

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Ariane Aparecida Felix Pires

**RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS PARA BIOCOMBUSTÍVEL SÓLIDO:
CARACTERIZAÇÃO E TERMOGRAVIMETRIA APLICADA**

Sorocaba
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Ariane Aparecida Felix Pires

**RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS PARA BIOCOMBUSTÍVEL SÓLIDO:
CARACTERIZAÇÃO E TERMOGRAVIMETRIA APLICADA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji
Co-orientador: Dr^a. Alessandra Luzia Da Róz

Sorocaba
2013

Pires, Ariane Aparecida Felix
Resíduos lignocelulósicos para biocombustível sólido:
667r caracterização e termogravimetria aplicada / Ariane Aparecida Felix
Pires. -- Sorocaba, 2013.
102 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São Carlos,
Campus Sorocaba, 2013
Orientador: Fábio Minoru Yamaji
Banca examinadora: Alessandra Luzia Da Róz, Leandro Cardoso
de Moraes, Mariana Provedel Martins
Bibliografia

1. Biomassa. 2. Biocombustíveis. 3. Termogravimetria. I. Título.
II. Sorocaba - Universidade Federal de São Carlos.

CDD 662.88

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do *Campus* de Sorocaba.

FOLHA DE APROVAÇÃO

ARIANE APARECIDA FELIX PIRES

**“RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS PARA BIOCOMBUSTÍVEL SÓLIDO:
CARACTERIZAÇÃO E TERMOGRAVIMETRIA APLICADA”.**

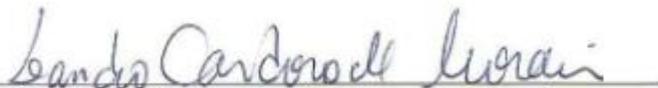
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 31 de outubro de 2013.

Orientador(a)



Prof (a). Dr. (a) Fábio Minoru Yamaji
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof (a). Dr.(a) Leandro Cardoso de Moraes
Unesp – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof(a). Dr.(a) Mariana Provedel Martins
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Dedicatória

Aos meus pais Angelo e Rita pelo amor incondicional, dedicação e incentivo em todos os momentos da minha vida, aos meus irmãos Júnior e Patrícia por todo apoio, ao meu saudoso irmão Zezé, que sempre me incentivou e confiou em minha capacidade.

Agradecimentos

A Deus por todas as oportunidades que tem me proporcionado e pela fonte inesgotável de força e fé para vencer os obstáculos durante a caminhada;

Aos meus pais, Angelo e Rita, aos meus irmãos Patrícia e Júnior pelos momentos em família e ao meu cunhado Marcos pelo apoio e suporte oferecidos;

Ao meu namorado Lucas pelo carinho, incentivo e dedicação que sempre tem me dado e pelo apoio durante este projeto.

Ao meu orientador Fábio Yamaji pela oportunidade deste Mestrado, por toda a orientação e confiança em mim depositada;

À minha co-orientadora Alessandra Da Róz pela atenção, disponibilidade e suporte que foram imprescindíveis para o desenvolvimento e conclusão desta dissertação;

Aos meus amigos Patrícia, Natália, Andressa, Tatiani, Érica, Luís e Filipe pela amizade, colaboração durante meus projetos profissionais e por compartilharem momentos importantes da minha vida;

Ao Grupo de Pesquisa Biomassa e Bioenergia pela oportunidade de participar e trabalhar em equipe, especialmente à Mariana, Walbert, Lúcio, Livia, Clóvis, Bruna, Bianca e Diego pela amizade e pela colaboração com artigos, experimentos e dados que muito contribuíram e enriqueceram meu trabalho;

Ao Doutorando André Senna pela amizade e colaboração nas análises de espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier;

Aos professores Dr. Franciso Strixino pela colaboração nas análises de espectrofotometria na região do ultravioleta, à Dr^a. Janaína Carmo pela concessão de vidraria essencial ao desenvolvimento experimental deste projeto e ao Dr. Vagner Botaro pelas sugestões que enriqueceram meu trabalho;

Ao Prof. Dr. Antônio de Carvalho, da USP - campus São Carlos, pela colaboração nas análises de termogravimetria;

Aos técnicos dos laboratórios da UFSCar – campus Sorocaba: Mônica, Ísis, Ronaldo e Flávio pela colaboração e auxílio nas práticas experimentais;

Aos técnicos do laboratório da Unesp – campus Itapeva pela análise de poder calorífico superior;

Aos técnicos da Central de Análises Químicas (CAQI) da USP – campus São Carlos pela análise elementar;

À secretária de Pós-Graduação Dóris pela dedicação e suporte fornecido ao longo desses dois anos.

À equipe de bibliotecários da Biblioteca da UFSCar – campus Sorocaba (BSO) pela orientação e correção bibliográfica;

À Universidade Federal de São Carlos – campus Sorocaba e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pela oportunidade e apoio institucional;

A CAPES pela bolsa de mestrado concedida;

À FAPESP e ao CNPq;

A todos que de maneira direta ou indireta contribuíram na realização deste projeto.

“Renda-se, como eu me rendi. Mergulhe no que você não conhece como eu mergulhei. Não se preocupe em entender, viver ultrapassa qualquer entendimento.”

Clarice Lispector

RESUMO

A pesquisa de biomassa para aplicação como biocombustível vem se destacando em todo o mundo impulsionada pela busca de alternativas viáveis de fontes renováveis de energia. Parte da biomassa vegetal, os resíduos lignocelulósicos podem ser utilizados na geração de bioenergia a partir da sua combustão, constituindo uma forma de aproveitamento do material e agregação de valor ao produto final. Contudo, necessita-se conhecer profundamente as propriedades e características físico-químicas de um material antes de empregá-lo como biocombustível sólido, para assim qualificá-lo previamente e compreender seu comportamento durante combustão e poder calorífico. Basicamente, para aplicação como biocombustível sólido, um material deve possuir granulometria homogênea, teor de umidade adequado, um baixo teor de cinzas e alto poder calorífico aliados a uma grande oferta no mercado e disponibilidade destes resíduos. Sabe-se que a composição química de um material lignocelulósico afeta diretamente seu desempenho energético, sendo que elevados percentuais de lignina, α -celulose e carbono estão relacionados a um maior poder calorífico e a uma combustão mais lenta, elevando a durabilidade do combustível na queima. Na busca por materiais que atendam a esses requisitos, este trabalho estudou o bagaço de cana-de-açúcar e as serragens de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., empregando análises físico-químicas e termogravimetria. A partir da análise termogravimétrica dos resíduos lignocelulósicos integrais foi possível determinar seus conteúdos de lignina e carbono fixo e relacioná-los com os resultados obtidos pela análise convencional. As curvas TG e DTG foram estudadas para a maior compreensão do comportamento de degradação térmica característico da biomassa vegetal integral e de seus componentes majoritários. A curva TG da lignina extraída do *Eucalyptus* sp. demonstrou uma maior estabilidade térmica em relação às ligninas dos outros materiais. Os resultados obtidos para a serragem de *Eucalyptus* sp. foram os mais satisfatórios: menor teor de cinzas (0,46%), alto conteúdo de lignina (30,41%), maior teor de carbono (46,80%) e um maior poder calorífico superior (4415,3 kcal.kg⁻¹), correspondendo aos requisitos necessários a um biocombustível sólido de qualidade.

