



artigo técnico

carvão de lignina: subproduto da hidrólise ácida da madeira do eucalipto

CELSO E. B. FOELKEL
 CESLAVAS ZVINAKEVICIUS
 JOÃO MELILLO CAROLINO
 DIONÍSIO L. PIMENTA
 Riocell/Cenibra

APRESENTAÇÃO

Em primeiro lugar, os autores nos apresentam um histórico da busca de fontes alternativas de combustível, a partir de 1975, com a crise do petróleo, falando principalmente do álcool e as várias opções de matéria-prima de onde este pode ser extraído.

Como a principal delas, destacam a madeira e os muitos países que já vêm fazendo uso dela,

referindo-se, ainda, aos subprodutos que dela se originam.

Durante o processo de extração do álcool, algumas técnicas são empregadas, originando estes subprodutos, nas suas diversas fases, sendo um deles o carvão, obtido a partir do resíduo de lignina.

Neste trabalho, os autores procuraram caracterizar a qualidade deste carvão.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a hidrólise ácida da madeira para produção de álcool etílico tem merecido a atenção de muitos pesquisadores e instituições de ensino, pesquisa e econômicas. As principais razões para este súbito interesse, em se reiniciar a obtenção de álcool a partir da madeira, são de naturezas energética, econômica e política.

Com a crise petrolífera, a partir de 1975, e com o encarecimento do petróleo bruto e de seus derivados, o álcool passou a ser encarado no Brasil como uma alternativa econômica para se minimizar os efeitos desta crise

energética. As autoridades brasileiras ligadas ao setor de geração de energia mostraram sua confiança no álcool como combustível alternativo, quando lançaram as bases para a criação e implantação do Proálcool. Para a concretização deste programa, foram citadas como fontes de matéria-prima para a indústria do álcool: o caldo da cana-de-açúcar, o melaço residual da indústria açucareira, a mandioca, o babaçu e a madeira. Existe, com respeito a esta última, uma esperança de que a mesma venha a substituir economicamente parte do petróleo importado pelo País.

Frente ao elevado potencial florestal implantado e passível de se implantar por reflorestamento, a madeira tem surgido como uma das principais alternativas como fonte de energia. Pesquisas e estudos econômico-estatísticos vêm sendo realizados para tal.

Em alguns países como Austrália, Suécia, Noruega, França e Estados Unidos, já podem ser encontradas substanciais contribuições para o estudo da madeira como matéria-prima para a produção de álcool.

No Brasil, as pesquisas neste sentido estão sendo iniciadas por uma grande gama de estudiosos. Recentemente, a Sociedade Brasi-

leira de Silvicultura promoveu um importante simpósio para se estudar e discutir esta alternativa. Neste simpósio, a floresta foi considerada como grande potencial energético para o Brasil. Inúmeras autoridades reunidas discutiram o importante assunto e concluíram a necessidade de se intensificar os estudos no aproveitamento de fontes energéticas não convencionais, como o álcool da madeira. Para que o Brasil possa conviver com a falta do petróleo, a madeira foi considerada como uma das principais opções de geração de energia. Praticamente, com esta decisão, estamos voltando a dar o valor que a madeira sempre teve como fonte de energia. Desde os primórdios da civilização a madeira gerou e gera energia. Como sua maior vantagem tem-se a possibilidade de renovação das florestas, ao passo que o petróleo vem se exaurindo.

Qualquer material celulósico, rico em carboidratos e lignina, pode ser considerado como fonte energética. Os vegetais adquirem, ao longo de seu desenvolvimento, a habilidade de transformar a energia solar em energia química, pelo processo fotossintético. Esta energia é armazenada como compostos orgânicos, principalmente na parede celular. As paredes celulares vegetais são, sem sombra de dúvidas, os maiores celeiros de energia que se encontram à disposição do homem. Paredes celulares não ocorrem apenas em árvores: qualquer vegetal as possui. Assim, além da madeira, qualquer material vegetal abundante pode ser considerado fonte de energia.

Razões econômicas e de disponibilidade é que determinarão o uso de materiais como resíduos agrícolas (palhas de arroz, colmo de milho, bagaço de cana, etc) e madeira. A madeira tem uma grande vantagem em nosso País: é o rápido ritmo de crescimento de espécies lenhosas como, por exemplo, o eucalipto, que geram em pouco tempo inúmeras toneladas de paredes celulares. Ressalte-se que o uso de madeira para estas finalidades energéticas está apenas iniciando e muito pode ser feito para se melhorar a eficiência e rendimento dos processos.

