não pertenceriam à classe B de caracterização. De acordo com

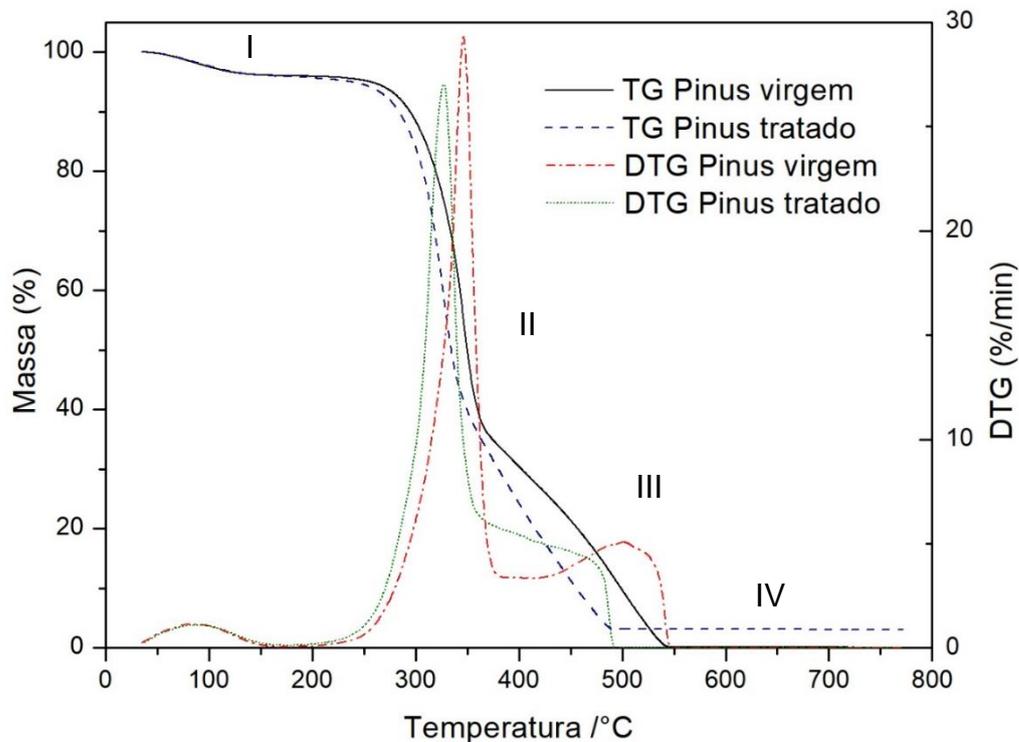
Alakangas et al. (2015), se os painéis apresentassem valores superiores aos limites estabelecidos para os metais pesados, por possuírem compostos halogenados em sua composição, deveriam seguir para a incineração em unidades de processo obedecendo normas específicas da Lei de Incineração de Resíduos do país. De acordo com esses mesmos parâmetros, a madeira tratada impregnada com preservantes deveria ser considerada um resíduo classe D, correspondente aos resíduos perigosos e impedida de ter seu potencial energético aproveitado (ALAKANGAS et al., 2015). É possível observar também que o mix, mesmo com o efeito de diluição da concentração dos metais pesados, não teria como destino o aproveitamento energético.

4.3 Análise termogravimétrica

A degradação da biomassa pode ser interpretada como um processo constituído de três etapas, baseadas nas diferentes características térmicas dos seus três principais componentes (celulose, lignina e hemiceluloses) (BIANCHI et al., 2010; POPESCU et al., 2011). No início, a degradação é resultado da perda da fração mais reativa, em baixas temperaturas, composta principalmente pela hemicelulose (POPESCU et al., 2011). A medida em que a temperatura aumenta, tem início a segunda fase, onde a celulose inicia a sua degradação, ocorrendo em sobreposição com a degradação da lignina e outros compostos termicamente mais resistentes, em temperaturas próximas a 400 °C. A última etapa é caracterizada pela finalização da conversão da celulose e a continuidade da degradação da lignina, principalmente em temperaturas superiores a 400 °C (SEBIO-PUÑAL et al., 2012; SOARES, 2011).

Portanto, com o intuito de estudar o comportamento da queima dos materiais oriundos da madeira residual foram realizados ensaios de termogravimetria. Na Figura 2 é apresentada a degradação térmica da madeira de pinus não tratada e pinus tratado com CCA em atmosfera oxidante de ar sintético.

Figura 2 - Curva de termogravimetria (TG) e taxa de degradação (DTG) da madeira de pinus não tratada e pinus tratado



Fonte: Pyris 1TGA, Perkin Elmer, com marcações do autor.

Na prática, a alta complexidade da madeira impede com que seja possível verificar com clareza esse comportamento estritamente dividido em três fases. Existem autores que atribuem essa característica principalmente por conta da ampla faixa de temperatura de degradação da lignina, que tem início em baixas temperaturas, juntamente com compostos de hemicelulose, se estendendo até temperaturas mais elevadas, ocorrendo, portanto ao longo de todas as fases anteriormente descritas (BIANCHI et al., 2010; JUNGES, 2015; LUANGKIATTIKHUN; TANGSATHIKULCHAI; TANGSATHITKULCHAI, 2008; MULLER-HAGEDORN et al., 2003; POPESCU et al., 2011; SOARES, 2011). Outro fator que impediu a identificação clara dessas três faixas, principalmente para a madeira de pinus, foi a ocorrência da degradação da celulose e hemiceluloses de forma intensa e sobreposta, impossibilitando com que, na taxa de aquecimento utilizada, houvesse uma visualização expressiva de algum evento de transição ao longo da segunda fase de degradação (Figura 2). É nesse intervalo que ocorre a maior taxa de perda de massa, principalmente pela contribuição da decomposição da celulose (POPESCU et al., 2011).

Apesar da impossibilidade de verificar essa separação do processo de degradação dos materiais estudados, foi possível observar a existência de quatro eventos distintos de perda de

massa (Figura 2). O primeiro evento (evento I) é caracterizado pela perda de água livre da biomassa, de traços de compostos inorgânicos e outros produtos não combustíveis, que ocorre em temperaturas inferiores a 140 °C e a uma taxa menor do que os demais eventos de degradação subsequentes (JUNGES, 2015; SHEBANI; VAN REENEN; MEINCKEN, 2009; POPESCU et al., 2011). No evento II, reconhecido como o principal processo de termodegradação de materiais lignocelulósicos, ocorre um aumento da taxa de degradação por conta do início da conversão dos compostos químicos da biomassa, como a hemicelulose, celulose e possivelmente a lignina, de forma conjunta com a perda da água de adesão, ocorrendo normalmente em um intervalo entre 200 a 400 °C (LUANGKIATTIKHUN; TANGSATHIKULCHAI; TANGSATHITKULCHAI, 2008). Seguindo no processo de queima, o terceiro evento se inicia após um decréscimo na taxa de degradação representando o início da conversão de compostos mais resistentes termicamente, como no caso da lignina (evento III). Ele se encerra no momento em que a taxa alcança valores mínimos e a degradação não ocorre mais, restando apenas elementos químicos inorgânicos ininflamáveis (evento IV). De forma geral, como esperado, todos os materiais analisados apresentaram um comportamento padrão baseado nos quatro eventos de degradação, com variações ocorrendo apenas nos parâmetros de temperatura de referência e porcentagem de perda de massa que dão início aos eventos. Portanto, para cada biomassa foram determinados os parâmetros de temperatura e perda de massa em todos os eventos identificados. Na Tabela 4 são apresentados esses parâmetros para a queima da madeira de pinus.

Tabela 4 - Valores de temperatura inicial (T_{onset}) e temperatura final (T_{endset}) e a porcentagem de perda de massa para a madeira de pinus em cada evento da degradação térmica

Biomassa	Evento	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Perda de massa (%)
Madeira de pinus não tratada	I	36	137	3,8
	II	263	363	58,5
	III	364	541	37,6
	IV	544	-	-
Madeira de pinus tratada com CCA	I	37	139	3,9
	II	254	348	56,3
	III	348	489	36,2
	IV	489	-	-

Fonte: Elaboração própria

É possível observar que a queima de ambos os materiais se inicia de maneira semelhante, de forma que a perda de água livre contida nas biomassas ocorre próxima a 36 °C. O primeiro evento tem sua conclusão na temperatura próxima a 140 °C para os dois materiais. No entanto, o segundo evento, que se caracteriza pelo começo efetivo da degradação, tem seu início antecipado na amostra de pinus tratado com CCA, sendo possível observar um deslocamento na curva de termodegradação, indicando uma antecipação do processo de queima (Figura 2). Esse comportamento permanece ao longo de todo o processo, culminando na finalização antecipada da degradação, na temperatura de 489 °C, enquanto que para a biomassa não tratada essa temperatura foi de 544 °C.

Apesar do início antecipado da degradação, o pinus impregnado com CCA apresentou uma taxa inferior de degradação máxima, de 27 % .min⁻¹ à temperatura de 329 °C, contra valores de 30 % .min⁻¹ à 347 °C do pinus não tratado. Esses resultados demonstram que o tratamento tornou a madeira de pinus mais reativa. Contudo, uma taxa mais lenta de degradação indica a influência direta dos sais de CCA, diminuindo a quantidade de compostos inflamáveis e resultando em uma queima com maior geração de resíduos ao final do processo. Resultados semelhantes aos obtidos na análise imediata para o mesmo material (Tabela 2).

De acordo com Pires (2013), a variação do pico de máxima degradação se deve aos diferentes teores de lignina, hemicelulose e α -celulose presentes na biomassa, que dependem de fatores intrínsecos à fonte do vegetal, espécie e local de produção. No entanto, para a amostra de pinus tratado, além das variações relacionadas à fonte da biomassa, o deslocamento da curva de TG indica uma maior influência dos componentes não intrínsecos da madeira no processo de degradação térmica, que pode ser explicada pela presença dos sais de CCA e a sua interação com a temperatura, principalmente dos compostos de arsênio. Segundo Helsen et al. (1999), a liberação de cromo, cobre e arsênio está diretamente relacionada com o aumento da temperatura e a duração da exposição à essas variações no processo de pirólise da madeira tratada. A influência de ambos os parâmetros é a mesma para o cromo, cobre e arsênio, porém, o arsênio é caracterizado como o composto mais volátil entre os três, resultando em uma menor retenção desse elemento nos resíduos ao final do processo de degradação térmica.

Estudando os parâmetros determinantes para a liberação desses elementos, Helsen et al. (1999) identificaram um ponto crítico para a volatilização, relacionando a temperatura com o tempo de exposição. Os valores definidos foram 400 °C durante um período de 10 minutos, abaixo do qual a liberação de cromo e cobre é desprezível e a liberação do arsênio é menor do que 10 %. Acima desse ponto, tanto em termos de práticas de maiores temperaturas ou maior tempo de exposição, há um aumento na liberação dos três metais. Desse estudo pôde-se concluir

que dentre os três elementos, o arsênio é o composto mais problemático, pois sua característica de volatilidade permite com que sua liberação se inicie em temperaturas de 300 e 400 °C (HELSEN et al., 1999).

Esse comportamento dos metais frente às condições de queima acaba por influenciar o próprio comportamento da biomassa, como é possível observar nas curvas de TG e DTG do pinus impregnado com CCA (Figura 2). Diversos autores associaram a diminuição das temperaturas de referência ao longo do processo de termodegradação com a presença e volatilização desses compostos, principalmente do arsênio (HELSEN et al., 1999; JUNGES, 2015; PIZZI, 1982). Helsen et al. (1999), estudando o comportamento da madeira de *Pinus sylvestris* concluiu que o tratamento com CCA influenciou na diminuição da temperatura de início da pirólise, bem como da temperatura de pico de máxima degradação, além de identificar um maior rendimento de carvão. No entanto, os autores obtiveram uma maior taxa de perda de massa quando comparada com a madeira não tratada. De forma geral, a presença de sais de CCA atuou como um catalisador da decomposição da hemicelulose, resultando em uma maior conversão para voláteis em baixas temperaturas (HELSEN et al., 1999).

Uma descrição mais detalhada da continuação do processo de degradação após o primeiro evento é dada por Helsen et al. (1999). Os autores indicam que uma vez que a maior parte do composto CrAsO_4 precipitado na celulose já se decompôs, a celulose continua rapidamente o seu processo de degradação, possivelmente catalisada pelos metais que permaneceram na matriz sólida. Os produtos intermediários resultantes da degradação da hemicelulose e celulose são continuamente decompostos em temperaturas mais altas conjuntamente com a lignina. Esta parte do processo de carbonização torna-se lenta pela presença de compostos metálicos precipitados ou complexados com os grupos de lignina. Nessa etapa, portanto, os metais não se encontram mais disponíveis para catálise, permanecendo no resíduo sólido final (HELSEN et al., 1999). De fato, o maior rendimento de carvão e uma degradação mais lenta em altas temperaturas foi associado à presença de trióxido de cromo por Fu et al. (2008) e Richards e Zheng (1991), indicando que o decréscimo da conversão de lignina está diretamente relacionado com a maior geração de resíduos parcialmente degradados.

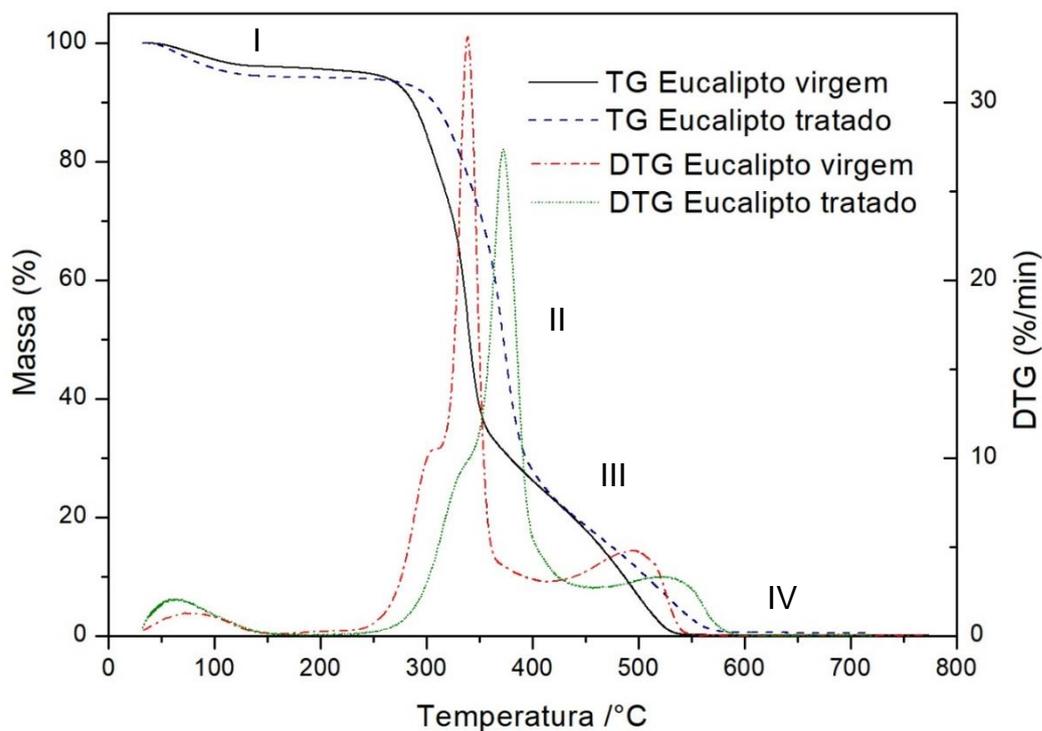
Além do deslocamento da curva de TG em direção a um processo mais rápido de degradação térmica, foi possível observar que, para a biomassa contendo CCA, as taxas de degradação permanecem mais elevadas quando a madeira alcança a terceira fase de queima (evento III), demonstrando uma transição menos perceptível quando comparada à biomassa não tratada (Figura 2). Comparativamente é possível observar que, nesse estágio, o pinus tratado mantém uma maior taxa de degradação a temperaturas próximas a 350 °C, o que para o pinus

não tratado ocorre após os 500 °C. As maiores taxas de degradação observadas para o pinus contendo CCA no terceiro evento seguem até o fim abrupto da degradação a 486 °C, indicando que houve uma interrupção da degradação dos compostos termicamente mais resistentes. Com isso, houve a antecipação do início do quarto patamar indicando que os compostos com maior resistência foram decompostos parcialmente, assim como detectado por Fu et al. (2008) e Richards e Zheng (1991) e também como observado posteriormente em microscopia eletrônica de varredura das cinzas desse material no item 5.4.

Ao final do terceiro evento é possível perceber a significativa diferença na produção de cinzas. Em conformidade com o determinado nos testes utilizando a mufla (Tabela 2), o pinus tratado produziu quantidades quase dez vezes maiores de cinzas do que o pinus não tratado, resultado de uma queima de menor eficiência. A hipótese é de que as cinzas contenham uma fração da lignina não degradada, associada com compostos metálicos precipitados ou complexados, contribuindo para o alto teor residual e formação de carvão.

Sob análise dos mesmos parâmetros, o comportamento da amostra de eucalipto foi analisado ao longo do processo de combustão em atmosfera oxidante de ar sintético. Os resultados são apresentados na Figura 3.

Figura 3 - Curva de termogravimetria (TG) e taxa de degradação (DTG) da madeira de eucalipto



Fonte: Pyris 1TGA, Perkin Elmer, com marcações do autor.

A curva de termogravimetria obtida para o eucalipto segue o mesmo padrão de distribuição da degradação em quatro eventos observada para o pinus, no entanto, diferentemente dos dados obtidos para as coníferas, foi possível observar para ambas as curvas DTG a ocorrência de um ombro no início do evento II à 302 °C para o eucalipto não tratado e à 331 °C para o eucalipto tratado. De acordo com Sebio-Puñal et al. (2012) esse pico refere-se à transição da degradação da hemicelulose para a celulose, parcialmente sobreposta com lignina. Ainda segundo os mesmos autores, entre madeiras de coníferas e folhosas é possível identificar diferenças de comportamento da degradação da holocelulose, quando analisada a curva de DTG. Para espécies de folhosas, a degradação ocorre com picos mais largos e de maneira mais assimétrica, indicando um processo de degradação mais complexo, envolvendo outros compostos cuja degradação ocorre na mesma faixa de temperatura da hemicelulose e celulose (SÉBIO-PUÑAL et al., 2012). De fato, para as biomassas de coníferas utilizadas no presente trabalho, não foi possível observar esse ombro de transição.