LIGNOCELLULOSIC RESIDUES FOR SOLID BIOFUEL: CHARACTERIZATION AND APPLIED THERMOGRAVIMETRY

ABSTRACT

The biomass research for use as a biofuel has been increasing worldwide encouraged by the search for viable alternatives of renewable energy. Part of the biomass, lignocellulosic residues can be used to generate bioenergy from its combustion, and a way to use the material and add value to the final product. However, it is necessary to know deeply the properties and physicochemical characteristics of a material before employing it as solid biofuel, thus qualifying it beforehand and understand their behavior during combustion and calorific value. Basically, for application as solid biofuel, a material must have homogeneous particle size, moisture content suitable, low ash content and high calorific value, in addition to substantial market supply and availability of these residues. It is known that the chemical composition of a lignocellulosic material is directly affects its energy performance, high percentages of lignin, α -cellulose and carbon are related to a higher calorific value and combustion slower, increasing the durability of the burning fuel. In the search for materials that meet these requirements, this work studied the sugar cane bagasse and the *Eucalyptus* sp. and *Pinus* sp. Sawdust, employing physicochemical analysis and thermogravimetry. From the thermogravimetric analysis of integrals lignocellulosic residues was possible to determine their lignin contents and fixed carbon and relates them to the results obtained by conventional analysis. The TG and DTG curves were studied for better understanding of the behavior of thermal degradation characteristic of integral plant biomass and its major components. The TG curve of lignin extracted from *Eucalyptus* sp. showed a higher thermal stability compared to other materials lignins. The results obtained for *Eucalyptus* sp. sawdust were the most satisfactory: lower ash content (0.46%), high lignin content (30.41%), higher carbon content (46.80%) and a higher calorific value (4415.3 kcal.kg⁻¹), corresponding to the requirements necessary for a quality solid biofuel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da estrutura das cadeias de celulose.....	4
Figura 2 - Representação das principais estruturas constituintes das hemiceluloses.	5
Figura 3 - Estrutura da lignina proposta por Nimz em 1974.	6
Figura 4 - Representação da estrutura dos precursores da lignina.....	6
Figura 5 - Curvas de TGA para o bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera inerte. .	15
Figura 6 - Curvas TG da madeira integral, madeira sem extrativos e dos macrocomponentes extraídos da madeira sem extrativos, em atmosfera de argônio.	15
Figura 7 - Curvas DTG da madeira integral, madeira sem extrativos e dos macrocomponentes extraídos da madeira sem extrativos, em atmosfera de argônio.	16
Figura 8 – Conjunto de peneiras e agitador orbital com batidas intermitentes.....	18
Figura 9 - Balança determinadora de umidade.	20
Figura 10 - Equipamento para análise termogravimétrica.....	31
Figura 11 - Resíduos utilizados no ensaio de termogravimetria, da esquerda para a direita: serragem de <i>Eucalyptus</i> sp.(granulometria retida em 35/60 mesh); serragem de <i>Pinus</i> sp. (100 mesh) e bagaço de cana-de-açúcar (100 mesh).	32
Figura 12 - Distribuição granulométrica dos resíduos.	34
Figura 13 - Espectros de UV-VIS das ligninas extraídas das serragens de <i>Eucalyptus</i> sp., <i>Pinus</i> sp. e do bagaço de cana-de-açúcar.	41
Figura 14 - Espectro FTIR da amostra de holocelulose extraída da serragem de <i>Eucalyptus</i> sp.....	44
Figura 15 - Espectro FTIR da amostra de holocelulose extraída da serragem de <i>Pinus</i> sp.	45
Figura 16 - Espectro FTIR da amostra de holocelulose extraída do bagaço de cana- de-açúcar.	45
Figura 17 - Gráfico comparativo dos valores de Poder Calorífico Superior e do Carbono Fixo das amostras de <i>Eucalyptus</i> sp., <i>Pinus</i> sp. e bagaço de cana-de-açúcar.	48
Figura 18 - Figura 18 – Curva TG e DTG da serragem de <i>Eucalyptus</i> sp. integral, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a 10 °C.min ⁻¹	50

Figura 19 - Curva TG e DTG serragem de <i>Pinus</i> sp. integral, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a 10 °C.min ⁻¹ .	50
Figura 20 - Curva TG e DTG do bagaço de cana-de-açúcar integral, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a 10 °C.min ⁻¹ .	51
Figura 21 - Gráfico comparativo dos teores de cinzas obtidos por TGA e por mufla.	53
Figura 22 - Gráfico comparativo dos valores percentuais de lignina obtidos por análise química e por TGA.	55
Figura 23 - Curva TG ampliada na região do evento III referente ao teor de carbono fixo da amostra de serragem de <i>Eucalyptus</i> sp. integral.	56
Figura 24 - Curva TG ampliada na região do evento III referente ao teor de carbono fixo da amostra de serragem de <i>Pinus</i> sp. integral .	57
Figura 25 - Curva TG ampliada na região do evento III referente ao teor de carbono fixo da amostra de bagaço de cana-de-açúcar integral.	57
Figura 26 - Gráfico comparativo dos teores de carbono fixo obtidos por TGA e por mufla. .	58
Figura 27 - Curva TG e DTG da serragem de <i>Eucalyptus</i> sp. sem extrativos, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a 10 °C.min ⁻¹ .	59
Figura 28 - Curva TG e DTG da serragem de <i>Pinus</i> sp. sem extrativos, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a 10 °C.min ⁻¹ .	60
Figura 29 - Curva TG e DTG do bagaço de cana-de-açúcar sem extrativos, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a 10 °C.min ⁻¹ .	60
Figura 30 - Curva TG e DTG da holocelulose extraída da serragem de <i>Eucalyptus</i> sp, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a 10 °C.min ⁻¹ .	63
Figura 31 - Curva TG e DTG da holocelulose extraída da serragem de <i>Pinus</i> sp, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a 10 °C.min ⁻¹ .	64
Figura 32 - Curva TG e DTG da holocelulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a 10 °C.min ⁻¹ .	64
Figura 33 - Curva TG e DTG da α-celulose extraída da serragem de <i>Eucalyptus</i> sp, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a 10 °C.min ⁻¹ .	67
Figura 34 - Curva TG e DTG da α-celulose extraída da serragem de <i>Pinus</i> sp, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a 10 °C.min ⁻¹ .	67
Figura 35 - Curva TG e DTG da α-celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a 10 °C.min ⁻¹ .	68

Figura 36 - Curva TG e DTG da lignina extraída da serragem de <i>Eucalyptus</i> sp, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a 10 °C.min ⁻¹	70
Figura 37 - Curva TG e DTG da lignina extraída da serragem de <i>Pinus</i> sp, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a 10 °C.min ⁻¹	70
Figura 38 - Curva TG e DTG da lignina extraída do Bagaço de cana-de-açúcar, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a 10 °C.min ⁻¹	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações das peneiras utilizadas na análise granulométrica dos resíduos.....	18
Tabela 2 - Classificação granulométrica da serragem de <i>Eucalyptus</i> sp., da serragem de <i>Pinus</i> sp. e do bagaço de cana-de-açúcar.	33
Tabela 3 - Densidade a granel dos resíduos.....	35
Tabela 4 - Propriedades físico-químicas da serragem de <i>Eucalyptus</i> sp., serragem de <i>Pinus</i> sp. e do bagaço de cana-de-açúcar.	36
Tabela 5 - Teor de extrativos dos resíduos lignocelulósicos estudados.....	39
Tabela 6 - Teor de lignina total (Klason insolúvel e solúvel) dos resíduos.	40
Tabela 7 - Absorbâncias em 215 e 280 nm e a quantidade de lignina solúvel calculada.	42
Tabela 8 - Teor de holocelulose, α -celulose e hemicelulose dos resíduos analisados.	43
Tabela 9 - Poder calorífico superior da serragem de <i>Eucalyptus</i> sp., da serragem de <i>Pinus</i> sp. e do bagaço de cana-de-açúcar.	46
Tabela 10 - Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura onset (T_{onset}), temperatura endset (T_{endset}) e a porcentagem de perda de massa de cada evento (I, II, III e IV) para as amostras de material integral.	51
Tabela 11 - Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura onset (T_{onset}), temperatura endset (T_{endset}) e a porcentagem de perda de massa de cada evento (I, II, III e IV) para as amostras de material sem extrativos.	61
Tabela 12- Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura onset (T_{onset}), temperatura endset (T_{endset}) e a porcentagem de perda de massa de cada evento (I, II, III e IV) para as amostras de holocelulose extraída dos materiais.	65
Tabela 13 - Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura onset (T_{onset}), temperatura endset (T_{endset}) e a porcentagem de perda de massa de cada evento (I, II, III e IV) para as amostras de α -celulose extraída dos materiais.	68

Tabela 14 - Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura onset (T_{onset}), temperatura endset (T_{endset}) e a porcentagem de perda de massa de cada evento (I, II, III e IV) para as amostras de lignina extraída dos materiais.	71
Tabela 15 - Análise elementar dos resíduos lignocelulósicos.	72

LISTA DE ABREVIATURAS

EJ	Exajoule
PCS	Poder calorífico superior
rpm	Rotações por minuto
sp	Espécie
T_i	Temperatura inicial
T_f	Temperatura final
T_{onset}	Temperatura <i>onset</i>
T_{endset}	Temperatura <i>endset</i>
TGA	Análise Termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
TG	Curva termogravimétrica
DTG	Derivada da curva termogravimétrica
ANOVA	Análise de variância

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	2
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1.	Resíduos Lignocelulósicos	3
3.2.	Biomassa vegetal como fonte de energia	8
3.3.	Biocombustível Sólido	9
3.3.1.	Briquetagem	11
3.4.	Termogravimetria Aplicada ao Estudo da Biomassa Vegetal	13
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1.	Matérias-primas	17
4.2.	Caracterização das matérias-primas	17
4.2.1.	Classificação Granulométrica	17
4.2.2.	Densidade a Granel	19
4.2.3.	Análise química imediata	19
4.2.3.1.	Teor de umidade	19
4.2.3.2.	Teor de voláteis	20
4.2.3.3.	Teor de cinzas	21
4.2.3.4.	Teor de carbono fixo.....	21
4.2.4.	Teor de extrativos	22
4.2.4.1.	Teor de extrativos solúveis em água quente	22
4.2.4.2.	Teor de extrativos solúveis em cicloexano/etanol	23
4.2.5.	Teor de lignina total	23
4.2.5.1.	Teor de lignina Klason insolúvel	24
4.2.5.2.	Teor de lignina solúvel.....	25
4.2.6.	Teor de holocelulose	27
4.2.6.1.	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	28
4.2.7.	Teor de α-celulose	28
4.2.8.	Teor de hemicelulose	30
4.2.9.	Poder calorífico superior (PCS)	30
4.2.10.	Análise Termogravimétrica	31
4.2.11.	Análise Elementar	32
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33

5.1.	Caracterização das matérias-primas	33
5.1.1.	Classificação Granulométrica	33
5.1.2.	Densidade a granel	35
5.1.3.	Análise imediata das matérias-primas	36
5.1.4.	Teor de extrativos	39
5.1.5.	Teor de lignina total	40
5.1.6.	Teores de holocelulose, hemicelulose e α-celulose	42
5.1.6.1.	Análise das amostras de holocelulose por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	44
5.1.7.	Poder calorífico superior (PCS)	46
5.1.8.	Análise termogravimétrica dos resíduos	49
5.1.9.	Análise elementar dos materiais	72
6.	CONCLUSÕES	74
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

1. INTRODUÇÃO

Historicamente, a população mundial dedicou-se à exploração do carvão e do petróleo como principais matrizes energéticas para mover maquinários e gerar calor; contudo, a preocupação, despertada nas últimas décadas, com a preservação do meio ambiente e com a possível intensificação do efeito estufa, resultado das grandes emissões de CO₂ na atmosfera, tem incentivado pesquisas científicas por alternativas sustentáveis e renováveis de materiais com potencial para uso na geração de energia (GUEDES et al., 2010).