Quanto ao uso da madeira para produção de energia, destacam-se três opções: queima natural como lenha, produção de carvão vegetal e produção de álcool etílico. Estas duas últimas opções permitem a obtenção de subprodutos químicos e energéticos valiosos. Outras alternativas no uso da madeira seriam: o emprego da resina do gênero *Pinus* para produção de gasolina de alta qualidade, e a bioconversão da celulose em metano, em substituição ao gás natural, que vem igualmente se escasseando. Todas estas possibilidades vêm sendo estudadas e aparentemente existem inúmeras chances de sucesso.

Recentemente, McClelland comentou um novo conceito que vem surgindo nos Estados Unidos: a chamada "fazenda de energia" ou "plantação de energia". Consiste o conceito em se implantar povoamentos maciços de árvores, umas próximas às outras e colhidas em ciclos curtos. O objetivo é se aproveitar ao máximo a área e a energia solar incidente e se promover alta rotatividade nas florestas.

O plantio intensivo de florestas para produção energética envolverá criteriosos cuidados, pois exigirá altos investimentos e poderá causar desequilíbrios ecológicos. Por outro lado, não se pode pensar em usar árvores como fonte de energia, sem plantá-las. Se plantios não forem feitos, o preço da madeira crescerá vertiginosamente, pois passará a haver competição da indústria energética com as tradicionais indústrias de celulose, madeira serrada, chapas, etc.

Desapareceria, assim, a principal vantagem da madeira, que seria sua economicidade. Alguns autores citam outras vantagens da madeira como combustível: haveria um melhor equilíbrio de oxigênio-carbono no ar; ocorreria menor erosão e maior proteção a solos depauperados; as cinzas do processo e os resíduos diversos poderiam ser usados como fertilizantes de baixo custo, dentre outras.

Resta lembrar que não se precisa pensar necessariamente em árvores inteiras ou em troncos para esta finalidade energética. As maiores possibilidades de su-

cesso estariam para os resíduos fibrosos. Destinando-se os troncos para finalidades mais nobres, sobriariam ainda ramos, cascas, raízes, folhas, serragem, etc., que representam, quase 75% da matéria seca de uma floresta.

A produção de álcool de material lenhoso poderia assim também se apoiar em uso de resíduos como casca, serragem, aparas de papel, etc. Estes resíduos são comuns em fábricas de celulose, chapas, serrarias, etc. A disponibilidade destes materiais em quantidades apreciáveis e a economicidade do processo é que governariam a adoção ou não do mesmo.

Outra alternativa para se criar matéria-prima para a produção de álcool seria o plantio de florestas. Em nosso caso, o eucalipto seria uma das primeiras opções. Com um assombroso ritmo de crescimento de 20 a 45 estéreos por hectare por ano, o que representa 5 a 25 toneladas de matéria seca ha/ano, o eucalipto destaca-se como uma das principais fontes potenciais de energia vegetal no Brasil. Esta grande quantidade de paredes celulares contém, além dos carboidratos energéticos, um grande número de outros materiais possíveis de serem extraídos como subprodutos. O uso racional e integral da madeira e restos vegetais do eucalipto na produção do álcool permitiria se obter, além do próprio álcool etílico, o metanol, o ácido acético, o furfural, hemiceluloses, taninos, o alcatrão e carvão siderúrgico.

Como se sabe, a técnica de obtenção de álcool etílico da madeira se baseia na hidrólise ácida das cadeias celulósicas e das cadeias glucosídicas de outros carboidratos da madeira. Por hidrólise obtém-se glucose, e esta por fermentação fornece o etanol ou álcool etílico. Neste processo de hidrólise resta um resíduo, que é a lignina, não hidrolisável em meio ácido. Existem algumas maneiras de se usar esta lignina na produção de fenóis para certas finalidades ou na carbonização para produção de carvão siderúrgico. Como o problema abordado é geração de energia, a segunda utilização é mais interessante. Observe-se que, do ponto de vista energético, a madeira pode gerar

álcool pelo processo hidrolítico/fermentação e o resíduo lignina pode ser transformado em carvão. Em condições brasileiras, a produção de carvão de lignina adquire importância tão grande quanto a produção de álcool etílico da madeira.

O processo de carbonização da lignina consiste de: separação do resíduo da hidrólise, briquetamento ou prensagem do mesmo e carbonização. O resíduo na verdade não é lignina pura e sim uma mistura de carboidratos não hidrolisados e lignina. A quantidade do resíduo depende do teor de lignina da madeira e da eficiência da hidrólise.