Além disso, contrariamente ao ocorrido com a madeira de pinus, o tratamento com CCA para a madeira de eucalipto não promoveu o adiantamento do processo de degradação. A presença dos sais de CCA retardou significativamente o processo, desde o início da decomposição das hemiceluloses até o final com a degradação dos compostos termicamente mais resistentes. Esse efeito fez com que o eucalipto tratado apresentasse menores taxas de degradação em todos os eventos considerados, além do deslocamento da curva de termodegradação (TG), indicando que os compostos se decompuseram em maiores temperaturas de referência. Para melhor observação desse efeito, os parâmetros de temperatura inicial e final, assim como a porcentagem de massa degradada ao longo de cada evento são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de temperatura inicial (T_{onset}) e temperatura final (T_{endset}) e a porcentagem de perda de massa para o eucalipto em cada evento durante a degradação térmica

Biomassa	Evento	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Perda de massa (%)
Madeira de eucalipto não tratada	I	32	126	3,9
	II	263	355	62,1
	III	355	526	33,4
	IV	526	-	-
Madeira de eucalipto tratada com CCA	I	32	118	5,5
	II	275	392	66,4
	III	392	561	26,5
	IV	561	-	-

Fonte: Elaboração própria

As temperaturas que marcam o início e o fim de cada um dos eventos da combustão, quando comparadas entre si, indicam que a queima da madeira tratada tem início em temperaturas mais elevadas e ocorre de forma mais concentrada, com 66,4 % do material degradado ao fim do segundo estágio (evento II), enquanto que o eucalipto não tratado apresenta valores de 62,1 %. No evento III essa relação se inverte, com o eucalipto tratado degradando 7 % menos dos seus compostos termicamente mais resistentes, como a lignina. Além disso, houve uma maior formação de resíduos para o eucalipto com CCA, com 1,6 % de cinzas geradas, contra 0,6 % do eucalipto não tratado, indicando uma maior quantidade de compostos inorgânicos, da mesma forma como observado por Poletto, Zattera e Santana (2012).

Esses resultados indicam que a volatilização do arsênio a baixas temperaturas não provocou efeitos semelhantes aos observados para a madeira de pinus. Da mesma forma que a redução da velocidade da degradação a partir do terceiro evento, oriunda da deposição de elementos metálicos não gerou uma interrupção abrupta do processo para os compostos termicamente mais resistentes como observado para a madeira de coníferas. Tornando apenas todo processo mais lento, exigindo uma temperatura superior para proceder na decomposição da madeira.

As hipóteses que visam explicar os diferentes efeitos causados pela presença do CCA na termodegradação da madeira de eucalipto e pinus são baseadas no tipo e na concentração dos sais efetivamente retidos pelas amostras coletadas, e também na própria diferença anatômica entre o lenho das coníferas e folhosas, uma vez que, de acordo com Sleet, Heasman

e Quevauviller (1997) citado por Junges (2015), a capacidade de retenção dos sais metálicos depende de fatores como a temperatura utilizada no processo de impregnação, a umidade da madeira, a espécie utilizada e, finalmente, o tipo e a formulação do preservante.

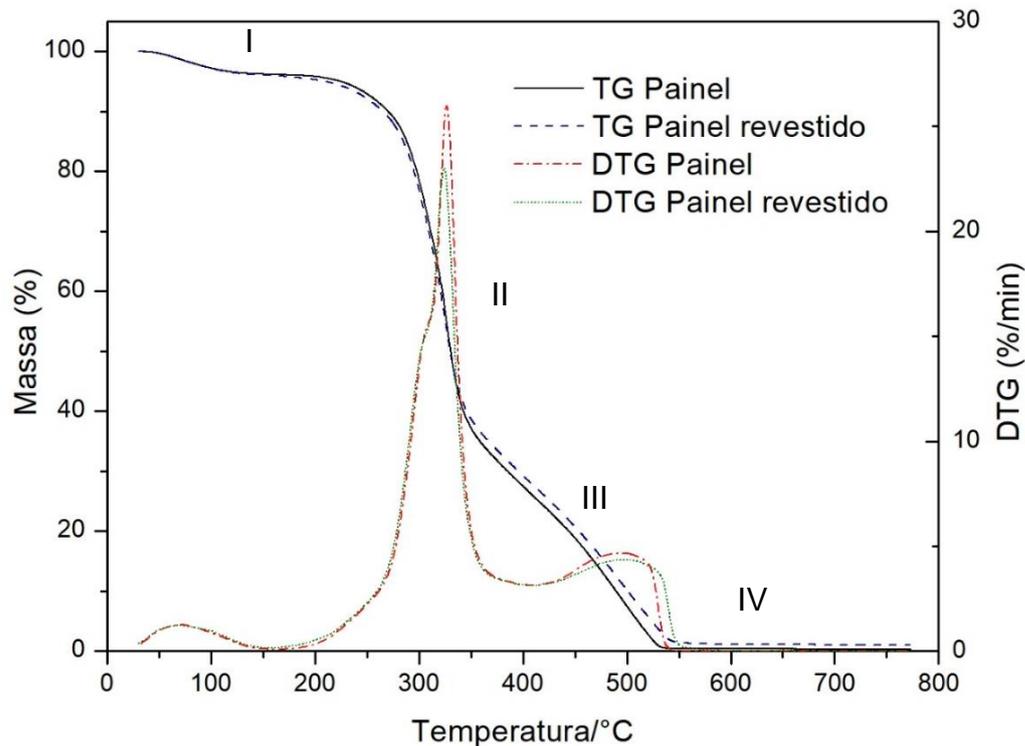
Realizando uma análise semelhante, Junges (2015) identificou que a madeira de eucalipto contendo sais de CCA apresentou temperaturas de referência inferiores às aquelas isentas de metais, indicando uma intensificação da termodegradação influenciada pela volatilização dos compostos metálicos. O próprio autor, no entanto, considerando uma amostra com menor presença de CCA indicou que a diminuição da concentração minimizou o efeito de antecipação da degradação térmica (JUNGES, 2015).

Comparando com os valores obtidos para o presente trabalho, a menor concentração do CCA para a madeira de eucalipto em comparação com o pinus, como pode ser observado na Tabela 3, não só minimizou os efeitos da aceleração da degradação, como alterou o comportamento por completo, retardando os processos, aumentando as temperaturas de referência e tornando os compostos termicamente mais resistentes. Possivelmente, por conta da menor concentração, os metais não foram capazes de promover uma aceleração do processo de degradação. Esses resultados indicam que o comportamento térmico da biomassa tratada está diretamente ligado à concentração dos sais metálicos utilizados para a impregnação, que por consequência é relacionado com fatores anatômicos da madeira e com fatores adicionais do processo de preservação química.

Esses resultados demonstram que, em geral, as madeiras que passam pelo processo de impregnação com CCA tendem a gerar maiores quantidades de resíduos ao final da combustão, e ter sua degradação térmica catalisada pela volatilização dos metais. Esse último fator, no entanto, é variável e pode estar diretamente relacionado à concentração desses metais em associação com o material lignocelulósico.

Com o propósito de caracterizar o comportamento de queima dos painéis de MDF revestido e não revestido, são apresentadas na Figura 4 suas curvas de degradação térmica em atmosfera oxidante de ar sintético.

Figura 4 - Curva de termogravimetria (TG) e taxa de degradação (DTG) de painéis de MDF



Fonte: Pyris 1TGA, Perkin Elmer, com marcações do autor.

Assim como o observado para as demais biomassas lignocelulósicas, foi possível determinar a ocorrência de quatro eventos distintos ao longo do processo de degradação térmica para os painéis de MDF. De forma não esperada, a semelhança entre os processos de termodegradação demonstra que não houve grande influência da associação com os materiais não lignocelulósicos na composição dos painéis, como a ocorrência de revestimento melamínico. De forma geral, apenas a partir do terceiro evento, à temperatura de 350 °C, que o painel revestido apresentou uma diferenciação com relação à degradação do painel não revestido, sendo possível verificar um deslocamento na curva de TG, resultado da degradação de compostos mais resistentes termicamente. A pequena diminuição na taxa de degradação (DTG), e o consequente alongamento do término do processo, com uma maior geração de resíduos, indicam uma possível interferência do revestimento melamínico, prorrogando em 10 °C o terceiro evento de degradação.

Na Tabela 6 são apresentados os parâmetros de temperatura de início e final da amostra nos eventos identificados ao longo da queima dos painéis de MDF e o percentual da massa consumida em cada etapa.

Tabela 6 - Valores de temperatura inicial (T_{onset}) e temperatura final (T_{endset}) e a porcentagem de perda de massa para os painéis de MDF em cada evento durante a degradação térmica

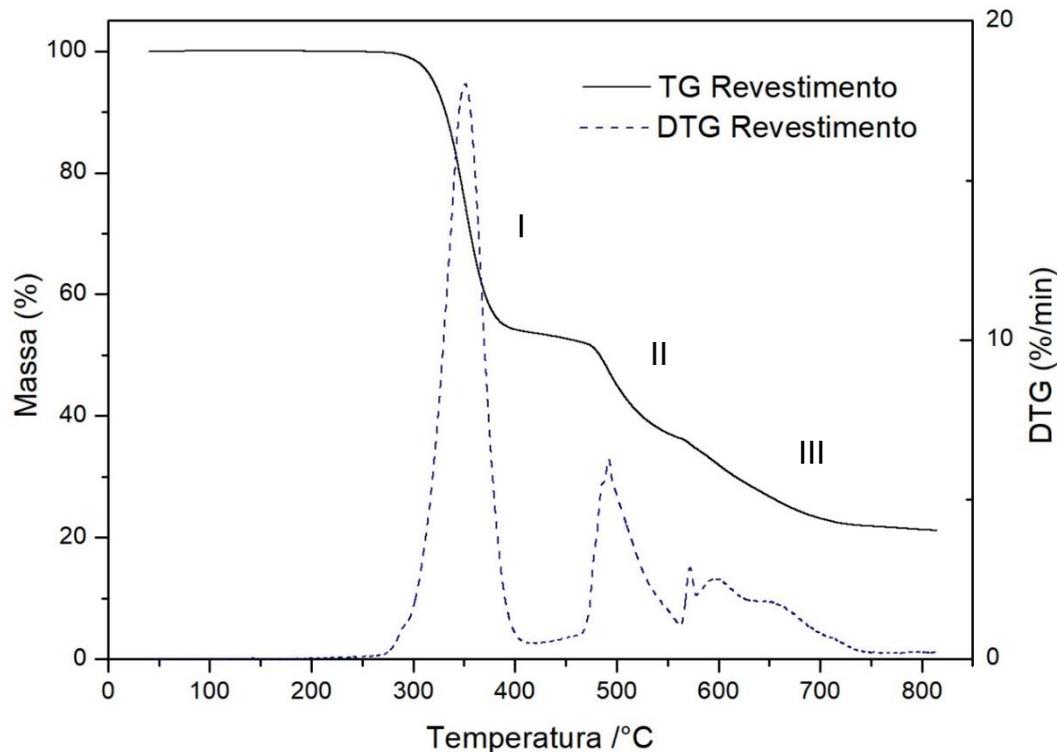
Biomassa	Evento	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Perda de massa (%)
Painel sem revestimento	I	32	123	3,6
	II	245	345	59,3
	III	345	530	36,3
	IV	530	-	-
Painel com revestimento melamínico	I	29	124	3,6
	II	244	343	57
	III	343	540	37,5
	IV	540	-	-

Fonte: Elaboração própria

A comparação entre os dois materiais permite observar que a influência da presença do material de revestimento ocorreu apenas a partir do terceiro evento. Em ambos os materiais, o maior percentual de perda de massa ocorreu durante o segundo evento, onde são decompostos os elementos menos resistentes termicamente, como a hemicelulose e a celulose. No entanto, uma diferença na taxa máxima de degradação revela comportamentos distintos entre os dois painéis. O painel revestido apresentou uma degradação máxima de 23,5 % a 325 °C contra 26,5 % a 327 °C do painel não revestido, indicando que a presença do revestimento foi o responsável por deslocar a curva de degradação e diminuir o percentual de perda de massa. Esse comportamento fica claro quando observada a taxa de degradação no evento seguinte (III), onde são decompostos os elementos de maior resistência térmica. O revestimento melamínico foi responsável por estender o processo de queima em 10 °C, concentrando a degradação de seus compostos no final da combustão e produzindo uma quantidade maior de resíduos, representada pela massa remanescente mesmo após o término da degradação (evento IV).

Para melhor compreender o efeito do revestimento na degradação térmica do painel, a termogravimetria do material isolado é apresentada na Figura 5.

Figura 5 - Curva de termogravimetria (TG) e taxa de degradação (DTG) do revestimento plástico isolado



Fonte: Pyris 1TGA, Perkin Elmer, com marcações do autor.

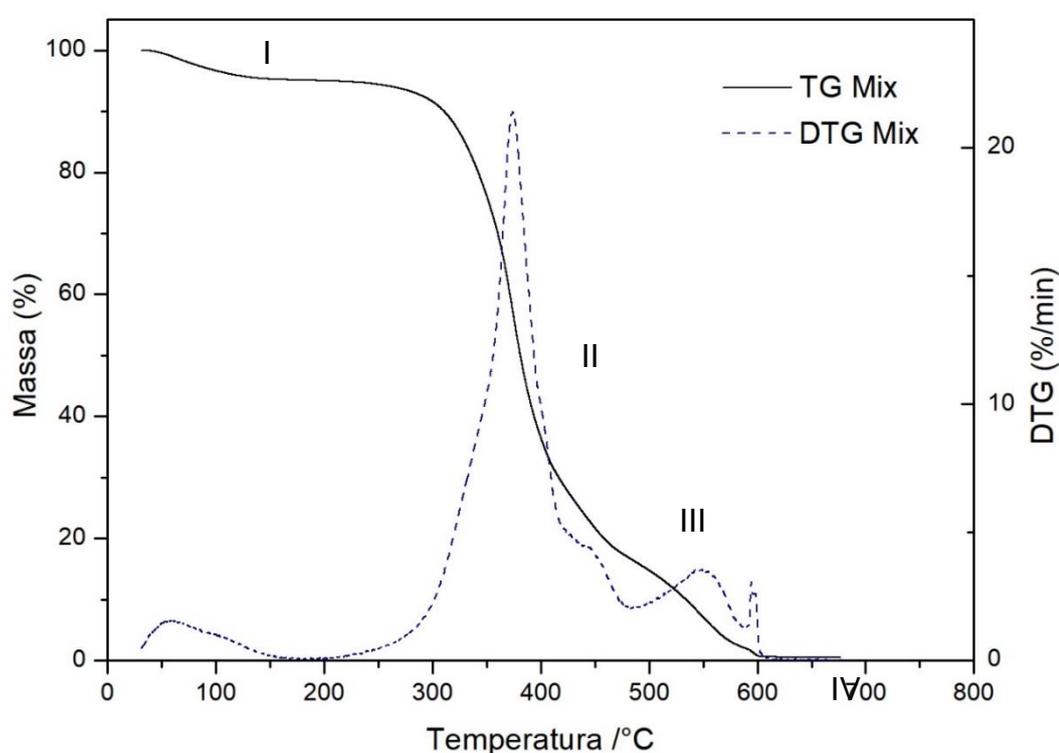
Analisando o gráfico é possível observar que a degradação do revestimento ocorre majoritariamente em três picos, com o maior deles transcorrendo na faixa de temperatura entre 300 e 400 °C, justamente a mesma faixa de ocorrência do principal pico de degradação do painel como um todo. No entanto, pela baixa proporção representada pelo revestimento em relação a totalidade do painel, a decomposição que alcança valores máximos de 18 % a 352 °C pouco influi na degradação total do painel revestido. Sua principal interferência na decomposição do painel revestido foi a diminuição da taxa de degradação como um todo, mesmo para os eventos de degradação de compostos termicamente menos resistentes. Outro importante aspecto verificado nos resultados do gráfico foi que mesmo após 800 °C, o revestimento continha mais de 20 % de sua massa inicial, indicando que para o intervalo de temperatura considerado, o revestimento apresenta uma degradação de menos de 80 %, sinalizando uma alta contribuição na composição residual da degradação do painel revestido.

Portanto, pode-se inferir que, mesmo que em pequena proporção, o revestimento contribui para diminuir a taxa de degradação, deslocando a curva de termodegradação para a direita, tornando necessário a prática de maiores temperaturas para a completa decomposição

dos compostos inflamáveis do painel. Além disso, a sua presença contribui para uma maior geração de resíduos ininflamáveis, resultando em uma queima menos eficiente.

Tendo em vista um cenário de processamento conjunto de todos os materiais, foi analisado o comportamento de todas as biomassas consideradas nesse estudo, compondo um mix. A curva de termodegradação e sua derivada são apresentadas na Figura 6.

Figura 6 - Curva de termogravimetria (TG) e taxa de degradação (DTG) do mix de biomassas composto por partes iguais de pinus não tratado, pinus com CCA, eucalipto não tratado, eucalipto com CCA, painel MDF não revestido e painel MDF revestido.



Fonte: Pyris 1TGA, Perkin Elmer, com marcações do autor.

O resultado da termodegradação de todas as biomassas em conjunto demonstra que houve um decréscimo significativo na taxa de degradação do processo em geral. A mistura tornou também, todo o processo mais complexo, com novos picos e variações antes não detectadas, além de suavizar outros picos anteriormente mais acentuados, como no caso do ombro de transição entre a degradação das hemiceluloses e celulose para o eucalipto e o painel. Um pico antes não identificado entre as demais amostras de biomassa foi o obtido à temperatura de 440 °C, que de acordo com Sebio-Puñal et al. (2012) é o resultado da degradação sobreposta de algum subproduto da lignina.