Neste contexto, a biomassa vem ganhando destaque em aplicações na produção de energia. A biomassa queimada como combustível é menos poluente que os combustíveis de origem fóssil, uma vez que está inserida no ciclo do carbono, pois o CO₂ liberado durante a queima já havia sido absorvido durante o processo de fotossíntese, resultando em um balanço de emissões de CO₂ nulo (PINCELLI, 2011).

O Brasil, como um grande produtor de biomassa vegetal, tanto a cultivada quanto a proveniente de resíduo de processos agroindustriais, florestais e madeireiros, tem grande potencial para empregar e desenvolver técnicas para a conversão da biomassa em biocombustíveis (LENÇO, 2010).

A compactação da biomassa, um exemplo eficiente de conversão física que tem o briquete ou pelete como produto, possui as vantagens de atingir uma combustão uniforme, reduzir a emissão de enxofre, além do transporte, armazenamento e alimentação dos fornos serem realizados de forma mais eficaz se comparado ao carvão (BALATINECZ, 1983).

O aprimoramento dos métodos de produção de biocombustível sólido aliado à maciça oferta dos derivados de vegetais cultivados nacionalmente pode consolidá-lo como uma opção viável para a geração de bioenergia a partir da sua combustão em termoelétricas, com consequente produção de eletricidade tanto para aquecimento industrial quanto residencial.

Dentre os materiais mais pesquisados para a geração de bioenergia estão o bagaço da cana-de-açúcar, casca de café e resíduos florestais e madeireiros (QUIRINO, 2003). Dessa forma, ocorre o reaproveitamento sustentável do material excedente da coleta das árvores, processamento da madeira e beneficiamento dos alimentos.

É extremamente importante conhecer as propriedades e características físico-químicas de um material antes de empregá-lo como biocombustível sólido. A análise do conjunto de resultados fornecidos pela caracterização profunda da matéria-prima permite avaliá-la previamente e compreender seu comportamento durante combustão e poder calorífico (LENÇO, 2010).

A composição química de um material lignocelulósico costuma influenciar diretamente seu desempenho energético, favorecendo ou desfavorecendo seu poder calorífico e seu comportamento durante combustão (MORAIS, 2007). Na busca por materiais que apresentem características favoráveis ao emprego em combustão, na forma de biocombustível sólido, este trabalho estudou o bagaço de cana-de-açúcar e as serragens de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., empregando análises físico-químicas e termogravimetria.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi caracterizar física e quimicamente o bagaço de cana-de-açúcar e as serragens de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. em suas formas integrais e sem extrativos, além de suas frações de holocelulose, α -celulose e lignina. Especificamente, buscou-se: i) estudar os perfis destes materiais durante análise termogravimétrica; ii) obter os dados quantitativos da composição química de cada material e de seus respectivos comportamentos durante o processo de combustão; iii) correlacionar e comparar os resultados obtidos pela análise imediata com os resultados encontrados pela curva termogravimétrica de cada material; iv) analisar a influência que os componentes químicos exercem sobre o poder calorífico do biocombustível sólido e v) determinar o material mais adequado ao emprego como biocombustível sólido.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

Pode-se denominar como resíduo todo o material descartado durante ou após um processo produtivo, sendo plausível empregá-lo como matéria-prima para diversos outros processos; no caso dos resíduos lignocelulósicos, é possível utilizá-los na produção de biocombustíveis, o que reduz custos e agrega valor ao resíduo (VALE e GENTIL, 2008).

As principais fontes de materiais lignocelulósicos com potencial para utilização energética são os obtidos i) da colheita florestal, que dá origem a subprodutos diversificados de acordo com a espécie e as técnicas silviculturais de colheita aplicadas; ii) da indústria de transformação da madeira, que gera subprodutos heterogêneos; iii) das culturas de curta e média rotação, que geram resíduos não utilizáveis comercialmente (cascas, caroços, palhas, folhas e podas provenientes da arborização urbana) (DE SOUZA, 1997).

A denominação resíduo lignocelulósico é devida à presença da lignina e celulose na composição desses materiais, que representam a fração mais expressiva da biomassa vegetal. Esses resíduos são constituídos por três principais componentes, a saber, a lignina, a celulose e as hemiceluloses (polioses), que juntas perfazem mais de 90% da massa seca total da biomassa vegetal (PANDEY et al., 2000). Outros constituintes da biomassa vegetal são os lipídeos, proteínas, açúcares simples, amido, água, hidrocarbonetos e compostos inorgânicos, comumente denominados cinzas, como o cálcio, potássio e magnésio, sendo que a concentração de cada classe destes compostos depende da espécie, tipo de tecido, idade, local e condições de crescimento da planta (JENKINS et al., 1998).

O Brasil apresentou uma produção de cana-de-açúcar no ano-safra 2012/2013 de 589.237.141 toneladas (SECRETARIA DE PRODUÇÃO E AGROENERGIA, 2013). Em 2012, o total de área plantada com *Eucalyptus* e *Pinus*, em todo o país, era de 6,66 milhões de hectares (ABRAF, 2013).

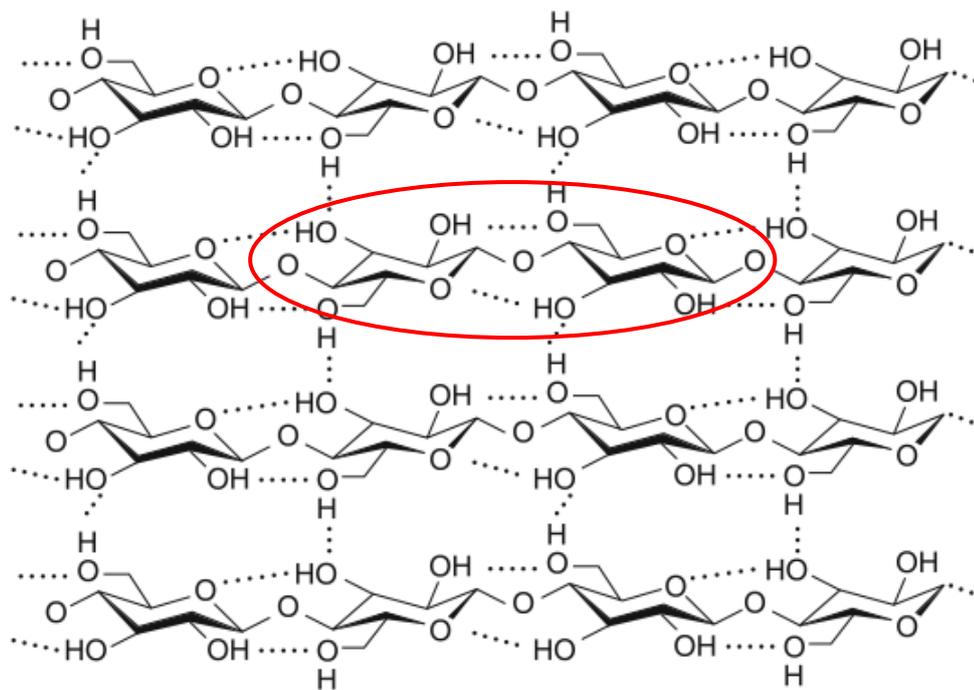
A celulose é um dos mais abundantes biopolímeros no meio ambiente, sendo o composto orgânico principal constituinte das fibras naturais e apresenta a fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$ (FENGEL e WEGENER, 1989; YAMAN, 2004); é insolúvel em água e com alta massa molar, participando da estrutura do esqueleto da biomassa

terrestre e constituindo aproximadamente 50% do material da parede celular vegetal (YAMAN, 2004).

As unidades repetitivas da celulose, denominadas celobiose, são formadas por dímeros de glicose unidos por ligações β -1,4-glicosídicas (C-O-C) e apresenta cadeias lineares. Devido à forte tendência em formar ligações de hidrogênio intra e intermolecular, as cadeias de celulose associam-se formando microfibrilas, apresentando regiões cristalinas e amorfas. As microfibrilas organizam-se para formar as fibrilas e, estas formam as fibras de celulose (FREIRE, 2003).

Na Figura 1 estão representadas as cadeias de celulose, suas ligações hidrogênio intra e intermoleculares e em destaque uma unidade de celubiose (KAITH et al., 2011).

Figura 1 - Representação da estrutura das cadeias de celulose.