Segundo PERRONE, 1977, a madeira, quando carbonizada, produz 30% de carvão sobre seu peso inicial. Deste, 15% se perdem pela formação de finos durante o manuseio e transporte. Assim, o rendimento efetivo da carbonização da madeira seria, segundo o autor, de 26%. Pela briquetagem e carbonização da lignina, o autor sugere a obtenção, além do álcool etílico, de 15% de carvão de lignina base madeira, o que evidencia a vantagem do processo. Dado ao fato do carvão ser oriundo de briquetes, a formação de finos seria quase nula.

Neste trabalho, procurou-se caracterizar a qualidade do carvão obtido do resíduo ligno-celulósico da hidrólise ácida da madeira de híbridos de *Eucalyptus urophylla*.

2. MATERIAL

A madeira que serviu de base para experimentação foi obtida de árvores com 7 anos de idade, de prováveis híbridos de *Eucalyptus urophylla*. Sua densidade básica média era de 0,45 g/cm³. A madeira foi transformada em dois tipos de materiais para a análise: serragem com granulometria menor que 40 "mesh" e blocos de madeira com dimensões de aproximadamente 5,5 x 5,5 x 7,0 cm.

3. METODOLOGIA

3.1 Hidrólise ácida da madeira

A hidrólise ácida da madeira foi realizada com ácido sulfúrico,

de acordo com o seguinte procedimento:

- hidrólise da serragem com H₂SO₄ 72%, por duas horas, usando 15 ml do ácido por grama de serragem;
- diluição na proporção 1:300 e deixando em recipiente de plástico, ao ambiente, durante 3 — 4 dias;
- sifonação do ácido;
- lavagem da borra de lignina pela adição de água, decantação e remoção do sobrenadante. Foram realizadas quatro lavagens;
- filtração em saco de flanela;
- formação de um bolo da borra;
- secagem ao ar da borra de lignina.

Ao final desta operação resultou uma placa de um material marrom, que se denominou "lignina ácida", pois ainda se tinha um pH próximo a 4, devido ao residual de H₂SO₄, muito difícil de ser lavado.

Em uma outra seqüência, adicionou-se entre os estágios d. e e., do procedimento anterior, amoníaco até o pH tornar-se neutro. Continuou-se a seguir o procedimento até se obter uma placa de "lignina neutralizada".

3.2 Carbonização da madeira e da lignina

A carbonização foi realizada em mufla de laboratório, com adição de gás inerte de nitrogênio, conforme o procedimento preconizado pela Seção de Química, Celulose e Papel do Departamento de Silvicultura, ESALQ-USP.

O ciclo de carbonização envolveu as seguintes fases:

- tempo até 170°C = 40 min.
- tempo a 170°C = 60 min.
- tempo até 280°C = 20 min.
- tempo a 280°C = 60 min.
- tempo até 500°C = 45 min.
- tempo a 500°C = 30 min.
- tempo até 100°C = 240 min.

Foram realizadas três carbonizações, uma com a mufla carregada com blocos de madeira, outra com lignina ácida no centro da mufla e cercada por blocos de madeira, e, a última, com

lignina neutralizada rodeada por blocos de madeira.

Antes de se iniciar a carbonização, cada bloco de madeira e/ou de ligninas teve seu peso absolutamente seco determinado.

Ao final da operação de carbonização, os carvões produzidos pesados, determinaram-se seus pesos absolutamente secos e, a seguir, os rendimentos da carbonização.

3.3 Análises dos carvões

Os carvões produzidos foram de três tipos:

- carvão de madeira de eucalipto;
- carvão de lignina ácida;
- carvão de lignina neutralizada.

Nestes foram determinadas as seguintes características:

- carbono fixo,
- teor de voláteis,
- teor de cinzas,
- poder calorífico,
- friabilidade.

As análises de carbono fixo, teor de voláteis e teor de cinzas foram realizadas conforme metodologia do Forest Products Laboratory, de Madison, Wisconsin, USA. O poder calorífico foi determinado em bomba calorimétrica e a friabilidade foi classificada empiricamente. Determinou-se também o poder calorífico e o teor de cinzas da madeira do eucalipto.

Os poderes caloríficos da lignina ácida e lignina neutralizada foram igualmente determinados.