De forma geral, em comparação com os resultados obtidos individualmente para cada biomassa, além da diminuição da taxa na degradação, houve um retardamento do processo, que alcançou temperaturas de finalização próximas aos 600 °C, com o deslocamento de todas as temperaturas de referência para valores superiores aos obtidos anteriormente para as análises de queima individual.

A observação desses resultados é facilitada pela apresentação dos valores de referência para os quatro eventos principais da termodegradação apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores de temperatura inicial (T_{onset}) e temperatura final (T_{endset}) e a porcentagem de perda de massa em cada evento durante a degradação térmica para o mix de biomassas

Biomassa	Evento	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Perda de massa (%)
Mix	I	34	114	5,2
	II	285	393	60
	III	393	591	34,4
	IV	591	-	-

Fonte: Elaboração própria

A degradação térmica do mix mais se assemelha a obtida individualmente para a biomassa de eucalipto tratado com CCA. A elevação das temperaturas de referência possivelmente foi potencializada pelas baixas concentrações dos sais de CCA, e pela presença do revestimento do painel. Esse último foi responsável pelo pico de degradação observado aos 600 °C, semelhante ao obtido para o material isolado (Figura 5). Além disso a redução da taxa de degradação máxima do processo foi semelhante às biomassas contendo CCA e o revestimento melamínico, com um pico máximo de 21,8 % ocorrendo aos 376 °C.

A geração de resíduos foi mais baixa do que as obtidas para as biomassas com CCA e também para o painel revestido, no entanto, a não antecipação do processo de degradação pela volatilização dos sais indica que a mistura potencializou o efeito de resistência térmica oferecido pela presença dos sais metálicos ao reduzir a concentração desses compostos na amostra analisada, assim como o observado para a amostra de eucalipto impregnado.

Pode ser concluído, portanto, que a mistura de biomassas diversas, com características e componentes distintos, produziu um efeito retardante no processo de termodegradação

quando comparado com as análises individuais, com o início do segundo evento e o final do processo ocorrendo em temperaturas mais elevadas do que os demais tratamentos. Esse comportamento deixa transparecer uma descrição do que possivelmente ocorre em centrais de processamento de biomassas recicladas, uma vez que a queima tende a não acontecer separadamente. Contudo, deve-se atentar para alta variabilidade de composição desses materiais residuais, o que na prática, dificulta uma melhor descrição do processo, principalmente em escala laboratorial.

4.4 Análises das cinzas por MEV e EDS

A queima de biomassa como forma de conversão energética tem como desvantagens a produção de poluentes emitidos tanto na forma de material particulado quanto na forma de gases (SOUSA, 2015; TARELHO; NEVES; MATOS, 2011). Os resíduos particulados podem ser caracterizados como a fuligem, formada por partículas muito finas que se depositam sobre a superfície dos equipamentos de queima; as cinzas de fundo e as cinzas volantes, que são partículas extremamente pequenas que se levantam junto aos gases gerados pela queima e são capturadas por filtros antes que sejam liberadas ao ambiente (CACURO; WALDMAN, 2015). Todo o material resultante da combustão possui uma fração orgânica e uma inorgânica, sendo que a razão entre elas depende de fatores intrínsecos ao processo de queima. De forma geral, para a biomassa, a fração inorgânica aparece com maior abundância (SOUSA, 2015).

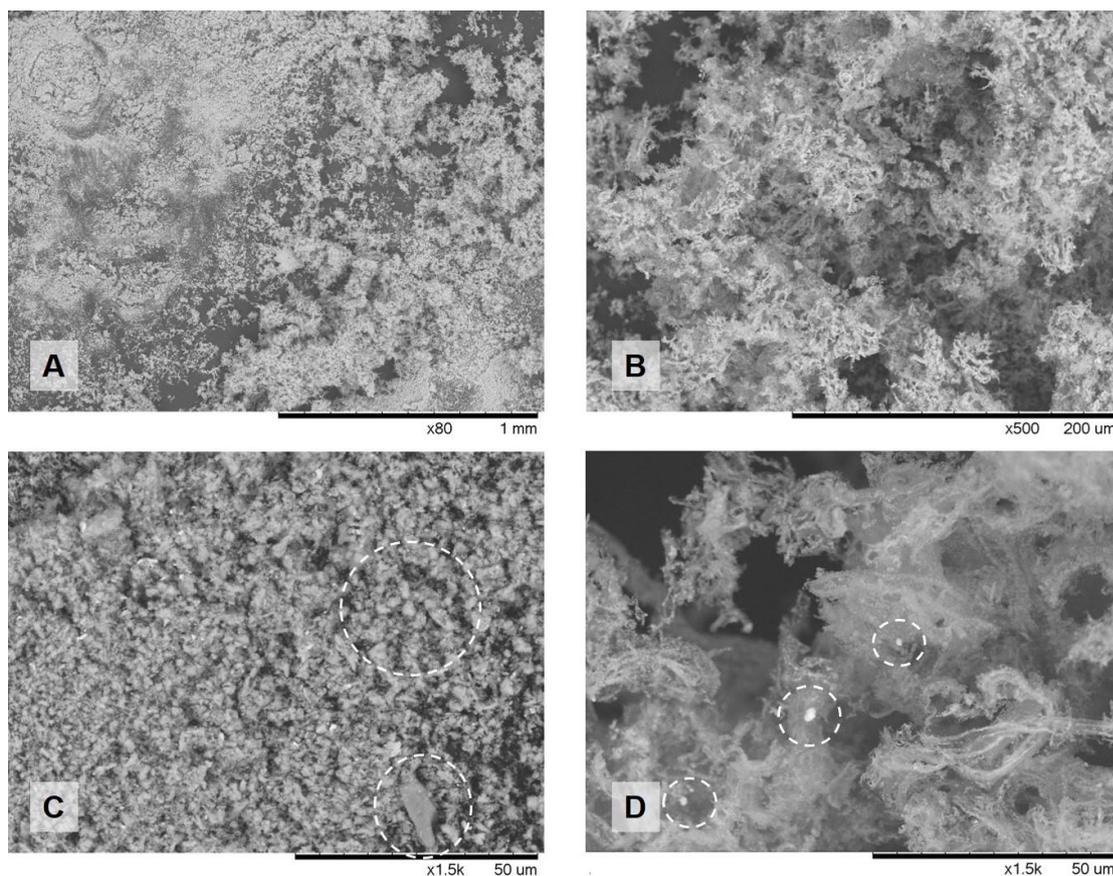
A literatura existente sobre processos de combustão de biomassas para a geração de energia raramente aborda a morfologia das partículas produzidas (TORVELA et al., 2014). No entanto, existem três tipos de estruturas que comumente podem ser identificadas em qualquer processo de queima a fim de caracterizar os resíduos de partículas finas ($<1 \mu\text{m}$) gerados pela combustão. São elas: as partículas de cinzas, formadas por aglomerados de elementos metálicos em processos de nucleação e condensação, a fuligem, formada por hidrocarbonetos concentrados ligados a constituintes lenhosos e a matéria orgânica particulada formada por hidrocarbonetos voláteis condensados da porção gasosa para partículas já existentes (HAYS; VANDER WAL, 2007; REID et al., 2005; TORVELA et al., 2014; TUMOLVA et al., 2010).

Considerações devem ser feitas antes da análise das cinzas obtidas para esse estudo, uma vez que as condições de incineração praticadas foram estabelecidas em escala laboratorial, excluindo-se fatores como o uso de combustíveis auxiliares, filtros de captura de partículas volantes e tubulações que permitam o resfriamento dos gases. Aliado a isso, todas as biomassas foram secas antes do processo de queima, o que tende a aumentar a eficiência da combustão e diminuir a ocorrência de partículas orgânicas e de queima parcial. Com os parâmetros

praticados, portanto, é possível contextualizar o comportamento dos materiais lignocelulósicos frente às condições controladas de temperatura e de queima individual.

A Figura 7 apresenta as imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura para as cinzas da madeira de pinus não tratada.

Figura 7 - Fotomicrografia obtida por MEV das cinzas de pinus não tratado



Figuras A, B, C e D correspondem a aumentos distintos, em diferentes áreas de análise das cinzas.

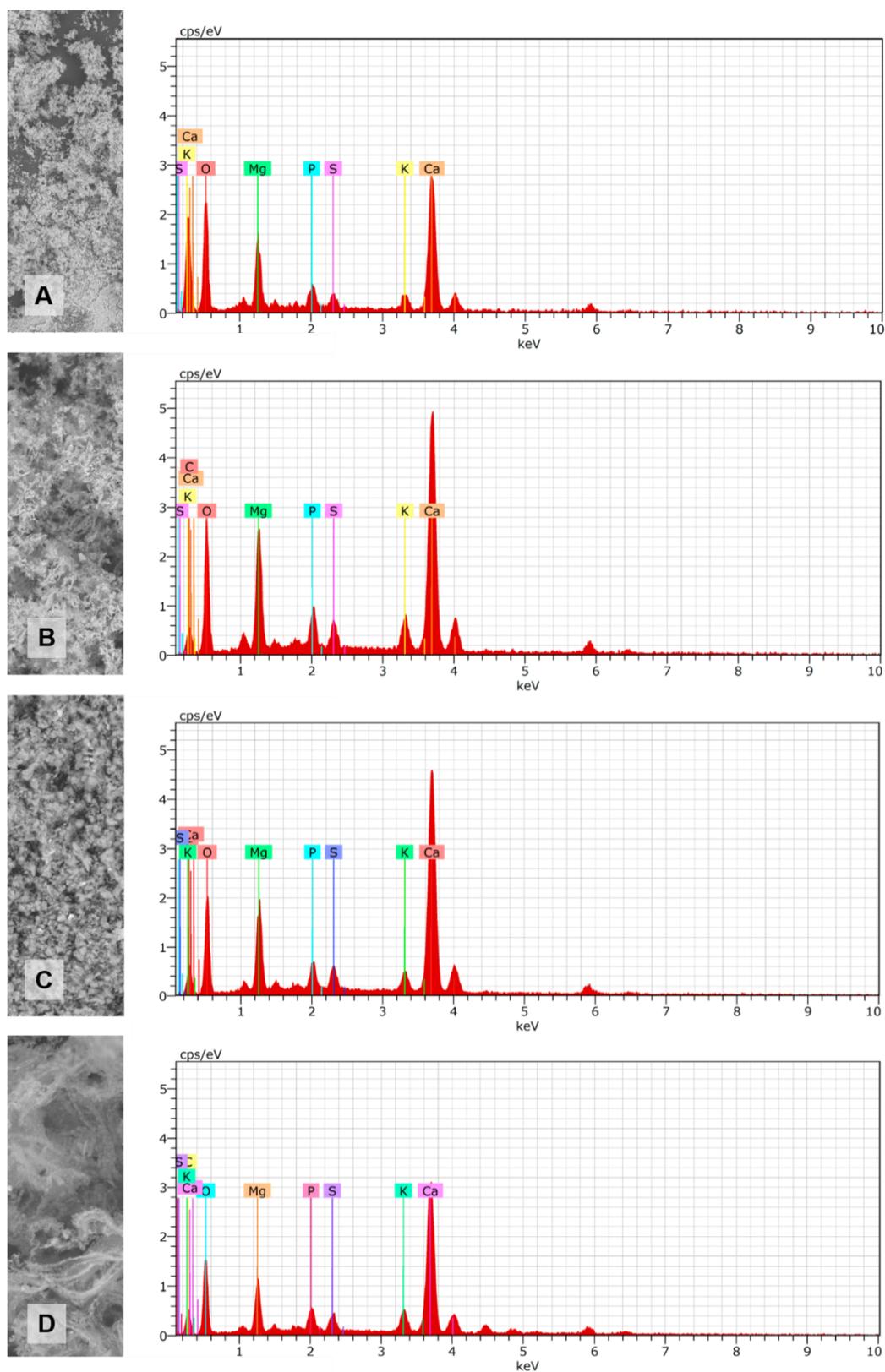
Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi TM3000. Com marcações do autor.

A estrutura das cinzas da madeira de pinus não tratada, de forma geral, é homogênea, formada por partículas amorfas, irregulares e de pequena dimensão, com aproximadamente 200 μm (Figura 7 A e B), semelhantes às cinzas volantes de carvão citadas na literatura, que variam de 1 a 200 μm (HEMMINGS; BERRY, 1987; NORTEY YEBOAH et al., 2014). Há pouca ocorrência de partículas amorfas com aspecto vítreo, como identificadas isoladamente na Figura 7 C. Ficou caracterizada a ausência completa de estruturas porosas típicas de queima parcial, indicando concordância com os baixos valores de teor de cinzas determinado para esse material na análise imediata. Foi possível observar algumas pequenas estruturas esféricas não

opacas, menores do que 50 μm , possivelmente resultado da condensação de elementos inorgânicos associados como um material de deposição superficial ao longo de todo o conteúdo das cinzas analisado (Figura 7 D).

Os resultados das análises de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) obtidos para o pinus não tratado são apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) das cinzas de pinus não tratado



Figuras A, B, C e D correspondem a aumentos distintos, em diferentes áreas de análise das cinzas.

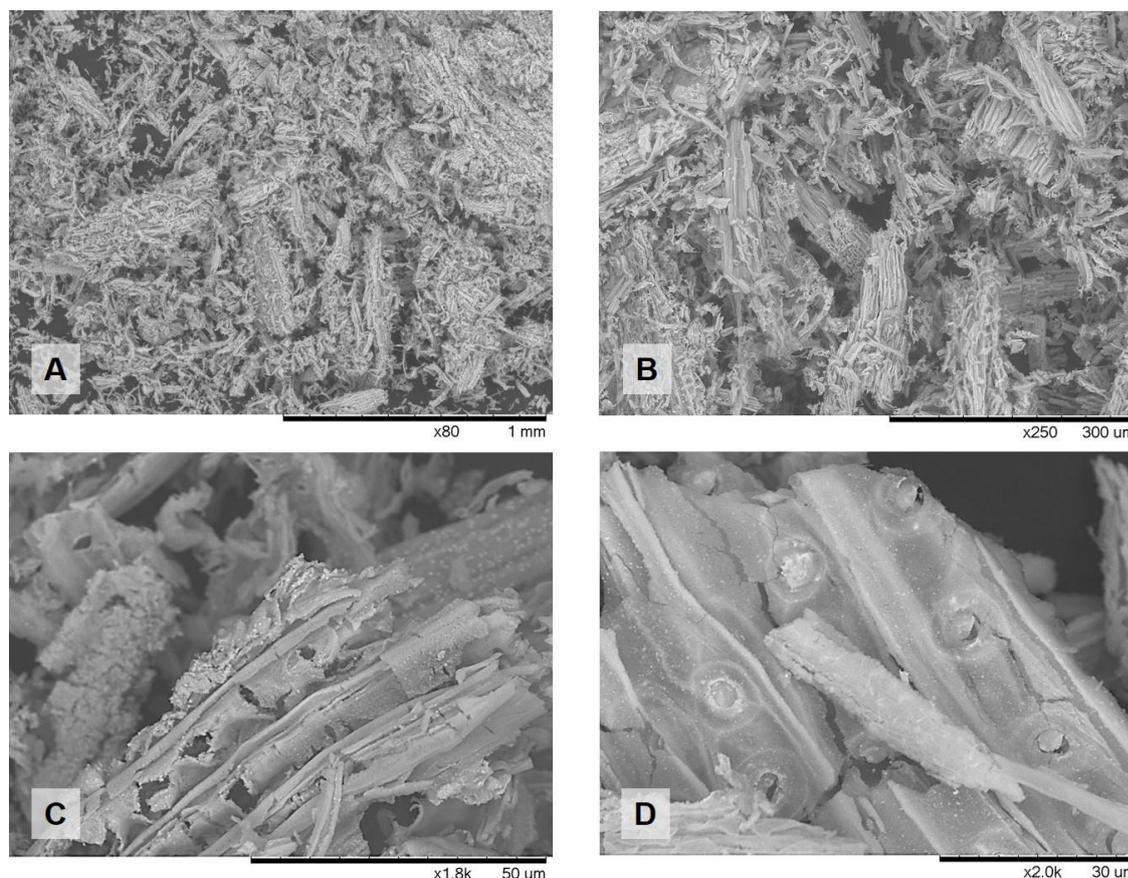
Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura. Com marcação do autor.

De acordo com Vamvuka e Kakaras (2011), o conteúdo elementar das cinzas de resíduos florestais tende a apresentar quantidades elevadas de óxidos de silício, cálcio, potássio, fósforo e menores quantidades de óxidos de magnésio. Para as amostras analisadas, a partir da determinação pelo EDS (Figura 8), em todas as imagens são predominantes os elementos oxigênio, cálcio, carbono e magnésio, enquanto que em menor abundância são identificados o enxofre, o fósforo e o potássio. Não foi possível identificar quantidades significativas de sílica, característica em materiais residuais, possivelmente pela baixa associação do material com contaminantes externos.

De forma geral, os elementos químicos presentes na amostra de pinus estão em concordância com o esperado para biomassas não contaminadas, que apresentam um rendimento satisfatório do processo de queima, resultando em baixos conteúdos totais de cinzas compostas majoritariamente por elementos inorgânicos semelhantes aos identificados na literatura para essa biomassa.

A Figura 9 apresenta as imagens das cinzas originadas da combustão da madeira de pinus tratado com CCA analisadas por microscopia eletrônica de varredura.

Figura 9 - Fotomicrografia obtida por MEV das cinzas de pinus impregnado com CCA



Figuras A, B, C e D correspondem a aumentos distintos, em diferentes áreas de análise das cinzas.

Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi TM3000. Com marcações do autor.