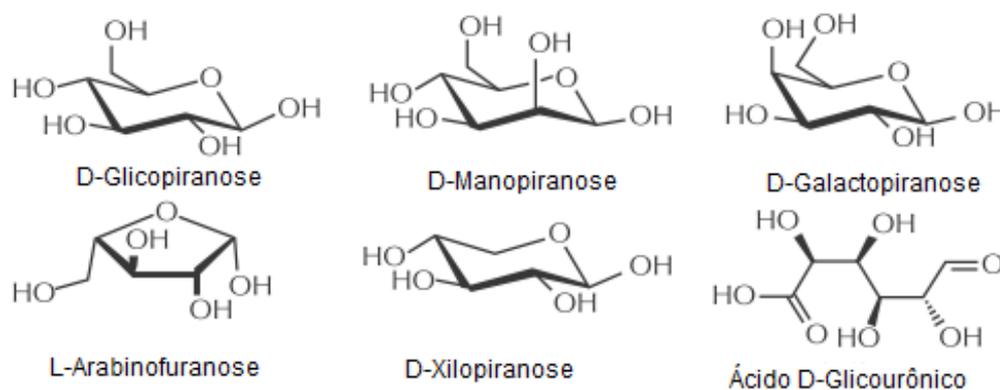
Fonte: KAITH et al., 2011.

As hemiceluloses, também conhecidas como polioses, são polissacarídeos com massa molecular menor que a celulose; diferem desta última por serem compostas de várias unidades de monossacarídeos diferentes, com pequenas cadeias moleculares e ramificadas (FENGEL e WEGENER, 1989).

Hemiceluloses encontram-se associadas à celulose e a lignina nas paredes celulares devido à formação de ligações hidrogênio com a celulose e ligações

covalentes com a lignina. (REN e SUN, 2010) As hemiceluloses representam um tipo de heteropolissacarídeo devido aos diferentes tipos de monossacarídeos presentes em suas estruturas complexas, que são compostas por glicose, xilose, manose, galactose, arabinose, fucose, ácido glucurônico, ácido galacturônico dependendo da fonte (REN e SUN, 2010). A Figura 2 apresenta os principais constituintes das hemiceluloses.

Figura 2 - Representação das principais estruturas constituintes das hemiceluloses.

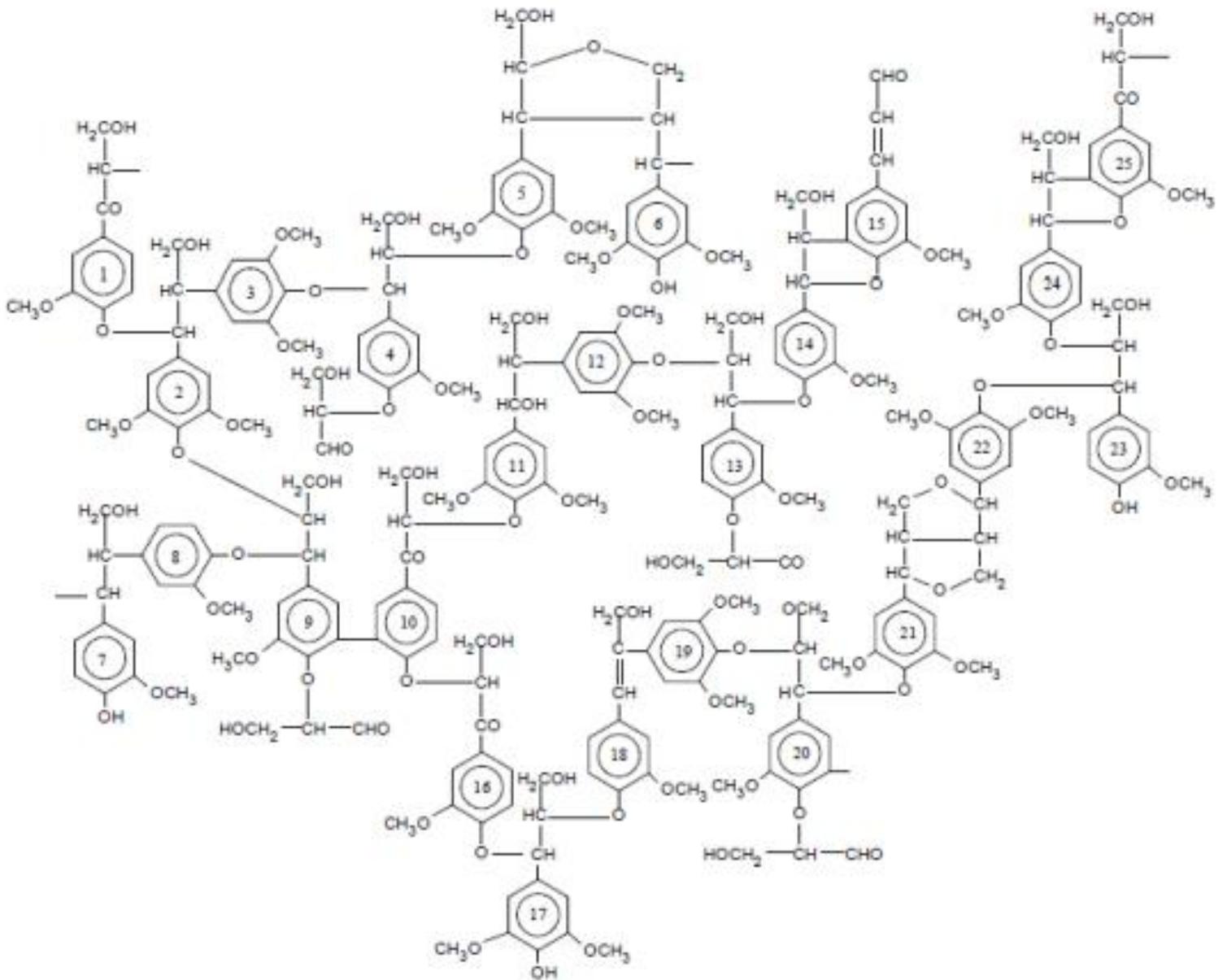


Fonte: REN; SUN, 2010.

A lignina, apresentada na Figura 3, é uma macromolécula complexa, amorfa, que fortalece e enrijece a parede celular, sendo responsável pela resistência mecânica dos vegetais e também atuando na proteção dos tecidos contra ataques de microorganismos (LEE, DELILLE e BISMARCK, 2011; FENGEL e WEGENER, 1989).

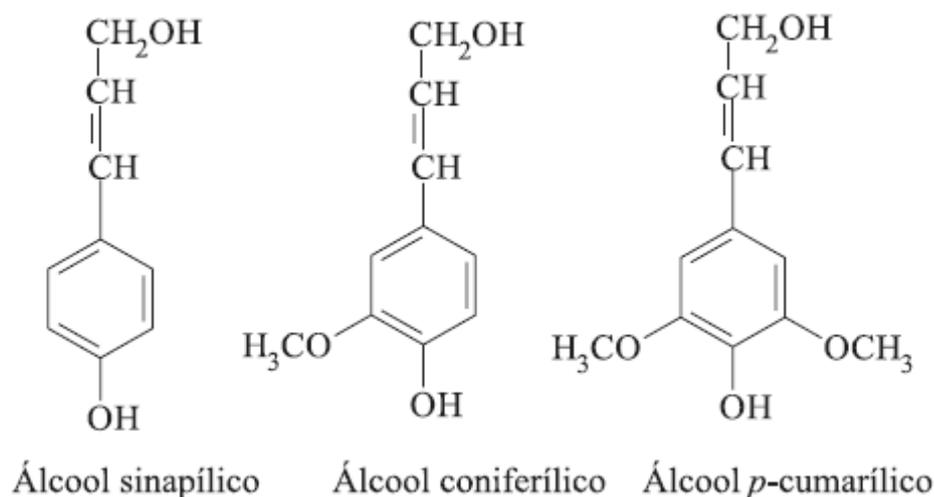
Essa macromolécula, altamente ramificada que se constitui de grupos alifáticos e aromáticos, possui vários anéis fenilpropânicos, podendo conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes do grupo fenil (FENGEL e WEGENER, 1989; THOMAS et al., 2011).

Figura 3 - Estrutura da lignina proposta por Nimz em 1974.



Fonte: FENGEL e WEGENER, 1989.

Figura 4 - Representação da estrutura dos precursores da lignina



Fonte: BUDZIAK et al., 2004.

No vegetal, a lignina encontra-se nos espaços existentes entre as microfibrilas e as regiões amorfas, entre cristais de celulose. A associação dos três componentes: celulose, lignina e hemicelulose, que promove a estruturação da parede celular das fibras lignocelulósicas, sugerem que a celulose deve estar associada mais intimamente à hemicelulose e esta à lignina (MALHERB e CLOETE, 2002; BOTARO, 1996). A semelhança química e estrutural entre os diferentes polissacarídeos seriam os responsáveis pela compatibilização, intermediada por interações de hidrogênio, da celulose com a hemicelulose; o caráter amorfo da hemicelulose e sua menor massa molecular permitiriam a deposição de lignina (BOTARO, 1996).

Em menor proporção, alguns elementos inorgânicos participam da composição da matéria lignocelulósica e são os responsáveis pela formação de cinzas residuais quando ocorre a combustão. São eles o cálcio, potássio, magnésio, fósforo, sódio, ferro, silício, zinco, entre outros minerais. (JENKINS, 1990; PINCELLI, 2011).