4. RESULTADOS

Os resultados encontrados estão apresentados no quadro 1.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados do quadro 1 mostram a boa qualidade do carvão de lignina, perfeitamente comparável ao carvão da madeira de eucalipto. Observou-se que o rendimento da carbonização da madeira esteve dentro do normalmente encontrado na prática de campo para carvoejamento, ou seja, próximo a 30%. Os rendimentos em carvão para os resí-

Quadro 1: Características dos carvões, madeira e ligninas do eucalipto

Propriedades	Material	Madeira	Lignina ácida	Lignina neutra- lizada	Carvão		
					Madeira	Lignina ácida	Lignina neutra- lizada
Rendimento da carbonização em peso, %		—	—	—	30,5	53,1	53,3
Carbono fixo, %		—	—	—	78,7	80,0	76,5
Teor de voláteis, %		—	—	—	19,0	17,7	21,5
Teor de cinzas, %		0,31	0,94	0,91	2,29	2,25	2,03
Poder calorífico, kcal/kg		4426	5759	5266	7405	7475	7288
Friabilidade		—	—	—	pequena	mediana	mediana

duos de lignina foram de aproximadamente 53%, base resíduo seco. Admitindo-se que na hidrólise da madeira resultam 30% de resíduos, significou que a lignina dá origem a um carvão com rendimento médio de 15 a 16% base madeira. Estes resultados se confirmam com os dados enunciados por PERRONE, 1977. Portanto, o processo de hidrólise da madeira, seguida por carbonização do resíduo, além de render entre 15 a 25 litros de etanol por 100 kg de madeira do eucalipto, ainda rende 15 — 16 kg de carvão por igual peso de madeira.

O carvão da lignina mostrou alto teor de carbono fixo, sendo

maior para o caso da lignina ácida. O mesmo foi observado para o poder calorífico, que foi maior para a lignina ácida e seu correspondente carvão. Não se justificou portanto a neutralização da lignina após hidrólise, pois além de se consumir amoníaco e se solubilizar ligeiramente a lignina, a qualidade do carvão subsequente foi prejudicada.

A friabilidade do carvão de lignina mostrou-se suavemente maior que para o carvão da madeira. A razão foi a impossibilidade de se briquetar a lignina no laboratório, antes da carbonização. Desde que se realize esta briquetação, praticamente se evi-

tam os problemas de formação de finos pelo manuseio do carvão.

6. LITERATURA

- PERRONE, J. C. — A economia dos processos de hidrólise de celulose. *Silvicultura*, São Paulo, Maio/junho: 54 — 60, 1977
- RODRIGUES, C. — Álcool, lenha, carvão e óleos vegetais. *Silvicultura*, São Paulo, Maio/junho: 61 — 64, 1977
- THIBAU, C. E. — Energia fotosintética na Austrália e no Brasil. *Fundação João Pinheiro*, Belo Horizonte, 7 (1): 16 — 21, 1977

O PAPEL



único órgão oficial de divulgação de noticiário da
abcp - associação técnica brasileira de celulose e papel

De Utilidade Pública, pelo Decreto Nº 11091 de 12/1/78

MARÇO/1981

índice

RIO GRANDE - CELULOSE BO SUL	
Central Celulose e Papel	
C - 100	
N.º 0039	Data: 9.03.81

MENSAGEM

Desenvolvimento Técnico pág. 3

REPORTAGENS:

Programa de Damas: Fazendo Amigos pág. 29

A Stowe Woodward de Casa Nova pág. 32

Lista de Participantes do XIII Congresso Anual da ABCP pág. 30

TRABALHOS TÉCNICOS:

Perspectivas da Indústria de Celulose e Papel pág. 37

Carvão de Lignina: Subproduto da Hidrólise Ácida da Madeira do Eucalipto pág. 51

O Lucro Através da Conscientização para o Controle da Qualidade pág. 55

Micorrizas: Um Potencial Biológico pouco Explorado pág. 60

Balanco da ABCP pág. 66

NOTICIÁRIO DA ABCP:

Homenagem da Diretoria da ABCP à Secretaria de Estado, da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia do Governo do Estado de São Paulo; Primeira Reunião da Divisão de Normas e Especificações; Almoço de Encerramento das Atividades Anuais da Divisão de Ensino; etc. pág. 75

NOTICIÁRIO NACIONAL pág. 83

NOTICIÁRIO INTERNACIONAL pág. 86

NOTICIÁRIO DA ANAP pág. 90

XIV CONGRESSO ANUAL DA ABCP pág. 93

Este número contém 98 páginas