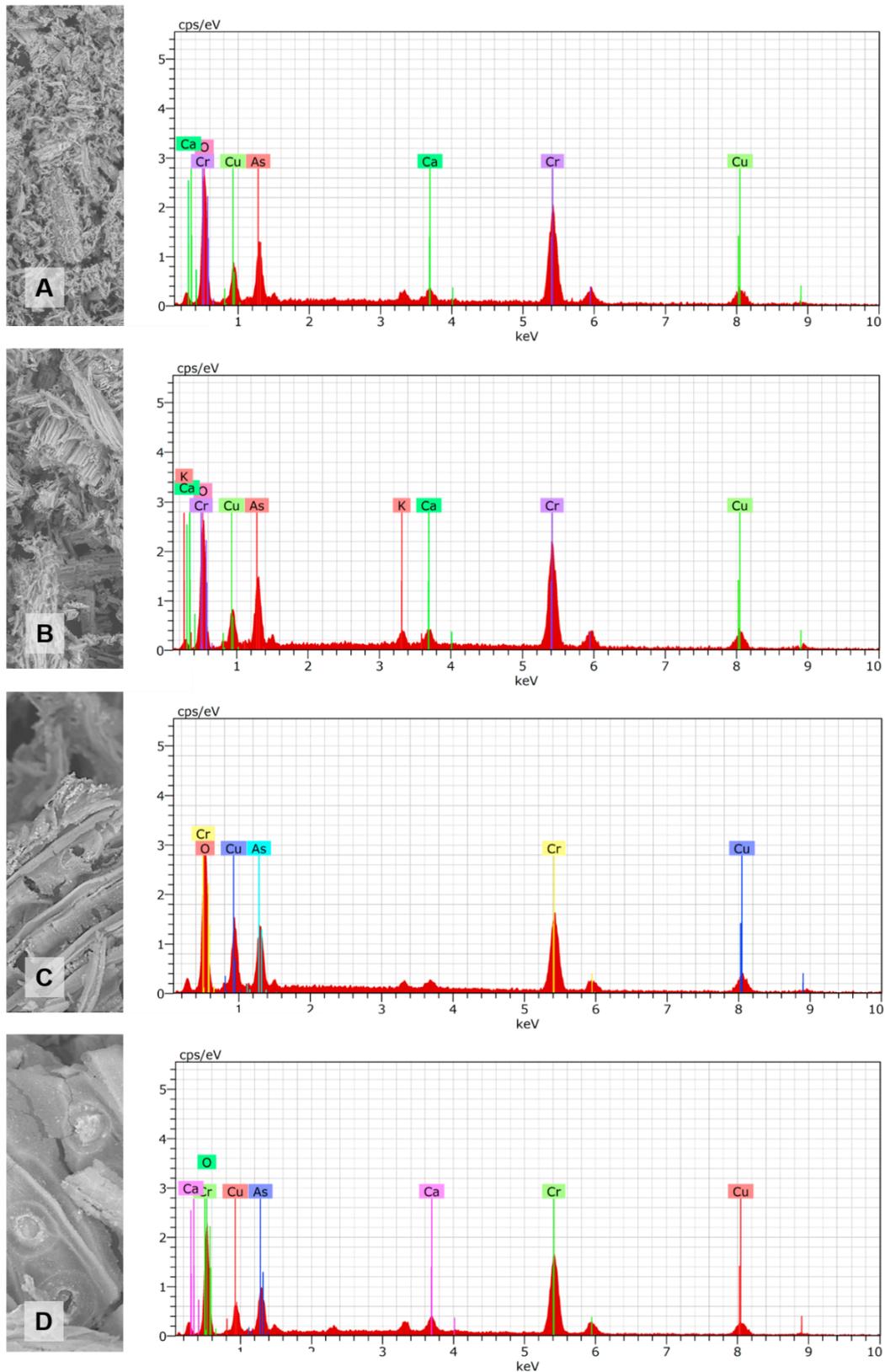
As estruturas apresentadas pelas cinzas do pinus tratado foram completamente distintas daquelas obtidas para o pinus não tratado. O pinus tratado com CCA exibiu cinzas compostas predominantemente por partículas amorfas, porosas e de maiores dimensões, com algumas chegando a atingir comprimentos acima de 1 mm (Figura 9 A e B). Esses fragmentos se assemelham às partículas orgânicas de queima parcial obtidas por Nortey Yeboah et al. (2014) como resultado da combustão de carvão vegetal, com características de grande dimensão, acima de 200 µm, fibrosas e com aspecto lenhoso.

Esses resultados corroboram a hipótese da interferência causada pela presença dos sais preservantes no processo de queima, aumentando o rendimento de carvão. Os sais de CCA incorporados na madeira retardam o processo de queima na fase de decomposição dos compostos termicamente mais resistentes, fazendo com que a carbonização, principalmente da lignina e derivados seja reduzida, e que em casos como o observado no presente trabalho, a degradação seja interrompida a temperaturas inferiores à biomassa não tratada (HELSEN et al.,

1999). Analisando as cinzas do pinus tratado fica visível a diferença estrutural apresentada pelas partículas residuais, sendo possível inclusive identificar resquícios de elementos anatômicos da madeira, como os traqueídeos na Figura 9 D.

A presença dos elementos oriundos da substância preservante, como o cobre, cromo e arsênio foi constante em todas as partículas analisadas em microscópio, com a sua composição apresentando pequenas variações de acordo com as partículas em que eles se encontravam associados. Os resultados das análises de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) obtidos para o pinus impregnado com CCA são apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) das cinzas de pinus impregnado com CCA



Figuras A, B, C e D correspondem a aumentos distintos, em diferentes áreas de análise das cinzas.
 Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura. Com marcação do autor.

Em todas as imagens analisadas houve a predominância dos elementos cromo, oxigênio, cobre, arsênio e cálcio. Além do oxigênio, o cromo foi o elemento com a maior intensidade de identificação caracterizado nas amostras, indicando que entre os elementos que compõem os sais de tratamento, foi o que apresentou maior permanência nos resíduos de combustão, sendo menos influenciado por fatores como a volatilização.

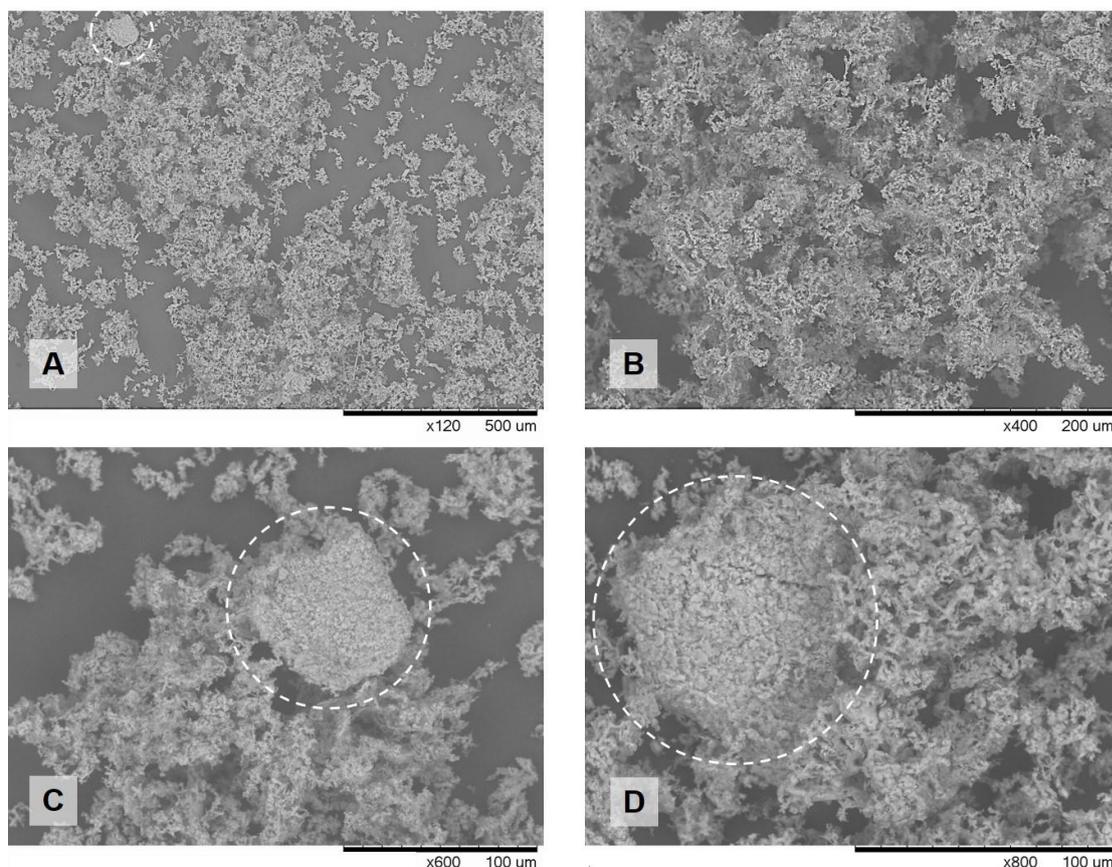
O oposto foi observado no comportamento do arsênio. As análises da concentração elementar anteriormente discutidas e apresentadas na Tabela 3 indicaram que para a madeira de pinus, o arsênio era o elemento com maior predominância entre os componentes do CCA. E após a queima, essa relação se alterou. Diversos autores têm relatado um comportamento do arsênio semelhante a de outras espécies voláteis, o que acaba por influenciar diretamente o enriquecimento da fração volante das cinzas, fazendo com que os elementos menos voláteis, como o cobre e o cromo permaneçam como sólidos nas cinzas de fundo (PEDERSEN; OTTOSEN, 2006).

Na madeira tratada, o arsênio é associado predominantemente com o cromo, formando arseniato de cromo (CrAsO_4) fixado na lignina em compostos CrAsO_4 -lignina ou precipitados como CrAsO_4 em forma inorgânica sobre a celulose (ROWELL, 1984; BULL, 2001; apud PEDERSEN; OTTOSEN, 2006). Após a queima é comum a observação desse elemento nas cinzas associado com o cálcio, em complexos de arseniato de cálcio, com ponto de ebulição mais altos do que outros compostos contendo arsênio. Assim que a madeira é queimada, o arsênio volatiliza e retorna para as cinzas através dessa associação do vapor com compostos de cinzas volantes contendo cálcio (LINDROOS, 2002; STERLING e HELBLE, 2003; apud PEDERSEN; OTTOSEN, 2006).

Portanto, em condições industriais de queima, com condições de se realizar o controle das emissões dos gases é esperado que a madeira tratada com CCA produza cinzas com altos teores desses elementos. Em casos de incineração em aparelhos de queima que não possuam condições para resfriamento dos gases ou mesmo filtros, parte do arsênio tende a ser liberado em conjunto com os vapores da combustão.

Na Figura 11 são apresentadas as imagens das cinzas de eucalipto não tratado obtidas através de microscopia eletrônica de varredura.

Figura 11 -Fotomicrografia obtida por MEV das cinzas de eucalipto não tratado



Figuras A, B, C e D correspondem a aumentos distintos, em diferentes áreas de análise das cinzas. Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi TM3000. Com marcações do autor.

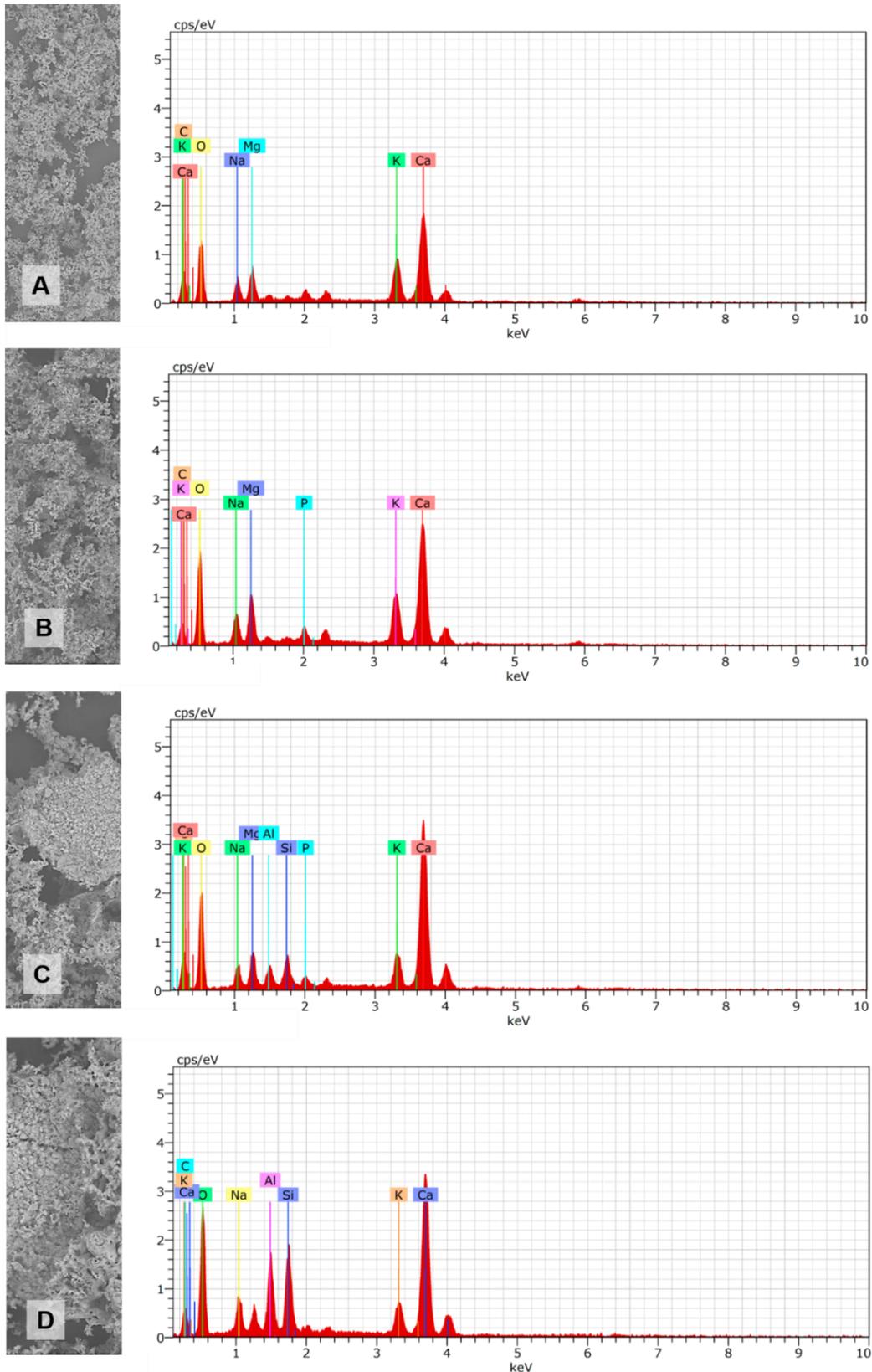
Observando as imagens de menor aumento, Figura 11 A e Figura 11 B, é possível caracterizar a predominância de partículas amorfas, irregulares e de pequena dimensão que formam quase que a totalidade das cinzas do eucalipto. Em meio à essa matriz, no entanto, é possível encontrar aglomerados de maior tamanho, com formas regulares e composição química distinta do restante (Figura 11 C e D). Essas partículas se assemelham às descritas por Torvela et al. (2014) para caracterizar estruturas formadas por compostos inorgânicos gerados pela nucleação e posterior aglomeração de demais elementos com quantidades variáveis de metais.

Como citado anteriormente, as estruturas das cinzas podem explicar o comportamento de queima do material, uma vez que elas representam a porção da biomassa que não entra em combustão. A menor granulometria e uma relativa homogeneidade, como o observado, revelam um material com queima plena, que não produz estruturas de queima parcial, deixando apenas corpúsculos de metais e outras impurezas ininflamáveis. Esse resultado, assim como o obtido para a madeira de pinus não tratada está diretamente associado à origem do material, que por

se tratar de uma madeira sem casca, seca e sem uso prévio, não apresenta uma quantidade perceptível de contaminantes externos.

Os resultados das análises de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) obtidos para o eucalipto não tratado são apresentados na Figura 12.

Figura 12 - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) das cinzas de eucalipto não tratado



Figuras A, B, C e D correspondem a aumentos distintos, em diferentes áreas de análise das cinzas.
Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura. Com marcação do autor.

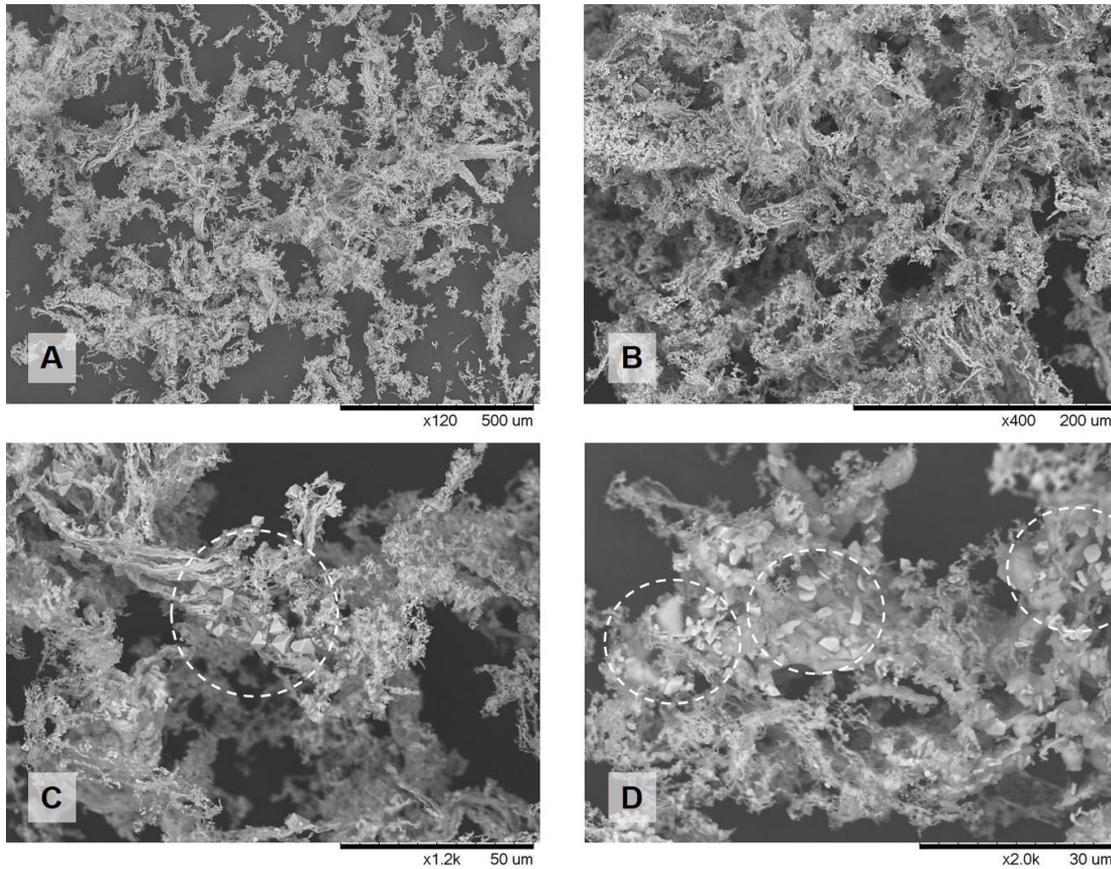
Analisando os gráficos pode-se perceber que em uma visão mais ampla das cinzas, na imagem de menor aumento existe a predominância do cálcio, seguido pelo oxigênio, carbono, potássio, magnésio e sódio (Figura 12 A). O mesmo padrão no comportamento dos picos do gráfico é encontrado na Figura 12 B, que ainda apresenta uma visão mais generalista, de menor aumento das cinzas do eucalipto não tratado, demonstrando que o cálcio, possivelmente presente na forma de óxido é o elemento que mais se destaca na composição química das cinzas desse material. Nas imagens de maior aumento (Figura 12 C e D), que realçam as estruturas de maior dimensão é possível observar a ocorrência, além do padrão descrito, de elementos como a sílica e o alumínio, que aparecem ainda em pequenas proporções. A baixa ocorrência de partículas de sílica é explicada pela própria origem do material, corroborando a hipótese da baixa influência de contaminantes externos, diferentemente do que se espera ao se trabalhar com madeiras oriundas do processo de reciclagem, que possuem um histórico completamente oposto ao descrito para o material em estudo.