Também há presença de extrativos, compostos químicos presentes em quantidades pequenas na estrutura das paredes celulares dos materiais lignocelulósicos. Possuem solubilidade em água e em solventes orgânicos; entre os extrativos encontram-se os terpenos, resinas, óleos voláteis, ácidos graxos, ceras, taninos e carboidratos de baixa massa molar (JENKINS, 1990).

3.2. BIOMASSA VEGETAL COMO FONTE DE ENERGIA

A biomassa vegetal é, geralmente, definida como um material hidrocarboneto composto principalmente de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio; o enxofre e outros minerais também estão presentes em menores proporções. A concentração dos elementos inorgânicos na constituição da biomassa é caracterizada pelo teor de cinzas característico do material, que é fator importante em seu emprego em combustão. O material inorgânico presente no biocombustível possui caráter abrasivo durante o processo de prensagem para a formação de briquetes, provocando desgastes nos moldes e pistões, e torna-se um resíduo após a sua combustão, formando um encrustamento constituído das cinzas, nos fornos. (YAMAN, 2003).

Dentre os recursos classificados como biomassa vegetal estão a madeira e espécies herbáceas, resíduos de madeira como a serragem e os resíduos agroindustriais.

Um grande reconhecimento da biomassa como uma fonte limpa e renovável de energia com potencial crescente para substituir os combustíveis fósseis no mercado energético tem se difundido mundialmente, podendo-se citar os países que compõe a União Europeia como um grande exemplo de conscientização pela necessidade de minimizar os impactos ambientais globais negativos, como o excesso de emissão de gases poluentes: dióxido de carbono, óxidos de enxofre e nitrogênio, entre outros (IOANNIDOU et al., 2009; OLIVEIRA, 2008; VASCONCELOS et al., 2007). A Comunidade Europeia através da Diretiva 2001/77/EC de 27 de Novembro de 2001 estabeleceu “a necessidade de promover, como medida prioritária, as fontes de energia renováveis, dado que a sua exploração contribui para a proteção do ambiente e o desenvolvimento sustentável” (OLIVEIRA, 2008).

A utilização de energias renováveis é conveniente ambiental e socioeconomicamente, uma vez que o desenvolvimento sustentável proporcionado abrange a conservação dos recursos naturais explorados respeitando os ciclos de renovação e/ou reaproveitando os resíduos de processos já existentes (provenientes da indústria madeireira, celulose e papel, sucroalcooleira, etc.). Além de que estimula o avanço e o surgimento de empresas nacionais, com conseqüente criação de empregos regionais e impulso das atividades econômicas (FILIPETTO, 2008).

O caráter sustentável da biomassa vegetal é de suma importância nos países em desenvolvimento, haja vista que tradicionalmente a lenha e o carvão são as fontes energéticas mais utilizadas para o cozimento de alimentos e aquecimento de domicílios; frequentemente ocorre a exploração de florestas nativas para obtenção desses combustíveis, prejudicando a manutenção das matas nativas (KAREKESI; COELHO e LATA, 2004).

Para preservar melhor os mananciais silviculturais deve-se utilizá-los com maior racionamento, visando um índice de rendimento crescente; uma sugestão é substituir a lenha por um produto equivalente a partir da compactação de resíduos lignocelulósicos, como a serragem, maravalhas, cascas de cereais, bagaço de cana, palha de milho, entre outros.

3.3. BIOCOMBUSTÍVEL SÓLIDO

Os resíduos lignocelulósicos podem ter uma grande utilidade como matéria-prima na produção de bioenergia, através da geração de calor, vapor ou de eletricidade em geradores e/ou termelétricas (QUIRINO, 2003). Em 2008, a biomassa utilizada para fins energéticos contribuiu com cerca de 50 EJ da energia primária gerada no mundo, quase 10% do total global da energia primária fornecida. Quase dois terços da bioenergia são utilizados para fins tradicionais, como a cocção e aquecimento em países em desenvolvimento. A parte remanescente, aproximadamente de 38%, da bioenergia utilizada pode ser classificada como de uso “moderno”, com alta eficiência na conversão energética, através da produção de aquecimento a altas temperaturas para geração de calor e energia elétrica ou para mover meios de transporte (EDENHOFER et al., 2011).

No Brasil, a LEI N° 12.490, de 16 de Setembro de 2011, rege ações a serem aplicadas em todo o país, como (BRASIL, 2011):

- “garantir o fornecimento de biocombustíveis em todo o território nacional;”
- “incentivar a geração de energia elétrica a partir da biomassa e de subprodutos da produção de biocombustíveis, em razão do seu caráter limpo, renovável e complementar à fonte hidráulica;”
- “promover a competitividade do País no mercado internacional de biocombustíveis;”
- “fomentar a pesquisa e o desenvolvimento relacionados à energia renovável;”

- “mitigar as emissões de gases causadores de efeito estufa e de poluentes nos setores de energia e de transportes, inclusive com o uso de biocombustíveis.”

Assim, o Brasil encontra-se em posição de destaque para o desenvolvimento e utilização de biomassa vegetal de maneira otimizada, uma vez que acrescido da disponibilidade de matéria-prima vegetal abundante, torna-se vantajoso para o seu progresso sócio-econômico investir na consolidação de uma alternativa, relativamente simples, de fonte energética não fóssil.

Os vegetais com potencial para o uso e comércio de bioenergia devem apresentar alto poder calorífico, características favoráveis de combustão como umidade adequada, baixo teor de cinzas e um baixo custo de aquisição; os resíduos derivados da colheita, beneficiamento e processamento das *commodities* agrícolas e industriais e o setor florestal podem ser destacados entre os materiais que atendem aos padrões de eficiência citados (LAMERS et al., 2012).

A combustão é a mais antiga forma de aproveitamento da biomassa. A sua eficiência é marcadamente condicionada pelo teor de umidade da biomassa, que pode chegar a 15-20%, mesmo em materiais secos; se esse teor for superior a 60% no momento da produção de energia, seu poder calorífico é reduzido pela perda de calor requerida na evaporação da água (JIMÉNEZ e GONZÁLEZ, 1991).

Dentre as várias culturas agrícolas empregadas na produção de biocombustíveis sólidos podem ser destacadas espécies com alto teor de carboidratos como a cana-de-açúcar, o milho, o eucalipto, o pinus e os resíduos agroindustriais como as serragens, etc. (VASCONCELOS et al., 2007).

A biomassa possui a vantagem de não emitir dióxido de enxofre durante sua combustão, o que causa menor agressão ao meio ambiente se comparada aos combustíveis fósseis. Com isso, a corrosão nas caldeiras e fornos é reduzida, além das suas emissões de CO₂ não contribuírem para a intensificação do efeito estufa, devido ao ciclo natural do carbono no reino vegetal (GRAUER e KAWANO, 2008).

Por outro lado, existem desvantagens relacionadas à biomassa na produção de energia, tais como um poder calorífico inferior se comparado ao carvão mineral e derivados de petróleo e as dificuldades de estoque, armazenamento e transporte, consequências da baixa densidade que os resíduos possuem (GRAUER e KAWANO, 2008).

Assim, métodos para reverter e minimizar as desvantagens mencionadas tem sido estudados e testados. Um deles é a compactação, uma alternativa para aproveitar os resíduos vegetais e facilitar o transporte (FILIPPETTO, 2008).

A compactação elimina as características indesejáveis da matéria-prima vegetal, agregando valor ao produto final promovendo a facilidade de manipulação, baixa umidade, grande capacidade de armazenagem, alta densidade energética e alto poder calorífico, além da regularidade térmica e eficácia durante a combustão (REVISTA DA MADEIRA, 2010).

Há dois tipos de produtos finais obtidos a partir da compactação da biomassa: o pelete e o briquete. O pelete resulta de um processo de compactação classificado como peletização, cujo resultado é a formação de cilindros de 6 a 10 mm de diâmetro e 20 a 30 mm de comprimento. Por sua vez, o briquete é o resultado de um processo denominado briquetagem, no qual o produto são cilindros com dimensões maiores que a do pelete (OBERNBERGER e THEK, 2004).

3.3.1. Briquetagem

A prática da briquetagem é antiga e eficiente técnica de compactação. Basicamente, seu processo consiste na aplicação de pressão em uma massa de partículas sólidas dispersas com a finalidade de torná-las um sólido compacto com dimensões e formas predefinidas e de alta densidade (FILIPPETTO, 2008). Por meio dessa técnica, subprodutos do beneficiamento agroflorestal e finos de carvão são convertidos em um produto de valor comercial superior (ANTUNES, 1982).

Pode ser utilizados agentes aglomerantes e/ou tratamento térmico no processo de briquetagem, dependendo do material particulado que se quer compactar, da coesão natural que o mesmo apresenta e da resistência mecânica do material final que se deseja obter (DIRCEU, 2007). Para a compactação são empregados equipamentos como as prensas de pistão, prensas de parafuso sem-fim, prensas de rolo e prensas peletizadoras (CHRISOSTOMO, 2011).

Há duas categorias principais para os processos de compactação, a saber: i) compactação quente à alta pressão e ii) compactação fria à baixa pressão. A aplicação de alta pressão apresenta a vantagem de o produto obtido ter maior

densidade e maior capacidade de preservação de sua forma, principalmente com relação ao transporte e manuseio (BHATTACHARYA et al., 1989).