Considerando o aproveitamento posterior das cinzas em demais processos industriais, a baixa ocorrência de sílica para o eucalipto não tratado compromete a sua utilização como um substituinte da areia para o setor de construção civil. De acordo com Cacuro e Waldman (2015) as aplicações das cinzas de cana-de-açúcar como um incremento das propriedades do cimento se justificariam pelas propriedades aglomerantes presentes nas partículas silicosas, que em meio aquoso reagem com o hidróxido de cálcio formando compostos com propriedades cimentícias. Essa atividade está relacionada à presença de sílica amorfa em quantidades satisfatórias para a formação de silicatos de cálcio.

No entanto, a ausência de elementos tóxicos como metais pesados e a abundância de cálcio, potássio, magnésio, sódio e até alumínio, justificariam a aplicação das cinzas na agricultura para a correção do pH do solo, devido a liberação de íons Ca^+ , Na^+ , Al^+ e OH^- e para melhorias da capacidade de retenção de água devido ao aumento da microporosidade (CACURO; WALDMAN, 2015).

Na Figura 13 são apresentadas as imagens das cinzas de eucalipto tratado com sais de CCA, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura.

Figura 13 - Fotomicrografia obtida por MEV das cinzas de eucalipto tratado com CCA



Figuras A, B, C e D correspondem a aumentos distintos, em diferentes áreas de análise das cinzas. Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi TM3000. Com marcações do autor.

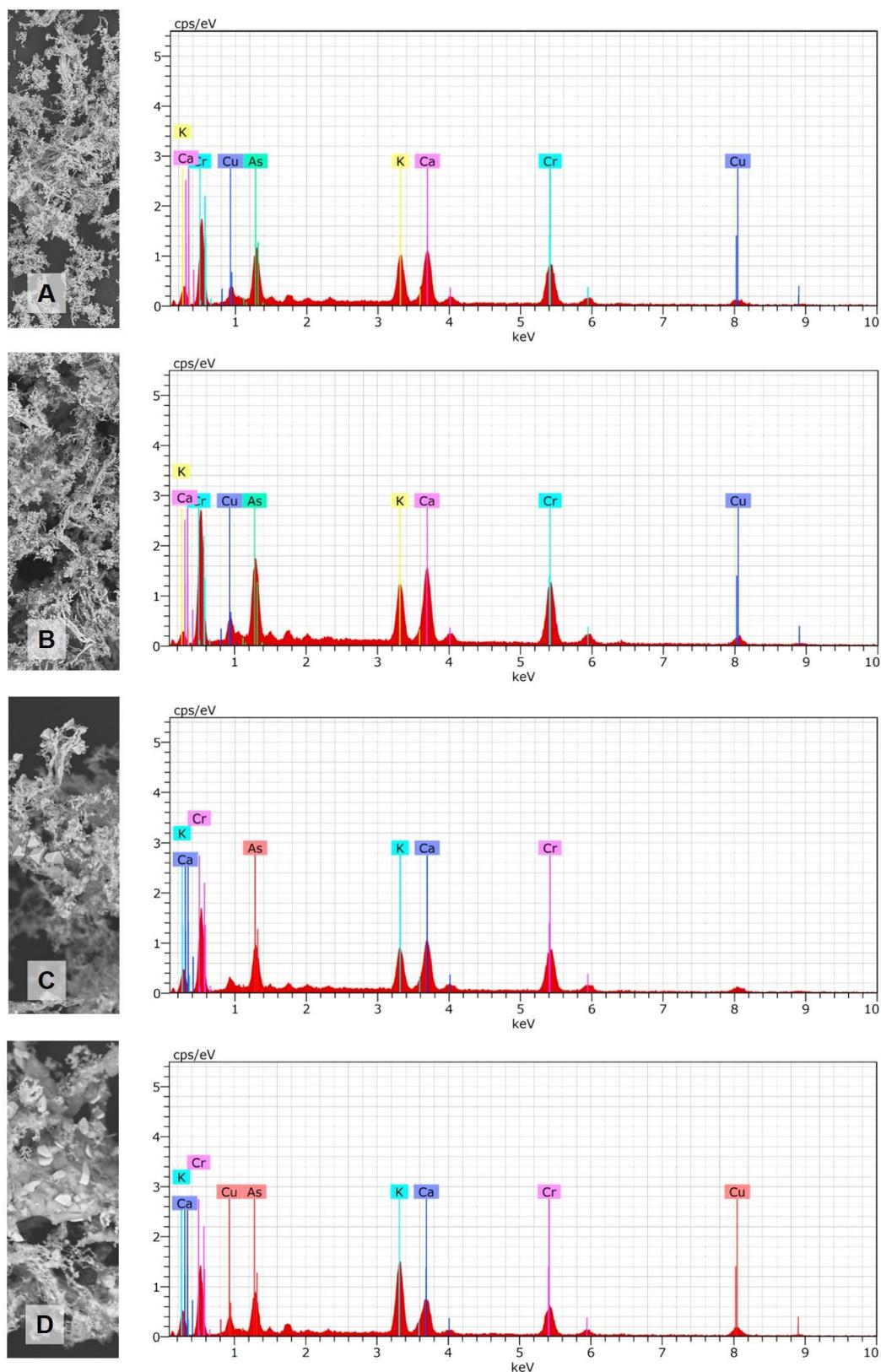
As imagens de menor aumento, Figura 13 A e B demonstram uma predominância de partículas heterogêneas, com formatos irregulares e de dimensões que variam entre 250 a 2000 μm . Em comparação com a biomassa não tratada, as cinzas do eucalipto tratado se caracterizam por conter estruturas menos homogêneas e de maior dimensão. Além disso, foi exclusiva da madeira com CCA a visualização de partículas de 40 a 50 μm , de formato prismático, associadas com as estruturas que compõem a matriz das cinzas (Figura 13 C e D). A presença dessas partículas distribuídas quase que na totalidade das estruturas analisadas indicam que os resíduos dos sais preservantes produziram influência no comportamento de queima da biomassa, uma vez que foi possível observar, assim como ao obtido para o pinus tratado, que houve um aumento significativo das dimensões das cinzas, com a manutenção dessas estruturas de arranjos mais uniformes em conjunto com partículas que se assemelham à ocorrência de queima parcial.

Os resultados obtidos para ambas as biomassas tratadas corroboram a observação feita por Helsen et al. (1999), que indicaram a presença dos sais de CCA como um fator determinante

para um maior rendimento de carvão ao final do processo de queima da madeira de *Pinus sylvestris*, ainda que os efeitos na produção de estruturas de queima parcial tenham sido menores para a madeira de eucalipto, possivelmente por conta das menores concentrações dos sais de CCA.

Os resultados das análises de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) obtidos para o eucalipto tratado com CCA são apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) das cinzas de eucalipto tratado com CCA



Figuras A, B, C e D correspondem a aumentos distintos, em diferentes áreas de análise das cinzas.
Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura. Com marcação do autor.

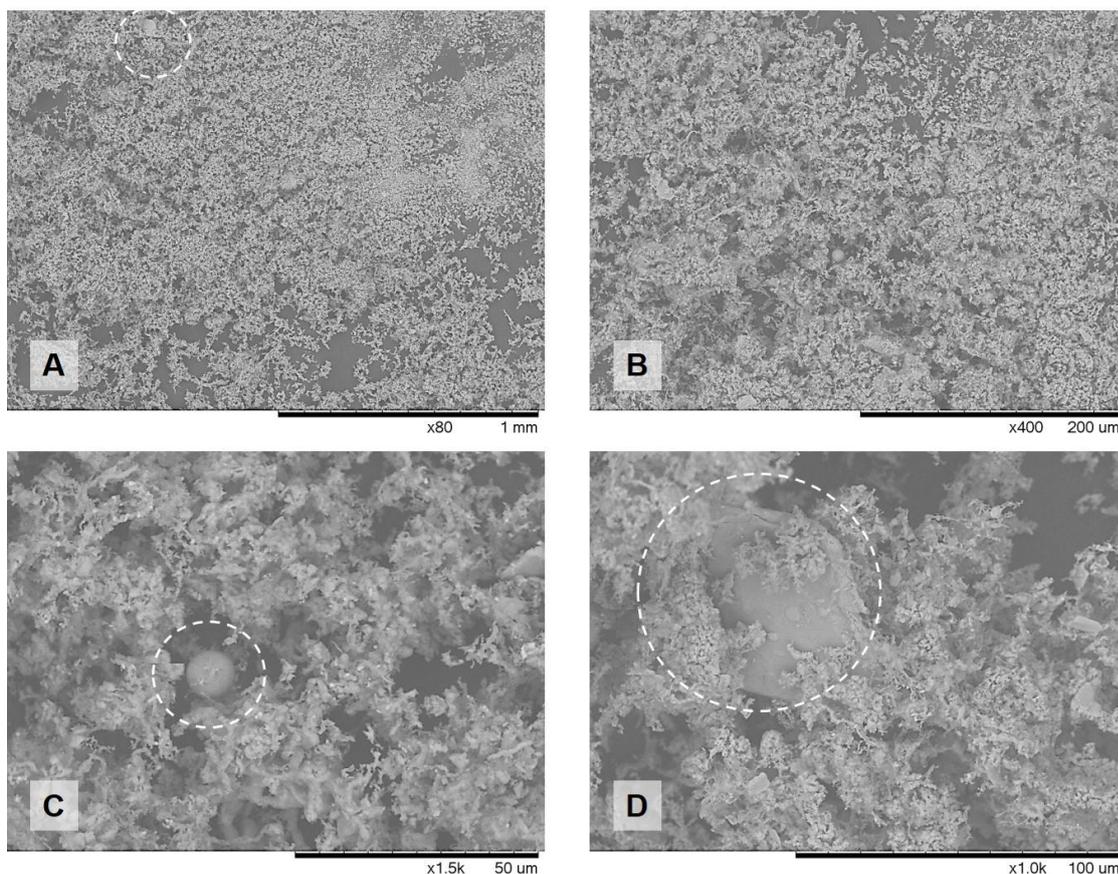
De forma semelhante aos resultados obtidos para a madeira de pinus contendo CCA, houve a predominância dos elementos que constituem os sais de preservação. Em todas as amostras analisadas, destacaram-se os elementos cromo, cobre e arsênio, além do cálcio e potássio, indicando que mesmo após o processo de queima da biomassa houve a permanência de metais pesados nas cinzas.

Outro aspecto importante na análise das cinzas foi a homogeneidade da composição observada em todas as amostras. Os diferentes pontos de amostragem, bem como as variações de aumento não interferiram significativamente nos padrões de intensidade para os picos de cada elemento, indicando que os elementos nos resíduos não apresentam padrões de distribuição pré-determinados.

Além da semelhança quanto à presença desses elementos nas amostras de cinzas, sua proporção foi análoga à obtida para a madeira de pinus tratado. Houve a predominância do cromo, seguido pelo arsênio e pelo cobre. Esses resultados, estão em concordância com os obtidos por Helsen et al. (1999), que identificaram o arsênio como a espécie mais volátil e de menor retenção nos resíduos de queima. Em todas as amostras analisadas para a madeira tratada, tanto o pinus como o eucalipto apresentaram o cromo como o elemento de maior intensidade de determinação nos ensaios de espectroscopia, indicando que houve uma menor liberação desse elemento em detrimento dos demais metais considerados.

A Figura 15 apresenta as imagens das cinzas originadas da combustão de painel MDF não revestido analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Figura 15 - Fotomicrografia obtida por MEV das cinzas de painel do tipo MDF não revestido



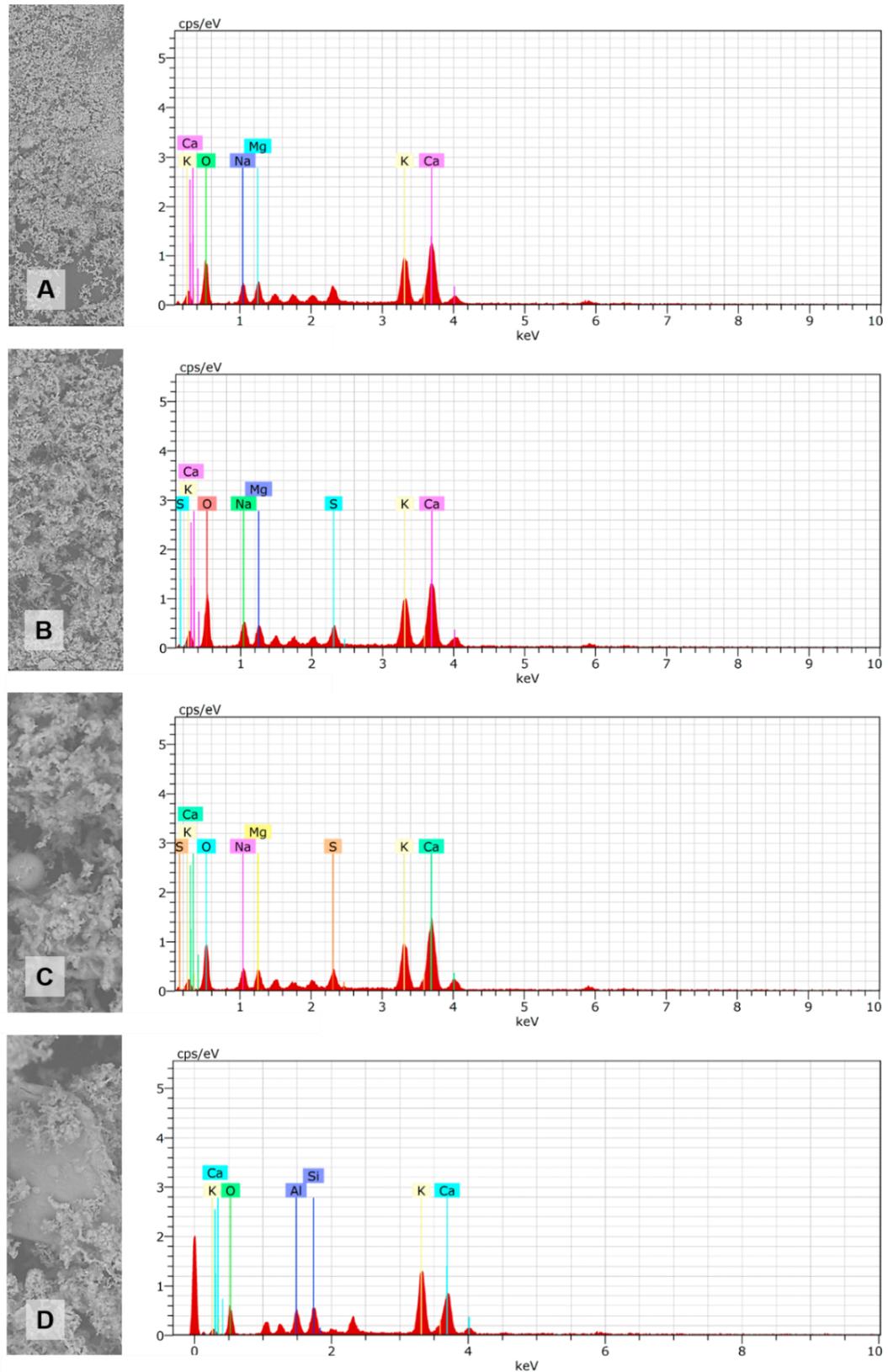
Figuras A, B, C e D correspondem a aumentos distintos, em diferentes áreas de análise das cinzas.

Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi TM3000. Com marcações do autor.

As estruturas apresentadas pelas cinzas do painel não revestido são semelhantes às determinadas para o eucalipto não tratado, com ausência de elementos de queima parcial e predominância de partículas inorgânicas amorfas e de pequena dimensão, menores do que 200 µm (Figura 15 A e B). Contudo foi possível identificar, em meio a essa matriz, corpúsculos de maiores dimensões, de morfologia e composição mais homogênea (Figura 15 C e D). Na Figura 15 C é possível distinguir a estrutura característica de uma cenosfera de aproximadamente 50 µm, enquanto na Figura 15 D é caracterizada a presença de uma partícula de aluminossilicato de aspecto vítreo (NORTEY YEBOAH et al., 2014).

O baixo teor de cinzas determinado pela análise imediata (0,52 %) aliado ao padrão apresentado pelas estruturas indicam uma queima eficiente, sem influência negativa de elementos externos às fibras de eucalipto que compõem o painel. Na Figura 16 são apresentados os dados obtidos para a avaliação da composição química das cinzas do painel MDF sem revestimento, por meio da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS).

Figura 16 - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) das cinzas de painel de MDF sem revestimento



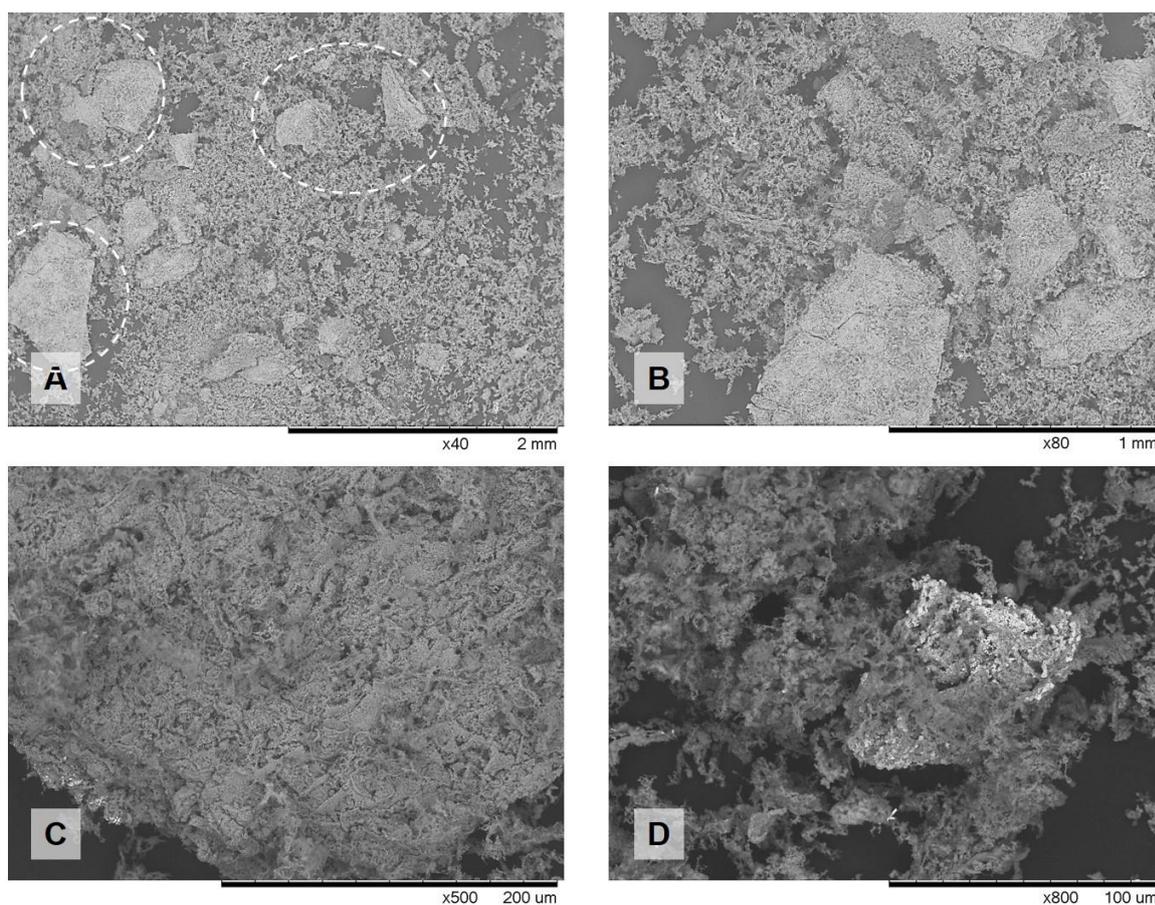
Figuras A, B, C e D correspondem a aumentos distintos, em diferentes áreas de análise das cinzas.

Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura. Com marcação do autor.

No geral, a composição química dos resíduos da queima de MDF não revestido é marcada pela predominância de cálcio, oxigênio, potássio, sódio, enxofre e magnésio. No entanto, assim como no eucalipto foi possível distinguir em meio a matriz algumas partículas de sílica associadas com o alumínio (Figura 16 D). A ausência de elementos reconhecidamente tóxicos que possam ter origem do processo industrial de fabricação dos painéis são indicativos de que não existem motivos para restrições quanto à utilização das cinzas desses materiais, quando processados em conjunto com madeiras virgens. No entanto, não é possível afirmar que queima desse material possa ser realizada de forma irrestrita, pois a combustão pode ter gerado compostos voláteis não detectáveis nos resíduos remanescentes.

A Figura 17 apresenta as imagens das cinzas originadas da combustão de painéis MDF com revestimento melamínico.

Figura 17 - Fotomicrografia obtida por MEV das cinzas de painel do tipo MDF revestido



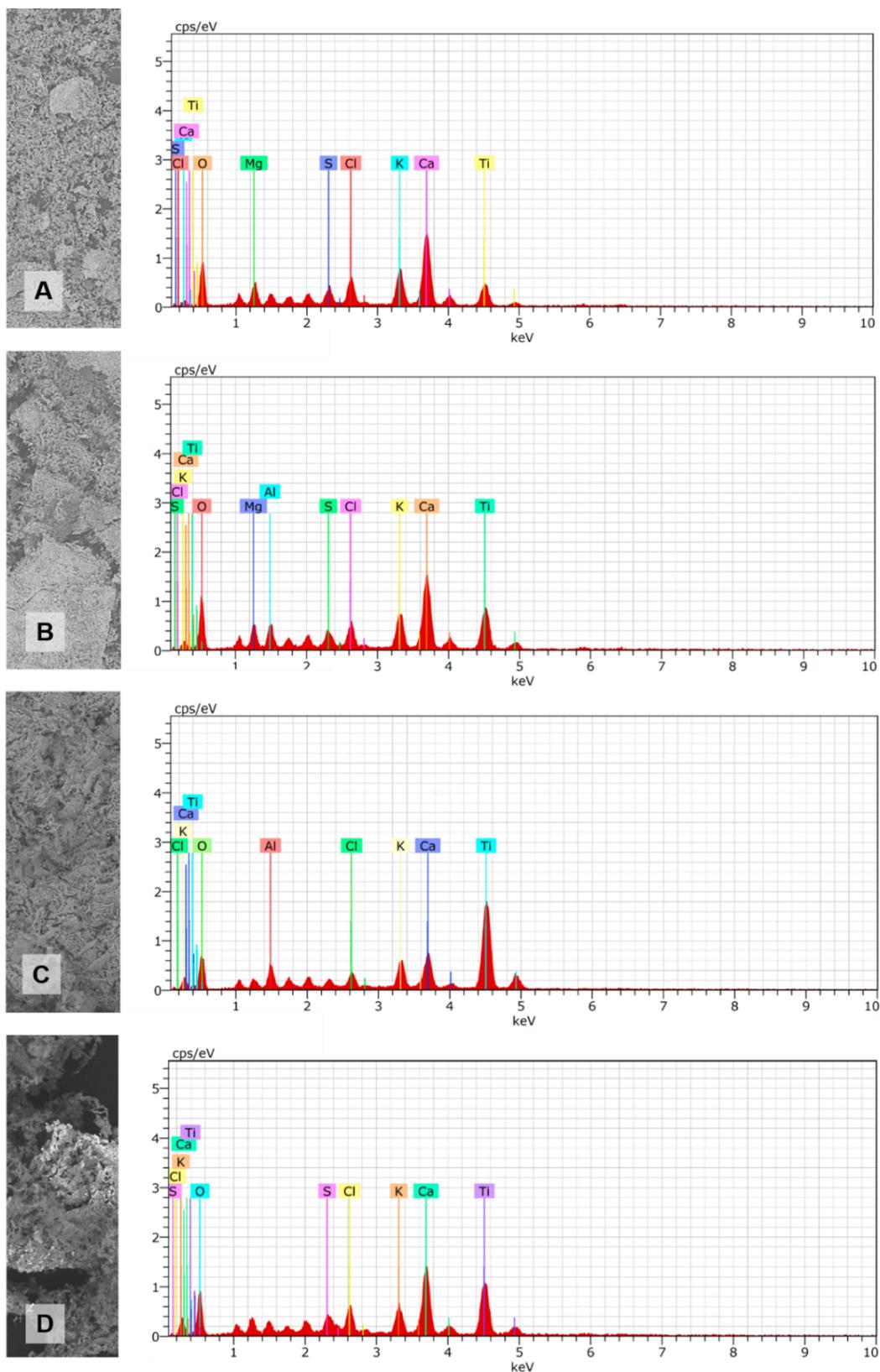
Figuras A, B, C e D correspondem a aumentos distintos, em diferentes áreas de análise das cinzas.

Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi TM3000. Com marcações do autor.

As características estruturais das cinzas encontradas para o painel de MDF revestido foram significativamente distintas daquelas apresentadas pelo painel sem revestimento. O principal fator de diferenciação foi a abundante presença de estruturas residuais amorfas, de grande dimensão e de fácil identificação. Essas partículas, oriundas do revestimento melamínico indicam que a queima desse tipo de material tem um comportamento distinto do material lignocelulósico composto pelas fibras de eucalipto, sinalizando que mesmo após o processo de queima realizado a temperaturas inferiores a 1000 °C, sua estrutura não foi degradada, permanecendo visíveis nas cinzas mesmo a olho nu. Na Figura 17 A e B é possível observar claramente a abundância desses resíduos bem definidos em meio à menor quantidade das partículas inorgânicas de pequena dimensão. Verifica-se também a associação entre essas estruturas quando analisada a superfície dos resíduos de revestimento nas imagens de maior aumento (Figura 17 C e D).

Na Figura 18 são apresentados os dados obtidos para a avaliação da composição química das cinzas do painel MDF com revestimento, por meio da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS).

Figura 18 - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) das cinzas de painel de MDF com revestimento



Figuras A, B, C e D correspondem a aumentos distintos, em diferentes áreas de análise das cinzas.

Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura. Com marcação do autor.

A presença dos resíduos de revestimento alterou significativamente a composição química das cinzas quando analisadas em comparação ao painel não revestido. As principais diferenças, entre a identificação de elementos como cálcio, sódio, potássio, magnésio e alumínio, foi a presença de elementos como titânio e cloro. Diferentemente do titânio, a abundância de elementos de cloro ao longo das cinzas não se alterou entre as diferentes partículas analisadas. A maior intensidade de determinação do titânio ocorreu principalmente quando considerada a superfície do revestimento residual, como observado na Figura 18 C.

Possivelmente a presença desse elemento está ligada ao uso de dióxidos de titânio como pigmento pela indústria de painéis, devido às suas propriedades de alta densidade, alto ponto de fusão, resistência elevada à corrosão, estabilidade térmica e principalmente pela elevada alvura. Os pigmentos que levam dióxido de titânio são reconhecidos pela alta resistência à mudança de cor e excelente poder de cobertura, sendo amplamente utilizados nas indústrias de tintas, plásticos, papel e borracha. O dióxido de titânio é empregado especificamente na indústria de plásticos por sua resistência à degradação por luz ultravioleta, elevados índices de refração e inércia química (LUZ; LINS, 2005).

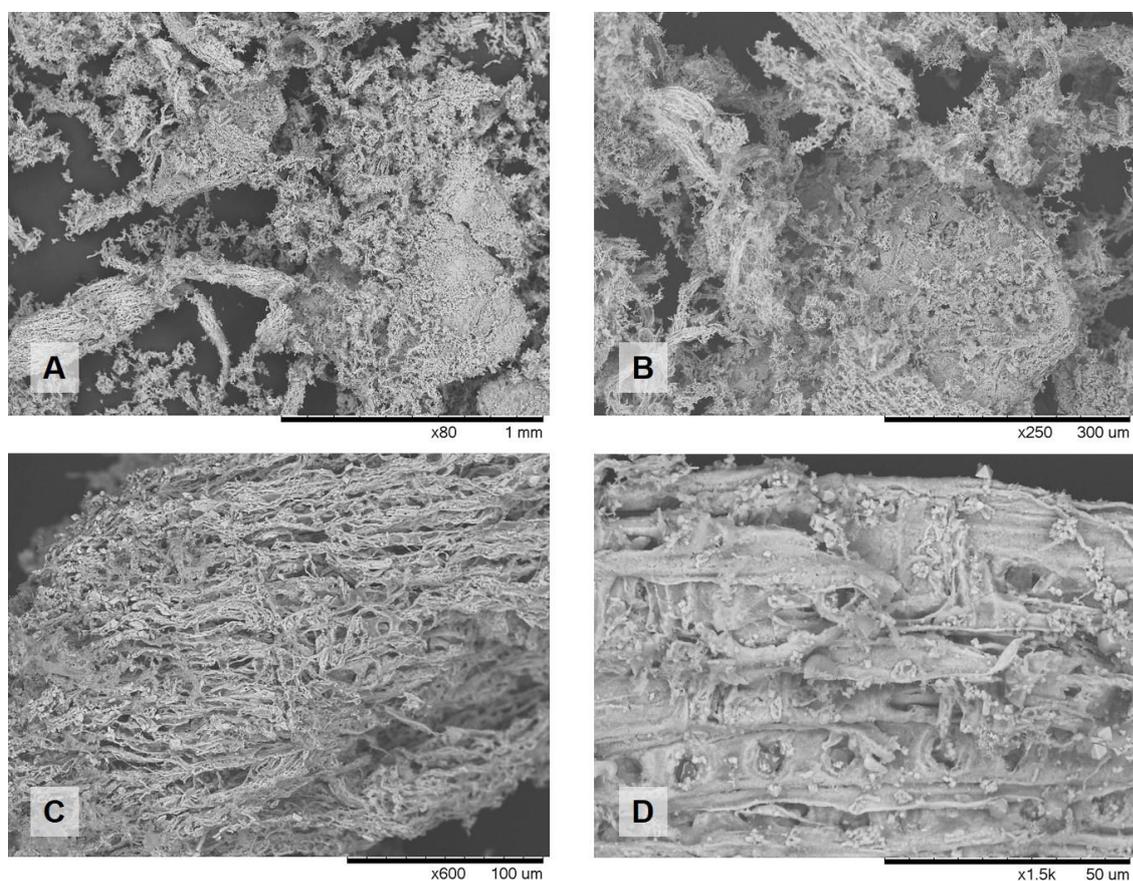
Devido aos variados benefícios, de acordo com Weir et al. (2012) citado por Bettini et al. (2017), o dióxido de titânio está entre os cinco materiais mais comumente usados em produtos de consumo diário, incluindo alimentos onde atua como agente branqueador. Previamente considerado como um composto atóxico, os efeitos de seu uso desenfreado têm originado estudos em diversas áreas.

A presença do cloro na composição das cinzas do painel revestido indica a possibilidade da formação de compostos clorados ao longo do processo de queima. Segundo Wichterleque et al. (2006), o conteúdo de dioxinas formado pelo processo de combustão é dependente da uniformidade de queima, associado a fatores como o regime de temperatura, arrefecimento dos gases e separação das cinzas. Além disso, os autores identificam que materiais com um conteúdo inicial de cloro variando entre 100 e 1000 mg/kg possuem menores influências na produção desse composto tóxico, uma vez que menos de 0,1% da entrada de cloro é emitida como compostos orgânicos voláteis. Apesar da maior parte do cloro ser retida nas cinzas como compostos de menor toxicidade e risco ao meio ambiente, sua presença não elimina a preocupação com a ação corrosiva que esse elemento possui. Apesar da dificuldade de se prever o comportamento dos resíduos como fontes de materiais corrosivos para processos de combustão, segundo Hamaguchi e Vakkilainen (2010) os problemas mais severos de corrosão em caldeiras que queimam biocombustíveis são esperados em processos com a deposição de materiais ricos em cloro.

Portanto, do ponto de vista tecnológico, a presença do material de revestimento foi responsável por aumentar o volume de cinzas produzido e alterar a sua composição química em comparação ao painel de MDF não revestido. Fato que interfere negativamente no processo de combustão, obrigando o manejo de maiores quantidades de resíduos e possivelmente aumentando a necessidade de manutenção nos aparelhos de queima.

Com o intuito de analisar as estruturas formadas pela queima da mistura de biomassas, a Figura 19 apresenta as imagens das cinzas originadas da combustão do mix composto pelas madeiras de pinus, de eucalipto e os painéis de MDF.

Figura 19 - Fotomicrografia obtida por MEV das cinzas do mix de biomassas



Figuras A, B, C e D correspondem a aumentos distintos, em diferentes áreas de análise das cinzas.
Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi TM3000. Com marcações do autor.