De acordo com Tabarés et al. (2000), os métodos de compactação de biomassa trata-se de uma transformação física, por isso não afeta a composição química da matéria. Grover e Mishra (1996) identificaram alguns mecanismos que permitem as ligações entre as partículas da biomassa compactada como a ação de aglutinantes, tanto os presentes na matéria-prima quanto os adicionados; forças de Van der Waals; e entrelaçamento das partículas. Os mesmos autores afirmam que esses mecanismos colaboram com a resistência e coesão finais do briquete. Relatam que, os compostos químicos presentes na matéria-prima podem ser ativados pela temperatura e pelas altas pressões durante o processo de briquetagem. Uma dessas hipóteses relata que a lignina, presente nos resíduos lignocelulósicos, amolece entre 100 e 190 °C atuando como um aglutinante natural entre as partículas (GROVER e MISHRA, 1996).

O processo de compactação apresenta vantagens como o aumento do conteúdo calorífico do material por unidade de volume, facilitando o transporte e estocagem; combustão uniforme, podendo solucionar o problema da destinação dos resíduos; produz menos fumaça, cinzas e fuligem (devido à baixa umidade) comparada à lenha (BHATTACHARYA, 2004).

3.4. TERMOGRAVIMETRIA APLICADA AO ESTUDO DA BIOMASSA VEGETAL

A análise termogravimétrica é uma técnica na qual a massa de uma substância é monitorada em função da temperatura ou do tempo quando submetida em um programa com controle de temperatura e atmosfera (LENÇO, 2010). Essa técnica permite o conhecimento da temperatura inicial e final da degradação térmica, auxiliando na investigação da reatividade de materiais poliméricos, carbonosos, orgânicos e inorgânicos, biomassa vegetal entre outros (DEMIRBAS, 2004).

A termogravimetria é amplamente aplicada a estudos da degradação térmica de substâncias orgânicas, inorgânicas e de materiais como minerais, minérios, carvão, petróleo, madeira, polímeros, alimentos, materiais explosivos etc. Estudos sobre corrosão de metais em atmosferas controladas e sobre a velocidade de destilação e evaporação de líquidos, e de sublimação de sólidos (IONASHIRO, 2004).

Numerosos trabalhos empregam a análise termogravimétrica (TGA) para determinação e compreensão dos mecanismos da degradação térmica de biomassa vegetal e estudo da estabilidade térmica da madeira (SEBIO-PUÑAL et al., 2012; CARRIER et al., 2011). Tem sido frequente o uso dessa técnica para caracterizar o perfil de degradação térmica apresentado pelos componentes majoritários da composição química da biomassa vegetal, a partir de ensaios com amostras: de materiais sem extrativos, da holocelulose, α -celulose e lignina extraídas (CARRIER et al., 2011).

A técnica de TGA pode determinar quali e quantitativamente misturas complexas de componentes químicos, como ocorre na biomassa vegetal, devido à temperatura de degradação térmica característica de cada componente (BARNETO et al., 2009). Por exemplo, é conhecido que a degradação pirolítica de tecidos da madeira, em atmosferas inertes, ocorre em temperaturas menores para hemiceluloses (250-300 °C) seguidas pela celulose (300-350 °C) e, finalmente, a lignina (300-500 °C) (CARRIER et al., 2011). Além disso, a combinação de TGA e análise termogravimétrica diferencial (DTG) permite obter o teor de lignina e a sua influência no processo de combustão (CARRIER et al., 2011).

Outros equipamentos podem ser acoplados ao equipamento de TGA para ampliar suas aplicações, como, por exemplo, o espectrômetro de massas para

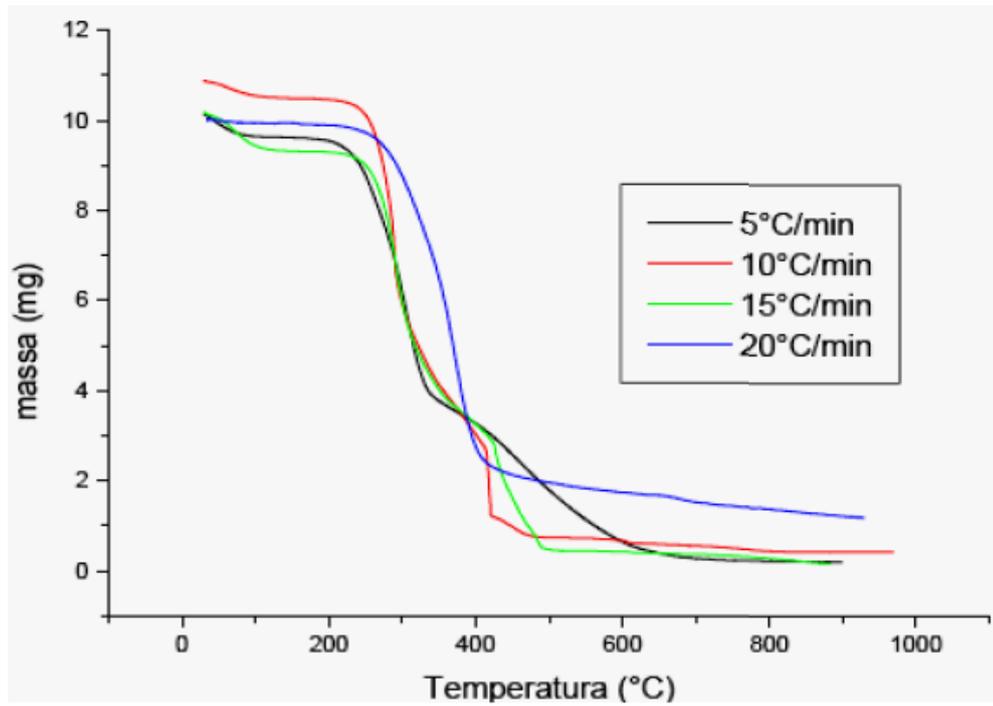
melhorar a compreensão dos mecanismos de degradação térmica e estimar as quantidades de biogás - como metano e hidrogênio - produzidas durante o processo pirolítico da biomassa vegetal (MÉSZÁROS et al., 2007).

Sobre a aplicação de TGA ao estudo da biomassa vegetal empregada como biocombustível sólido, a caracterização termogravimétrica pode auxiliar na escolha de faixas de temperaturas que deverão ser utilizadas nos processos de carbonização ou combustão. Este conhecimento visa economizar a energia utilizada nos fornos durante a combustão, identificar as principais fases das reações de liberação ou absorção de energia do briquete e a perda de massa, que estão relacionados à qualidade do combustível (COSTA, MARTINELLI e MATOS, 2004).

Usualmente, considera-se a primeira derivada das curvas de termogravimetria (TG), a qual substitui os degraus da curva por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra. São relatadas algumas vantagens da termogravimetria derivada (DTG): a exatidão com que as curvas DTG indicam as temperaturas de início e do momento em que a velocidade de reação é máxima, a área dos picos corresponde à perda ou ganho de massa, por isso podem ser utilizadas em determinações quantitativas (IONASHIRO, 2004).

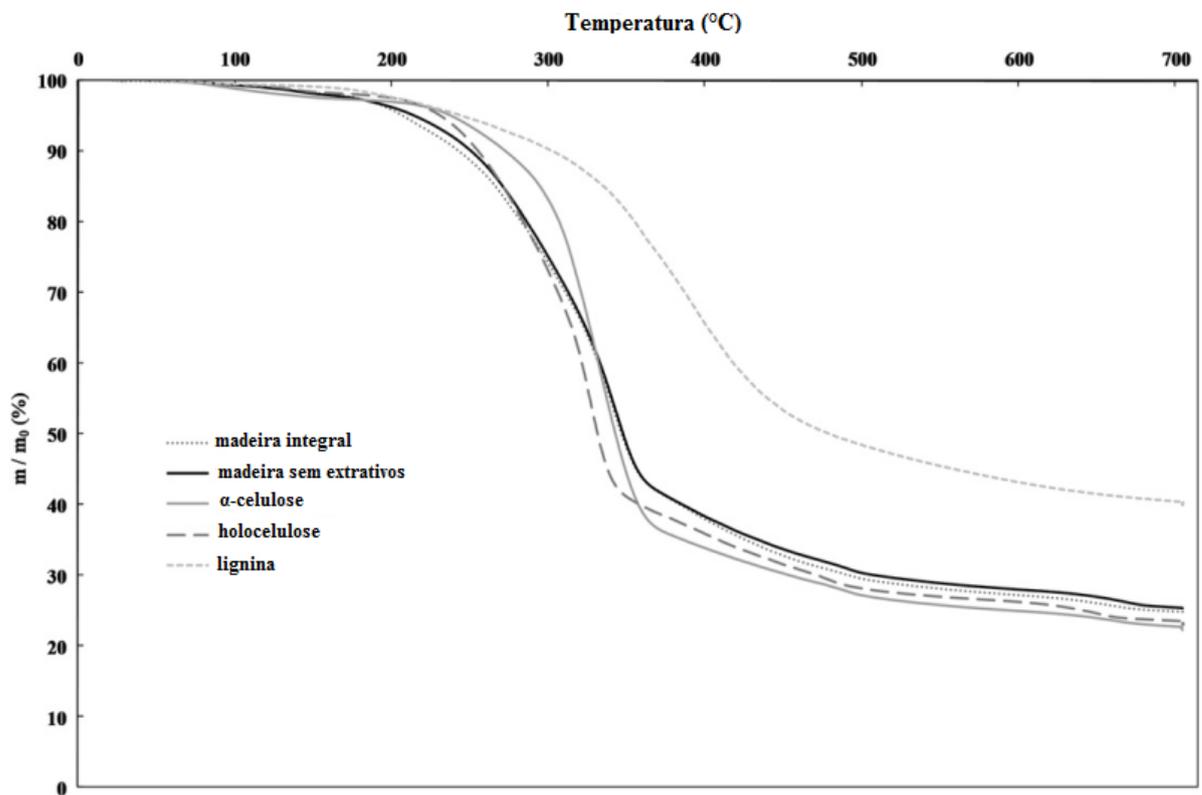
Para o bagaço de cana-de-açúcar e outros materiais lignocelulósicos, é possível identificar as temperaturas de evaporação da umidade e a volatilização dos compostos orgânicos, como é possível observar na Figura 5, elaborada por Resende (2003), que apresenta a análise termogravimétrica do bagaço de cana-de-açúcar com diversas taxas de aquecimento, em atmosfera inerte. Nas Figuras 6 e 7 apresentam-se as curvas TG e DTG de amostras de madeira integral, sem extrativos e de seus macrocomponentes (holocelulose, α -celulose e lignina), respectivamente, segundo Carrier et al. (2011).

Figura 5 - Curvas de TGA para o bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera inerte.



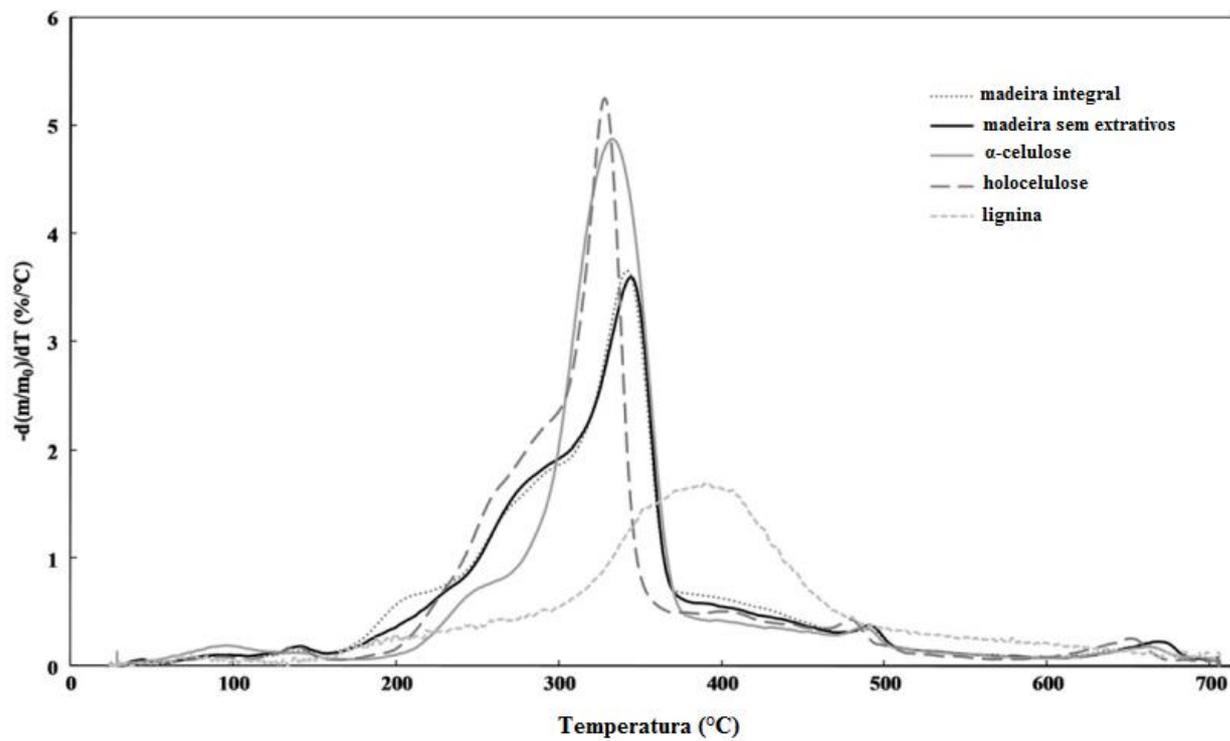
Fonte: Resende, 2003.

Figura 6 - Curvas TG da madeira integral, madeira sem extrativos e dos macrocomponentes extraídos da madeira sem extrativos, em atmosfera de argônio.



Fonte: Carrier et al., 2011.

Figura 7 - Curvas DTG da madeira integral, madeira sem extrativos e dos macrocomponentes extraídos da madeira sem extrativos, em atmosfera de argônio.



Fonte: Carrier et al., 2011.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi realizado no Laboratório de Polímeros e Materiais Lignocelulósicos da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, *campus* Sorocaba/SP. A análise de poder calorífico superior (PCS) das matérias-primas foi executada na Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Unesp, *campus* Itapeva/SP, enquanto que as análises termogravimétricas e elementares foram realizadas na Universidade de São Paulo – USP, *campus* São Carlos/SP.

4.1. MATÉRIAS-PRIMAS

Os resíduos estudados foram escolhidos pela produção abundante e disponibilidade no Brasil, com potencial para aplicação energética. Os materiais estudados foram os resíduos lignocelulósicos provenientes da indústria agrícola e madeireira, sendo eles: o bagaço de cana-de-açúcar, fornecido pela usina Santa Rosa, em Porto Feliz, estado de São Paulo (23°12'53" sul e 47°31'26" oeste), a serragem de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. foram fornecidas por uma serraria em Itapetininga, estado de São Paulo (23°35'30" sul e 48°03'11" oeste).

Os resíduos foram armazenados em sacos de polietileno e mantidos lacrados desde a coleta até o momento das análises, para conservar suas condições físicas.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.2.1. Classificação Granulométrica

A classificação granulométrica foi realizada de acordo com a norma NBR NM 248:2003 pela separação do material em peneiras com malhas de aberturas distintas em um agitador orbital de peneiras com batidas intermitentes no topo, modelo MA 750 (Figura 8), com sistema de agitação mecânico orbital com 250 rpm fixas. Para determinar a granulometria dos resíduos coletados utilizou-se uma amostra de 100g de material. Para a classificação dos resíduos usaram-se 4 peneiras com abertura de malha progressiva, sendo a maior abertura de 20 mesh (0,84 mm) e a abertura menor de 100 mesh (0,15 mm), como apresentado na Tabela 1.

A porcentagem de resíduo retida nas peneiras se expressa por:

$$\%M = \frac{M_R}{M_T} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

%M = a porcentagem de resíduo retida em cada peneira

M_T = a massa total da amostra (g)

M_R = a massa retida (em gramas) em cada peneira

Figura 8 – Conjunto de peneiras e agitador orbital com batidas intermitentes.



Tabela 1 - Especificações das peneiras utilizadas na análise granulométrica dos resíduos.

Aberturas (Mesh)	Aberturas (mm)
20	0,84
35	0,50
60	0,25
100	0,15
Fundo	< 0,15

4.2.2. Densidade a Granel

A densidade a granel dos resíduos foi determinada de acordo com a metodologia da norma NBR 6922:1981, utilizando-se um béquer de 1L de capacidade e de peso conhecido. A densidade a granel dos resíduos foi determinada após secagem em estufa a 105°C.

A densidade a granel foi calculada conforme a Equação 2.

$$\gamma_g = \frac{m_a}{V_r} \quad (2)$$

Onde:

γ_g = densidade a granel (kg.m⁻³)

m_a = massa da amostra no estado natural (kg)

V_r = volume do recipiente (m³)

4.2.3. Análise química imediata

A análise química imediata de um combustível determina o teor de água do material (umidade), o teor de material que se queima no estado gasoso (material volátil) e no estado sólido (carbono fixo), e também o teor de material residual após a combustão (cinzas). As análises dos teores de voláteis, cinzas e carbono fixo foram realizadas em triplicatas e os resultados obtidos são a média dos valores aferidos.

4.2.3.1. Teor de umidade

Determinou-se o teor de umidade de cada material em balança determinadora de umidade, marca A&D Company, modelo MX – 50 (Figura 9), baseando-se na norma NBR 8112:1986. A balança empregada mensura em porcentagem a perda de massa de uma amostra quando a mesma é submetida a uma programação de aquecimento. Utilizou-se, aproximadamente, 1,0g de amostra e aquecimento de 120°C.

Figura 9 - Balança determinadora de umidade.



4.2.3.2. Teor de voláteis

Para a determinação do teor de voláteis, com base na norma NBR 8112:1986, os resíduos foram picados em um micro-moinho de facas tipo Willey, marca Marconi, e secos em estufa a 105°C até massa constante. Utilizou-se aproximadamente 1,0g de amostra seca e com granulometria retida em 100 mesh (0,15 mm). A amostra foi acondicionada em um cadinho de porcelana e posicionada na porta de uma mufla (modelo BHS da marca Bravac), previamente aquecida a 900 °C, permanecendo nessa posição durante 3 minutos. Após este período, o cadinho foi colocado no interior da mufla a 900 °C durante 7 minutos com a porta fechada. Após o aquecimento, o cadinho foi resfriado em dessecador com sílica gel até massa constante.