As imagens obtidas para as cinzas do mix indicam uma grande heterogeneidade morfológica das partículas que compõe os resíduos de combustão. As partículas, contudo, permanecem com as mesmas características observadas nas cinzas quando processados os materiais individualmente. É possível nas imagens de maior aumento identificar com clareza

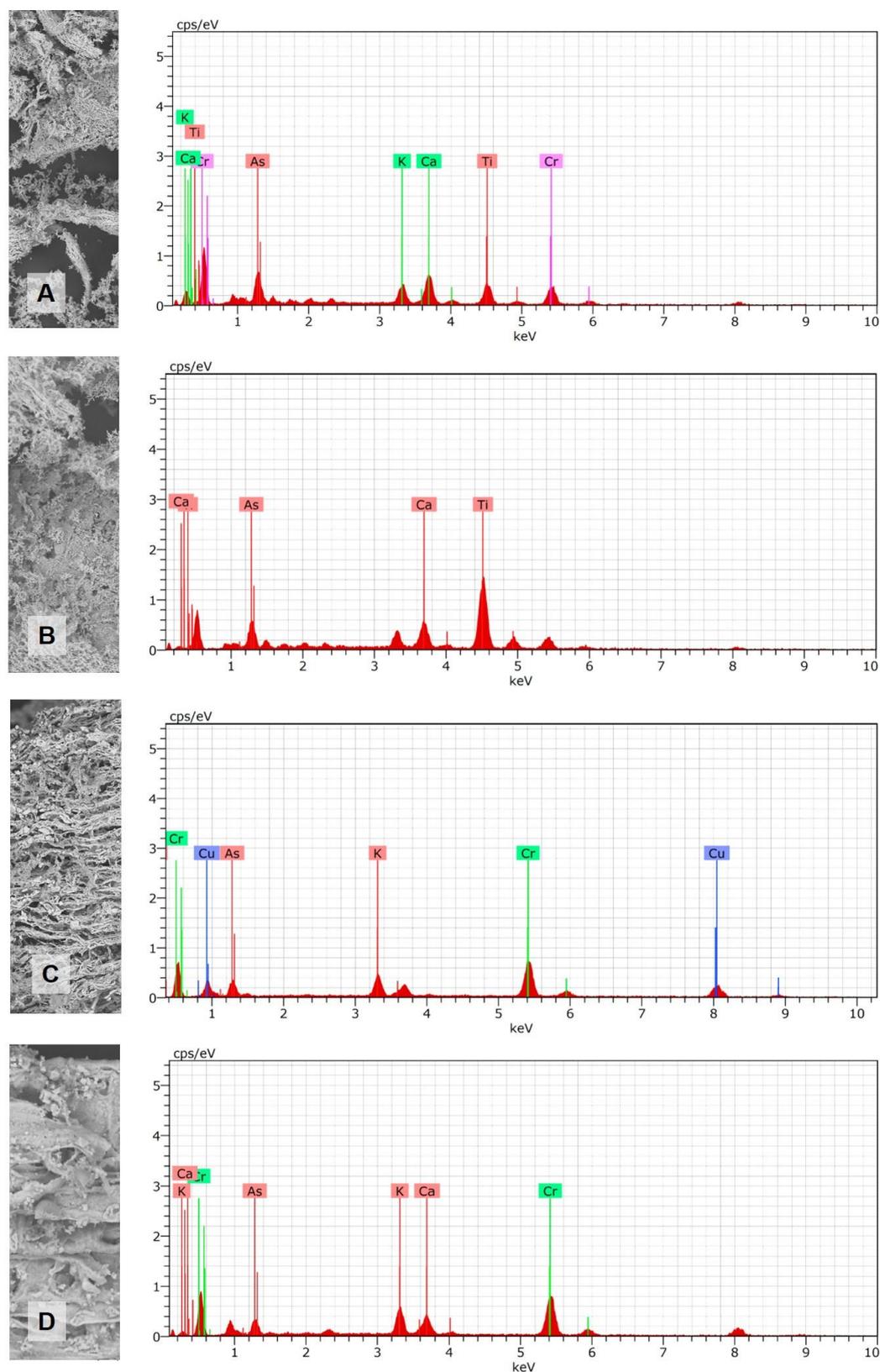
as propriedades singulares apresentadas pelas partículas de queima parcial originadas da combustão de madeira tratada, em contraste com as ainda maiores partículas de revestimento oriundas da queima do painel de MDF (Figura 19 A e B).

Analisando as partículas com uma maior proximidade, fica clara a presença das mesmas estruturas obtidas para a madeira de pinus contendo CCA, sendo possível até identificar as estruturas anatômicas de condução da madeira de coníferas (Figura 19 D).

De forma geral, como esperado, a mistura dos materiais produziu um resíduo mais heterogêneo, com a predominância das partículas produzidas pelas biomassas que possuem maior influência de elementos não lignocelulósicos em sua composição, como os sais de tratamento químico e o revestimento melamínico.

Na Figura 20 são apresentados os dados obtidos para a avaliação da composição química das cinzas do mix, por meio da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS).

Figura 20 - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) das cinzas do mix de biomassas



Figuras A, B, C e D correspondem a aumentos distintos, em diferentes áreas de análise das cinzas.
Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura. Com marcação do autor.

Assim como observado na análise estrutural das cinzas, a composição elementar das amostras se apresentou de forma altamente heterogênea, com a sua distribuição determinada principalmente pela origem da partícula analisada.

Para as imagens de menor aumento (Figura 20 A e B), onde é possível observar com maior detalhe a associação entre as partículas de madeira tratada e as dos painéis, foram determinados em conjunto, os elementos característicos de cada material. Na Figura 20 A houve a predominância de cromo, arsênio, cálcio e titânio, enquanto que na Figura 20 B, foi possível observar o titânio como o elemento de maior preeminência. As Figuras 20 C e D, referentes às partículas de madeira tratada reproduziram resultados semelhantes àqueles obtidos para essa biomassa quando processada individualmente, com a predominância de cromo, arsênio, potássio e cobre.

Portanto, mesmo com a mistura, o comportamento dos resíduos das biomassas não se alterou em comparação aos resultados obtidos para a queima individual dos materiais. Desde a morfologia das partículas até a distribuição dos elementos ficaram restritos às condições observadas individualmente para cada biomassa.

De acordo com Edo et al. (2016), a tendência de se buscar reduzir o volume de resíduos dispostos em aterros, aumenta o desejo do aproveitamento daqueles que possuem potenciais energéticos, como os resíduos de madeira. A permanência de elementos tóxicos nas cinzas dos materiais tratados, amostrados no presente trabalho, exprimem com clareza os principais riscos que o aproveitamento energético desses resíduos representa. Assim como os resultados obtidos por Edo et al. (2016) fica estabelecido, portanto, que “existe uma necessidade urgente de adaptar as técnicas de pré-tratamento aplicadas aos resíduos para não comprometer sua qualidade como combustível e minimizar as emissões perigosas para o ambiente”.

5 CONCLUSÕES

A associação da madeira com os sais de CCA e do painel MDF com o revestimento melamínico reduziu o potencial energético da biomassa, alterando o comportamento da queima e aumentando significativamente a quantidade de resíduos gerados. A madeira de pinus tratada apresentou o maior conteúdo de cinzas dentre os materiais testados, seguida pelo painel revestido, pelo mix e o eucalipto tratado.

Os sais de preservação alteraram de forma distinta o comportamento de queima das madeiras de pinus e eucalipto, possivelmente regido pelas diferentes concentrações observadas de cobre, cromo e arsênio para esses materiais. A diminuição da taxa máxima de degradação e a alta produção de cinzas contendo partículas de queima parcial foram os únicos aspectos negativos comuns para ambas as espécies de madeiras tratadas. Contudo, as variações observadas no comportamento termogravimétrico, na análise imediata e no poder calorífico não impedem o aproveitamento energético desses materiais.

A análise elementar demonstrou que os materiais possuem variações significativas nas concentrações dos elementos considerados. Dentre as madeiras tratadas, o pinus se destacou com as maiores concentrações de cobre, cromo, arsênio e cádmio. Nos painéis foi possível observar um aumento significativo das concentrações de chumbo e cromo quando considerada a presença do revestimento melamínico. A mistura das biomassas produziu um efeito de diluição na concentração dos elementos em comparação com as análises feitas individualmente para cada material. No entanto, considerando padrões internacionais de controle ambiental, essa mistura ainda estaria impedida de ser aproveitada para geração de energia.

A identificação de elementos tóxicos nas cinzas do pinus e eucalipto tratado como o cromo, o cobre e o arsênio demonstram as necessidades de se desenvolver práticas associadas ao aproveitamento energético que garantam a mitigação dos riscos de poluição ambiental associado ao descarte das cinzas. Práticas essas que devem considerar a urgência da diminuição do volume de resíduos depositados em aterros, ao mesmo tempo em que procure valorizar o potencial energético apresentado por esses materiais.

REFERÊNCIAS

ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**, Relatório Técnico, 2016. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br>>. Acesso em: 19 jun 2018.

ALAKANGAS, E.; KOPONEN, K.; SOKKA, L.; KERANEN, J. Classification of used wood to biomass fuel or solid recycled fuel and cascading use in Finland. *In: For Boost for Entire Bioenergy Business*, 2015, Jyvaskyla. **Anais** [...] Jyvaskyla, Finlândia, 2015. p. 79-86.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/281620183_Classification_of_used_wood_to_biomass_fuel_or_solid_recycled_fuel_and_cascading_use_in_Finland>. Acesso em: 08 jun 2018.

AMARAL, L. S. **Penetração e retenção do preservante em Eucalyptus com diferentes diâmetros**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E872 - 82**: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels. West Conshohocken, PA, 2013.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1102 - 84**: Standard Test Method for Ash in Wood. West Conshohocken, PA, 2013.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2015 - 00**: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter (Withdrawn 2000). West Conshohocken, PA, 2000.

BAKER, A. J. Wood fuel properties and fuel products from woods. *In: Proc. Fuel Wood Management and Utilization Seminar*, 1982, East Lansing. **Anais** [...] East Lansing, Estados Unidos da América, 1982, p. 14–25.

BELBO, H. **Technical Specifications for solid biofuels. Evaluation of the new technical specifications provided by CEN/TC 335 in the Swedish Biofuel Market.** 2006. Dissertação (Mestrado) - Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, 2006.

BETTINI, S.; BOUTET-ROBINET, E.; CARTIER, C.; COMÉRA, C.; GAULTIER, E.; DUPUY, J.; NAUD, N.; TACHÉ, S.; GRYSAN, P.; REGUER, S.; TRIERIET, N.; REFREGIERS, M.; THIAUDIÈRE, D.; CRAVEDI, J. P.; CARRIÈRE, M.; AUDINOT, J. N.; PIERRE, F. H.; GUZYLACK-PIRIOU, L.; HOUDEAU, E. Food-grade TiO₂ impairs intestinal and systemic immune homeostasis, initiates preneoplastic lesions and promotes aberrant crypt development in the rat colon. **Scientific Reports**, v. 7, p. 40373, 2017. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/srep40373>>. Acesso em: 25 jun. 2018.

BIANCHI, O.; DAL CASTEL, C.; OLIVEIRA, R. V. B.; BERTUOLI, P. T.; HILLIG, E. Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria-TGA. **Polímeros**, v. 20, p. 395-400, 2010. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/269602865_Avaliacao_da_degradacao_nao-isotermica_de_madeira_atraves_de_termogravimetria-TGA>. Acesso em: 09 nov 2018.

BLUNK, S. L.; JENKINS, R. E.; ALDAS, R. E.; ZHANG, R. H.; PAN, Z. L.; YU, C. W.; SAKR, N. R.; ZHENG, Y. Fuel properties and characteristics of saline biomass *In*: 2005 ASAE Annual International Meeting, 2005, Florida **Anais** [...] Florida: ASAE, 2005. Disponível em: <<https://pubag.nal.usda.gov/pubag>> Acesso em: 07 jan. 2019.

BORIOUCHKINE, A.; ZAKHAROV, A.; JÄMSÄJOUNELA, S. L. Dynamic modeling of combustion in a BioGrate furnace: The effect of operation parameters on biomass firing. **Chemical Engineering Science**, v. 69, n. 1, p. 669-678, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.11.032>>. Acesso em: 03 dez 2018.

BRAND, M. A.; GIESEL, G. Influência da secagem da biomassa na eficiência de caldeira de cogeração energética. **Revista Energia na Agricultura**, v. 32, p. 132–140, 2017. Disponível em: <<http://revistas.fca.unesp.br/index.php/energia/article/view/2606>>. Acesso em: 20 jun. 2018.

BRASIL. Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, ago 2010. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=636>>. Acesso em: 12 jun 2018.

BRASIL - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Versão pós Audiências e Consulta Pública de Propostas para Conselhos Nacionais do Plano Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasília, 2012. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>>. Acesso em: 16 jul 2018.

CACURO, T. A.; WALDMAN, W. R. Cinzas da queima de biomassa: aplicações e potencialidades. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2154–2165, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150127>>. Acesso em: 10 jun 2018.

CAETANO, M. D. D. E.; DEPIZZOL, D. B.; REIS, A. O. P. Análise do gerenciamento de resíduos sólidos e proposição de melhorias: estudo de caso em uma marcenaria de Cariacica, ES. **Gestão & Produção**, v. 24, n. 2, p. 382–394, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/0104-530x1413-16>>. Acesso em: 3 jul 2018.

CASSILHA, A. C.; PODLASEK, C. L.; CASAGRANDE JUNIOR, E. F.; SILVA, M. C.; MENGATTO, S. N. F. Indústria Moveleira E Resíduos Sólidos: Considerações Para O Equilíbrio Ambiental. **Revista Educação & Tecnologia**, v. 8, p. 209–228, 2004. Disponível em: <<http://www.utfpr.edu.br>>. Acesso em: 03 jul 2018.

CHANDRASEKARAN, S. R.; HOPKE, P. K.; RECTOR, L.; ALLEN, G.; LIN, L. Chemical composition of wood chips and wood pellets. **Energy & Fuels**, v.26, p. 4932-4937, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ef300884k>>. Acesso em: 17 dez. 2018.

COMITÊ EUROPEU DE NORMALIZAÇÃO. **CEN/TS 14961**: Solid biofuels. Fuel specifications and classes. Bruxelas, p. 22, 2005.

COMITÊ EUROPEU DE NORMALIZAÇÃO. **CEN/TS 14780**: Solid biofuels - Methods for sample preparation. Bruxelas, p. 46, 2005.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; AYARZA, J. A. C. Biomassa no Brasil e no mundo. *In*: PÉCOR, A.; MORENO, A. R.; ASSAD, E. D.; GONTIJO, J. A. R.; ZAN, J. R.; KNOBEL, M.; HIRANO, S.; JUNIOR, Y. B. (ed.). **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora UNICAMP, 2008. p. 1–29. Disponível em: <<https://www.nipe.unicamp.br/docs>>. Acesso em: 18 jun 2018.

EDO, M.; BJORN, E.; PERSSON, P. E.; JANSSON, S. Assessment of chemical and material contamination in waste wood fuels - A case study ranging over nine years. **Waste Management**, v.49, p. 311-319, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.048>>. Acesso em: 24 jul. 2018.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION (EIA). **Waste-to-Energy (Municipal Solid)**. 2010. Disponível em: <https://www.eia.gov/energyexplained/?page=biomass_waste_to_energy&fbclid=IwAR2Pngk68Fpu4sQDEOIY-SxLsCMEBACwG5brK8ApWtDgmT3w9wkul5Q11Y#tab2> Acesso em: 05 jan 2018.

FANTINI, M. Biomass Availability, Potential and Characteristics. *In*: RABAÇAL, M.; FERREIRA, A. F.; SILVA, C. A. M.; COSTA, M. (eds). **Biorefineries: Targeting Energy, High Value Products and Waste Valorisation**. Springer International Publishing, 2017, cap. 2.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO). **Forest and energy in OECD countries**. Rome: FAO, 2007. Disponível em: <<http://www.fao.org/forestry/13443-0c70e6a4e0158e8ce0ed0899710da60a6.pdf>> Acesso em: 10 jan 2019.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO). **Global Forest Resources Assessment 2015. How are the world's forests changing?** Rome: FAO, 2016. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/a-i4793e.pdf>> Acesso em: 10 jan 2019.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO). **The State of food and agriculture. biofuel: prospects, risks and opportunities**. Rome: FAO, 2008 Disponível em: <<http://www.fao.org/3/a-i0100e.pdf>> Acesso em: 10 jan 2019.

FORESTRY Production and Trade. **Food and Agriculture Organization (FAO)**, 2017. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO/visualize>> Acesso em: 08 jan 2019.

FERRARINI, S. F.; SANTOS, H. S.; MIRANDA, L. G.; AZEVEDO, C. M. N.; PIRES, M. J. R.; MAIA, S. M. Classificação de resíduos de madeira tratada com preservativos à base de arseniato de cobre cromatado e de boro/flúor. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1767–1771, 2012. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=3795>. Acesso em: 10 jun 2018.

FU, Q.; ARGYROPOULOS, D. S.; TILOTTA, D. C.; LUCIA, L. A. Understanding the pyrolysis of CCA-treated wood: Part I. Effect of metal ions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.81, p.60-64, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.08.003>>. Acesso em: 03 dez 2018.

HAMAGUCHI, M.; VAKKILAINEN, E. Corrosão em tubos de superaquecedor de caldeiras de recuperação: um desafio. **O Papel**, v. 71, n. 6, p 57-71, 2010. Disponível em: <<http://www.revistaopapel.org.br> > . Acesso em: 17 dez 2018.

HAYS, M. D.; VANDER WAL, R. L. Heterogeneous soot nanostructure in atmospheric and combustion source aerosols. **Energy Fuels**, v.21, p. 801-811, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ef060442h>>. Acesso em: 18 fev 2018.

HELSEN, L.; VAN DEN BULCK, E.; MULLENS, S.; MULLENS, J. Low-temperature pyrolysis of CCA-treated wood: thermogravimetric analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.52, p. 65-86, 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00034-0](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00034-0)> Acesso em: 10 jan. 2019.

HELSEN, L.; VAN DEN BULCK, E. Kinetics of the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 53, p. 51-79, 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00050-9)>. Acesso em: 10 jan. 2019.

HELSEN, L. The Chartherm process, what's in the name? **Waste Management**, v. 29, p. 1649–1657, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.10.015>>. Acesso em: 02 dez 2018.

HEMMINGS, R. T.; BERRY, E. E. On the glass in coal fly ashes: recente advances. *In*: SYMPOSIUM Q – FLY ASH AND COAL CONVERSION BY-PRODUCTS, 5, 1987, Boston. **Anais [...]** Pittsburgh, Pa: Materials Research Society, 1988, p. 347. Disponível em: <<https://doi.org/10.1557/PROC-113-3>>. Acesso em: 10 jun 2018.

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Technology Roadmap – Delivering sustainable bioenergy**, 2017, p.94. Disponível em: <<https://webstore.iea.org/technology-roadmap-delivering-sustainable-bioenergy>>. Acesso em: 08 jan 2019.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. **Relatório Anual 2017**. São Paulo: Indústria Brasileira de Árvores, 2017, p. 80. Disponível em: <<http://iba.org>>. Acesso em: 27 maio 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Produção da extração vegetal e da silvicultura – PEVS**, 2017. Rio de Janeiro, v. 32, p 1-8, 2017. Disponível em: <<https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/>> Acesso em: 04 jan 2019.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **ISO 15359**: Solid recovered fuels. Specifications and classes. Bruxelas, p. 28, 2005.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **ISO 17225-1**: Solid biofuels. Fuel specifications and classes – Part 01: General requirements. Bruxelas, p. 56, 2005.

JENKINS, B. M.; BAXTER, L. L.; MILES JR, T. R.; MILES, T. R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, p17-46, 1998. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00059-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00059-3)>. Acesso em: 7 jan 2019.

JUNGES, J. **Pirólise de madeira tratada com CCA em reator de leito fixo**. 2015.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

KOZAK, P. A.; CORTEZ, A. M.; SCHIRMER, W. N.; CALDEIRA, M. V. W.; BALBINOT, R. Identificação, quantificação e classificação dos resíduos sólidos de uma fábrica de móveis. **Revista Acadêmica: Ciências Agrárias e Ambientais**, v. 6, n. 2, p. 203–212, 2008.

Disponível em: <<https://periodicos.pucpr.br/index.php/cienciaanimal/article/view/10478>>.

Acesso em: 15 jul 2018.

KROOK, J.; MARTENSSON, A.; EKLUND, M. Sources of heavy metal contamination in Swedish wood waste used for combustion. **Waste Management**, v.26, p. 158-166, 2006.

Disponível em: <<http://10.1016/j.wasman.2005.07.017>>. Acesso em 17 dez. 2018.

KROOK, J.; MARTENSSON, A.; EKLUND, M.; LIBISELLER, C. Swedish recovered wood waste: Linking regulation and contamination. **Waste Management**, v. 28, p. 638-648, 2008.

Disponível em:< <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.010>>. Acesso em: 10 jan 2018.

LEPAGE, E. Destinação Final de Madeira Tratada com CCA **Destinação Final de Madeira Tratada com CCA**. Informativo Técnico. São Paulo: Montana Química, Divisão Osmose, 2010, p. 5. Disponível em: < www.montana.com.br>. Acesso em: 23 maio 2018.

LI, Y.; LIU, H. High-pressure densification of wood residues to form na upgraded fuel.

Biomass and Bioenergy, v.19, p. 177-186, 2000. Disponível em:

<[https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00026-X](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00026-X)> Acesso em: 23 jul. 2018.

LIMA, E. A.; ABDALA, E. M.; WENZELL, A. A. **Influência da umidade no poder calorífico superior da madeira**. Comunicado Técnico. Colombo: Embrapa, 2008.

Disponível em: < <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/>> Acesso em: 13 jan 2019.

LIZCANO, J. V. **Poder calorífico, energia e cinzas da biomassa de cana-de-açúcar irrigada por gotejamento, para diferentes variedades, lâminas e processos de maturação**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira). Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

LOPES, G. de A.; BRITO, J. O.; MOURA, L. F. Uso Energético de Resíduos Madeireiros na Produção de Cerâmicas no Estado de São Paulo. **Ciência Florestal**, v. 26, p. 679–686, 2016.

Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1980-](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1980-50982016000200679)

50982016000200679>. Acesso em: 20 jun 2018.

LOUZADA JUNIOR, M. A.; ALVES, M. C. S.; VALERELLI, I. D.; SANCHEZ, L. E. A.; PEREZ, F. R. C. O contexto brasileiro e as oportunidades de aproveitamento de resíduos de madeira. **Revista Saúde e Meio Ambiente**, v.5, p. 24-40, 2017. Disponível em:

<<http://seer.ufms.br/index.php/sameamb/article/view/5254>>. Acesso em: 21 jan 2018.

LUANGKIATTIKHUN, P.; TANGSATHIKULCHAI, C.; TANGSATHITKULCHAI, M.

Non-isothermal thermogravimetric analysis of oil-palm solid wastes. **Bioresource**

Technology, v. 99, p. 986 – 997, 2008. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.03.001>> Acesso em: 21 jan 2018.

LUK, H. T.; LAM, T. Y. G.; OYEDUN, A. O.; GEBREEGZIABHER, T.; HUI, C. W. Drying of biomass for power generation: A case study on power generation from empty fruit bunch.

Energy, v. 63, p. 205–215, 2013. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2013.10.056>>. Acesso em: 13 jul 2018.

LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. Minerais de Titânio. *In*: LUZ, A. B. DA; LINS, F. A. F. (ed.).

Rochas & Minerais Industriais. Rio de Janeiro, RJ: Centro de Tecnologia Mineral

Ministério da Ciência e Tecnologia, 2005. p. 867. Disponível em:

<<http://mineralis.cetem.gov.br>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

MACHADO, P. A. L. Princípios da Política Nacional de Resíduos Sólidos. *In*: JARDIM, A.;

YOSHIDA, C.; MACHADO FILHO, J. V. (org.). **Política Nacional, gestão e**

gerenciamento de resíduos sólidos. Barueri: Manole, 2012. p 732.

MAFFESSIONI, D. **Análise da situação ambiental das indústrias do pólo moveleiro de**

Bento Gonçalves. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira).

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

MAIELLO, A.; BRITTO, A. L. N. P.; VALLE, T. F. Implementação da Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Revista de Administração Pública**, v. 52, p. 24 - 51, 2018. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0034-76122018000100024&script=sci_abstract&tlng=pt>. Acesso em: 07 ago. 2018.

MANI, S.; TABIL, L. G.; SOKHANSANJ, S. Specific energy requirement for compacting corn stover. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1420-1426, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.06.019>>. Acesso em: 10 nov 2018.

MANNARINO, C. F.; FERREIRA, J. A.; GANDOLLA, M. Contribuições para a evolução do gerenciamento de resíduos sólidos urbanos no Brasil com base na experiência Européia. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 379–385, 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522016000200379&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 15 jul 2018.

MAROTTI, A. C. B.; PEREIRA, G. S. A. F.; PUGLIESI, E. Questões contemporâneas na gestão pública de resíduos sólidos: análise dos princípios da Política Nacional de Resíduos. **Revista de Políticas Públicas**, v. 21, n. 1, p. 339–364, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.18764/2178-2865.v21n1p339-364>>. Acesso em: 28 abr 2018.

MONTANA QUÍMICA. **Guia de estruturas de Amaru**. Informativo Técnico. Belo Horizonte, 2016. Disponível em:< <http://www.montana.com.br/Publicacoes2/Livros-Manuais-e-Cartilhas/Guia-de-Estruturas-de-AMARU-R>>. Acesso em: 03 jun 2018.

MÜLLER-HAGEDORN, M.; BOCKHORN, H.; KREBS, MÜLLER, U. A comparative kinetic study on the three different wood species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 68-69, p. 231-249, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00065-2](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00065-2)> Acesso em: 10 jan 2019.

NASCIMENTO NETO, P. N.; MOREIRA, T. A. Política Nacional de Resíduos Sólidos: reflexões acerca do novo marco regulatório nacional. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, São Paulo, v. 15, p. 10-19, 2010. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/271446554_Politica_nacional_de_residuos_solido_s_-_reflexoes_a_cerca_do_novo_marco_regulatorio_nacional>. Acesso em: 10 dez 2018.

NEGRÃO, M.; ALMEIDA, A. A. **Incineração de resíduos: contexto e riscos associados**. 2010. Incineração não: incineradornao.net .Disponível em:<
<http://incineradornao.net/2010/07/incineracao-de-residuos-contexto-e-riscos-associados/>>.
Acesso em: 05 abr 2018.

NORTEY YEBOAH, N. N.; SHEARER, C. R.; BURNS, S. E.; KURTIS, K. E.
Characterization of biomass and high carbon conten coal ash for productive reuse
applications. **Fuel**, v. 116, p. 438-447, 2014. Disponível em:
<<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.030>>. Acesso em: 05 maio 2018.

PEDERSEN, A. J.; OTTOSEN, L. M. Elemental analysis of ash residue from combustion of
CCA treated wood waste before and after electrolytic extraction. **Chemosphere**, v. 65, n.
1, p. 110–116, 2006. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16584755>>.
Acesso em: 17 jun 2018.

PIZZI, A. The chemistry and kinetic behavior of Cu-Cr-As/B wood preservatives. Fixation of
CCA to wood. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 20, p. 707 –
724, 1982. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pol.1982.170200313>>. Acesso em 03 nov
2018.

PIRES, A. A. F. **Resíduos lignocelulósicos para biocombustível sólido: caracterização e
termogravimentria aplicada**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) -
Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2013. Disponível em:<
<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/1180>>. Acesso em: 25 jun 2018.

POLETTI, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Thermal decomposition of wood:
Kinetics and degradation mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 126, p 7-12, 2012.
Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.133>>. Acesso em: 05 dez 2018.

QUAAK, P.; KNOEF, H.; STASSEN, H. Biomass as a fuel. *In*: QUAAK, P.; KNOEF, H.;
STASSEN, H. **Energy from biomass**. A review of combustion and gasification technologies.
1. ed. Washington: The World Bank, 1999, p. 02-05.

RAJENDRAN, K. Effect of Moisture Content on Lignocellulosic Power Generation: Energy, Economic and Environmental Impacts. **Processes**, v. 5, n. 4, p. 78, 2017. Disponível em: <<http://www.mdpi.com2227-9717/5/4/78>>. Acesso em: 17 jul 2018.

POPESCU, M. C.; POPESCU, C. M.; LISA, G.; SAKATA, Y. Evaluation of morphological and chemical aspects of different wood species by spectroscopy and thermal methods. **Journal of Molecular Structure**, v. 988, p. 65-72, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.12.004>> Acesso em 17 dez 2018.

R Core Team (2015). R: A language and environment for statistical computing. Versão 3.1.3. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Áustria.

REID, J. S.; KOPPMANN, R.; ECK, T. F.; ELEUTERIO, D. P. A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 5, p. 799-825, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.5194/acp-5-799-2005>>. Acesso em 12 mar 2018.

REZAIE, A.; TSATSARONIS, G.; HELLWING, U. Thermal design and optimization of a heat recovery steam generator in a combined-cycle power plant by applying a genetic algorithm. **Energy**, v. 168, p. 346-357, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.11.047>> Acesso em: 12 jan 2019.

RICHARDS, G. N.; ZHENG, G. Influence of metal ions and salts on products from pyrolysis of wood: Application to thermochemical processing of newsprint and biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 21, p. 133-146, 1991. Disponível em <[https://doi.org/10.1016/0165-2370\(91\)80021-Y](https://doi.org/10.1016/0165-2370(91)80021-Y)>. Acesso em: 13 jan 2019.

RIO GRANDE DO SUL. Portaria Estadual n. 009/2012, de 8 de fevereiro de 2012. Dispõe sobre o regramento para o uso de derivados de madeira, em especial MDP e MDF não contaminados, como combustível alternativo/principal. **Diário Oficial Estadual**. Rio Grande do Sul, RS, 2012.

RIO GRANDE DO SUL. Resolução CONSEMA n. 370/2017. Dispõe sobre o regramento para o uso de derivados de madeira, em especial MDF e MDP não contaminados, como combustível alternativo/principal. **Diário Oficial do Estado**. Rio Grande do Sul, RS, 2017.

SAMUELSSON, R.; LARSSON, S. H.; THYREL, M.; LESTANDER, T. A. Moisture content and storage time influence the binding mechanisms in biofuel wood pellets. **Applied Energy**, v. 99, p. 109–115, 2012. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.004>>. Acesso em: 17 jul 2018.

SEARCHINGER, T.; HEIMLICH, R. Avoiding bioenergy competition for food crops and land: Installment 9 of Creating a Sustainable Food Future. **Working Paper**, World Resources Institute. Washington, DC: 2015. Disponível em: <<https://www.wri.org/publication/avoiding-bioenergy-competition-food-crops-and-land>> Acesso em: 23 jul 2018.

SEBIO-PUÑAL, T.; NAYA, S.; BECEIRO, J. L.; TARRÍO-SAAVEDRA, J.; ARTIAGA, R. Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, p. 1163-1167, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10973-011-2133-1>>. Acesso em: 20 jun 2018.

SELIVANOV, J.; BLUMBERGA, D.; ZIEMELE, J.; BLUMBERGA, A.; BARISA, A. Research of woody biomass drying process in pellet production. **Environmental and climate technologies**, v. 10, p. 46-50, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.2478/v10145-012-0017-7>>. Acesso em: 09 out 2018.

SILVA, S. P. Texto para discussão 2268: A organização coletiva de catadores de material reciclável no Brasil: dilemas e potencialidades sob a ótica da Economia Solidária. Ministério do Planejamento, Desenvolvimento e Gestão, 2017, p. 56. Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=29271>. Acesso em: 01 jun 2018.

SHEBANI, A. N.; VAN REENEN, A. J.; MEINCKEN, M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood – LLDPE composites. **Thermochimica Acta**, v. 481, p. 52–56, 2009. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10019.1/12563>> Acesso em: 03 set 2018.

SOARES, V. C. **Comportamento térmico, químico e físico da madeira e do carvão de *Eucalyptus urophylla* X *Eucalyptus grandis* em diferentes idades**. 2011. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, 2011. Disponível em: <<http://repositorio.ufla.br>>. Acesso em: 15 jul 2018.

SOKKA, L.; KOPONEN, K.; KERANEN, J. T. **Cascading use of wood in Finland - with comparison to selected EU countries**. Finlândia: VTT Technical Research Centre of Finland, 2015, p. 25. Disponível em: <<https://vtt.pure.elsevier.com/en/publications/cascading-use-of-wood-in-finland-with-comparison-to-selected-eu-c>>. Acesso em: 10 ago 2018.

SOUSA, M. R. **Caracterização de cinzas volantes produzidas durante a combustão de biomassa em leito fluidizado**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Universidade de Aveiro, 2015. Disponível em: <<https://ria.ua.pt/handle/10773/15323>>. Acesso em: 20 jun 2018.

SOUSA E SILVA, J.; RUFFATO, S. Determinação da umidade do café. *In*: SOUSA E SILVA, J. **Secagem e armazenagem de café: tecnologia e custos**. Viçosa: UFV, Jard Editora, 2001, p.133-148.

STAHL, M.; GRANSTROM, K.; BERGHEL, J.; RENSTROM, R. Industrial processes for biomass drying and their effects on the quality properties of wood pellets. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, p. 621-628, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.08.019>>. Acesso em: 09 nov 2018.

TAFUR-MARINOS, J. A.; GINEPRO, M.; PASTERO, L.; TORAZZO, A.; PASCHETTA, E.; FABBRI, D.; ZELANO, V. Comparison of inorganic constituents in bottom and fly residues from pelletised wood pyro-gasification. **Fuel**, v. 119, p. 157-162, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.11.042>> Acesso em: 03 jan 019.

TAFUR-MARINOS, J. A.; GINEPRO, M.; PASTERO, L.; ZELANO, V. Digestion Procedures for the elemental analysis of wood by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Analytical Letters**, v. 49, p. 1722-1733, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00032719.2015.1120309>> Acesso em: 17 dez 2018.

TARELHO, L. A. C.; NEVES, D. S. F.; MATOS, M. A. A. Forest biomass waste combustion in a pilot-scale bubbling fluidised bed combustor. **Biomass & Bioenergy**, v. 35, p. 1511-1523, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.052>>. Acesso em: 21 jan 2018.

TELMO, C.; LOUSADA, J. Heating values of wood pellets from different species. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 2634-2639, 2011. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.043>>. Acesso em: 12 jan 2019.

TELMO, C.; LOUSADA, J.; MOREIRA, N. Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3808-3815, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.021>>. Acesso em: 17 dez 2018.

TORVELA, T.; TISSARI, J.; SIPPULA, O.; KAIVOSOJA, T.; LESKINEN, J.; VIRÉN, A.; LAHDE, A.; JOKINIEMI, J. Effect of wood combustion conditions on the morphology of freshly emitted fine particles. **Atmospheric Environment**, v. 87, p. 65-76, 2014. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.01.028>>. Acesso em: 20 fev 2018.

TUMOLVA, L.; PARK, J. Y.; KIM, J. S.; MILLER, A.; CHOW, J.; WATSON, J.; PARK, K. Morphological and elemental classification of freshly emitted soot particles and atmospheric ultrafine particles using the TEM/EDS. **Aerosol Sci. Technol.**, v. 44, p. 202-215, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/02786820903518907>>. Acesso em: 17 fev 2018.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Method 3050B:** Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. Washington, DC. 1996.

VAMVUKA, D.; KARAKAS, E. Ash properties and environmental impact of various biomass and coal fuels and their blends. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 570-581, 2011. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.013>>. Acesso em: 10 nov 2018.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, VASSILEVA, C. G. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types. **Fuel**, v. 117, p. 152-183, 2014. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.024>>. Acesso em: 12 jan 2019.

VIDAL, A. C. F.; HORA, A. B. **Perspectivas do setor de biomassa de madeira para a geração de energia**. Rio de Janeiro: BNDES Setorial, n. 33, 2011, p. 261-314. Disponível em: <<http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2523> >. Acesso em: 22 jan. 2019.

VIDAL, J. M.; EVANGELISTA, W. V.; SILVA, J. C; JANKOWSKY, I. P. Wood preservation in Brasil: historical, current scenario and trends. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 1, p. 257–271, 2015. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1980-50982015000100257&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 14 jul 2018.

WICHTERLE, K.; CIESLAR, J.; KLECKA, A. Fate of chlorine compound in combustion of alternative fuels. **Acta Geodynamica et Geomaterialia**, v. 3, n. 1, p. 79-86, 2006. Disponível em: < <http://homen.vsb.cz/~wih15/Publikace/> >. Acesso em: 05 dez 2018.

WRAP. WASTE & RESOURCES ACTION PROGRAMME. **A classification scheme to define the quality of waste derived fuels**. England, 2012. Disponível em: < <http://www.wrap.org.uk/> > Acesso em: 10 jan 2019.

WU, M. R.; SCHOTT, D. L.; LODEWIJKS, G. Physical properties of solid biomass. **Biomass & Bioenergy**, v. 35, p. 2093-2105, 2011. Disponível em: <<http://doi:10.1016/j.biombioe.2011.02.020>>. Acesso em: 07 jan. 2019.

YOSHIDA, C. Competência e as diretrizes da PNRS: conflitos e critérios de harmonização entre as demais legislações e normas. *In*: JARDIM, A.; YOSHIDA, C.; MACHADO, J. V. (org). **Política Nacional gestão e gerenciamento de resíduos sólidos**. Barueri: Manole, 2012. p.03 – 38.