O teor de material volátil foi determinado pela média dos valores obtidos, por triplicata, empregando-se a Equação 3.

$$MV = \frac{M_1 - M_2}{M} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

M_V = teor de material volátil (%)

M_1 = massa inicial do cadinho com a amostra (g)

M_2 = massa final do cadinho com a amostra (g)

M = massa da amostra seca (g)

4.2.3.3. Teor de cinzas

Para a análise de teor de cinzas, conforme a norma TAPPI T211 om-12 pesou-se aproximadamente 1,0g de material seco e de granulometria retida em 100 mesh (0,15 mm) e acondicionou-se a amostra em um cadinho previamente tarado e calcinado a 600 °C. Aqueceu-se o cadinho em bico de Bunsen até que não houvesse chamas em seu interior. Levou-se o cadinho ao forno mufla (modelo LF0212, Jung, Brasil) a 600 °C por 3h. Após este intervalo, o cadinho foi colocado e mantido em dessecador até atingir a temperatura ambiente, aferindo-se a massa final. O teor de cinzas foi realizado em triplicata e determinado pela média dos valores calculados de acordo com a Equação 4:

$$CZ = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

CZ = teor de cinzas (%)

m_0 = massa do cadinho (g)

m_1 = massa do cadinho com a amostra após combustão (g)

m = massa da amostra seca (g)

4.2.3.4. Teor de carbono fixo

O porcentual de carbono fixo refere-se à fração de material que se queima no estado sólido, isto é, tudo o que resta após a saída dos voláteis. O teor de carbono fixo dos materiais foi calculado segundo a norma NBR 8112:1986, subtraindo-se da

totalidade a soma dos teores de materiais voláteis e de cinzas, conforme a Equação 5.

$$CF = 100 - (CZ + MV) \quad (5)$$

Onde:

CF = teor de carbono fixo (%)

CZ = teor de cinzas (%)

MV = teor de voláteis (%)

4.2.4. Teor de extrativos

Os teores de extrativos totais foram determinados pela soma dos teores de extrativos solúveis em água quente e solúveis em cicloexano/etanol obtidos para as serragens de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. e para o bagaço de cana-de-açúcar, empregando-se extração sequenciada.

4.2.4.1. Teor de extrativos solúveis em água quente

Para a determinação dos teores de extrativos solúveis em água quente das amostras utilizou-se aparelhagem extratora Soxhlet e água destilada, conforme a norma TAPPI T 207 cm-08. Foram empregados envelopes de papel filtro, individuais para cada amostra, contendo aproximadamente 1,0 g de material com granulometria retida em peneira de 60 mesh (0,25 mm); o período total de extração foi de 8 horas. Ao término da extração, os envelopes foram levados à estufa sob temperatura de 105 °C para secagem. O conteúdo de extrativos foi determinado pela diferença em massa do material seco antes e depois do processo de extração.

O teor de extrativos solúveis em água quente, %Ext.H₂O, foi calculado de acordo com a Equação 6:

$$\%Ext.H_2O = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad (6)$$

Onde:

m_1 = massa da amostra de resíduo seco antes da extração (g)

m_2 = massa da amostra de resíduo seco após a extração (g)

$\%Ext.H_2O$ = porcentagem do teor de extrativos solúveis das amostras de resíduos em H₂O quente

4.2.4.2. Teor de extrativos solúveis em cicloexano/etanol

Os materiais foram submetidos à extração em sistema Soxhlet empegando-se uma mistura de cicloexano/etanol (1:1, v/v) segundo a norma TAPPI T 264 cm-07. Para cada material foi utilizado um envelope confeccionado de papel filtro contendo, aproximadamente, 1,0g de amostra seca e com granulometria retida em peneira de 60 mesh (0,25 mm), mantendo-se a extração por um total de 13 horas. Em seguida, as amostras foram retiradas do extrator e levadas à estufa em 105 °C para secagem. O conteúdo de extrativos foi determinado pela diferença em massa do material seco antes e depois do processo de extração.

O percentual de extrativos solúveis em cicloexano/etanol foi calculado conforme a Equação 7.

$$\%Ext_{\text{etanol/cicloexano}} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad (7)$$

Onde:

m_1 = massa da amostra de resíduo seco antes da extração (g)

m_2 = massa da amostra de resíduo seco após a extração (g)

$\%Ext_{\text{etanol/cicloexan}}$ = porcentagem do teor de extrativos solúveis das amostras de resíduos em cicloexano/etanol 1:1 (v/v)

4.2.5. Teor de lignina total

O conteúdo total de lignina presente em cada resíduo foi determinado somando-se os resultados da determinação do conteúdo de lignina obtido pelo

método Klason (lignina insolúvel) e pela análise de UV a porcentagem de lignina solúvel a partir do filtrado obtido pelo método Klason.

4.2.5.1. Teor de lignina Klason insolúvel

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado de acordo com o método TAPPI T 222 om-11. Aproximadamente 1,0g de amostra sem extrativos, seca e com granulometria retida em peneira de 60 mesh (0,25 mm) foi transferida para um erlenmeyer com capacidade de 250 mL e submetido à hidrólise com 15 mL de H₂SO₄ 72% durante 2 horas em agitação magnética constante. Em seguida, transferiu-se a solução contida no erlenmeyer para um balão de refluxo de 1000 mL, utilizando 560 mL de água destilada para a lavagem do erlenmeyer, diluindo a solução ácida para 3%, e permanecendo em refluxo por 4 horas.

Individualmente para a amostra de bagaço de cana-de-açúcar empregou-se o método de maceramento periódico em almofariz com 15 mL de H₂SO₄ 72% por 2 horas para promover o máximo desfibrilamento da mesma ao invés da agitação magnética. Logo após, a amostra foi transferida para um balão de refluxo de 1000 mL e prosseguiu-se com a diluição e refluxo como apresentado anteriormente.

Ao fim do refluxo e resfriamento da solução, filtrou-se a lignina insolúvel em um funil de Buchner, sendo reservada uma fração do filtrado coletado no kitassato para a análise de lignina solúvel. A lignina, retida no funil, foi seca em estufa a 105 °C por um período de 4 horas, sendo em seguida resfriada em dessecador com sílica gel e pesada em balança analítica até massa constante.

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado de acordo com a Equação 8:

$$\text{TLI}\% = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \times 100 \quad (8)$$

Onde:

m_1 = massa de lignina Klason insolúvel seca (g)

m_2 = massa da amostra seca inicial (g)

TLI% = teor de lignina Klason insolúvel em porcentagem

Deve-se observar que o valor calculado a partir da equação (8) refere-se à massa da amostra seca e sem extrativos, portanto, é necessário corrigir o valor percentual de lignina presente na amostra a partir do cálculo de acordo com a equação (9):

$$\text{TLI\% corrigido} = \frac{\text{TLI\%} \times [100 - (\text{TE\%} + \text{TU\%})]}{100} \quad (9)$$

Onde:

TLI% corrigido = teor corrigido de lignina Klason insolúvel em percentagem

TLI% = teor de lignina Klason insolúvel em percentagem

TE% = teor de extrativos totais em percentagem

TU% = teor de umidade da amostra inicial em percentagem

4.2.5.2. Teor de lignina solúvel

Uma vez que as moléculas de lignina apresentam anéis aromáticos é adequado o uso da técnica de espectrofotometria na região do ultravioleta (UV/VIS) para a quantificação de lignina solúvel. A concentração de lignina solúvel foi determinada utilizando o filtrado da hidrólise ácida obtido pelo método Klason, o qual foi analisado na faixa de 200 a 400 nm em um aparelho UV 3600 Shimadzu consideraram-se as medidas das absorbâncias a 215 e 280 nm, características dos grupos fenólicos presentes na lignina, tomando-se como branco uma solução de ácido sulfúrico diluído nas mesmas proporções, baseado na Norma TAPPI T 222-om 11 e procedimento relatados na literatura (LIN e DENCE, 1992).

Notou-se que os filtrados apresentavam concentração elevada, pois o sinal extrapolava o intervalo proposto pela Lei de Lambert Beer; então, diluiu-se o filtrado da serragem de pinus por um fator de 3 vezes, o da serragem de eucalipto por um fator de 4 vezes e o filtrado do bagaço de cana-de-açúcar foi diluído por um fator de 6 vezes.

Como os produtos resultantes da degradação das polioses e da celulose presentes na solução podem absorver na mesma região do espectro em que são detectados os anéis aromáticos, para se calcular a concentração de lignina solúvel é

necessário considerar a relação entre os valores de absorvidade destes produtos e os da lignina, conforme as Equações 10 e 11 (LIN e DENCE, 1992; BALOGH, 1993).

$$A_{280} = 0,68 C_D + 18 C_L \quad (10)$$

$$A_{215} = 0,15 C_D + 70 C_L \quad (11)$$

Onde:

A_{280} = valores de absorvância da solução a 280

A_{215} = valores de absorvância da solução a 215

C_D = concentração dos carboidratos (g.L^{-1})

C_L = concentração de lignina solúvel (g.L^{-1})

Os valores 0,68 e 0,15 são as absorvâncias molares dos carboidratos em 280 e 215 nm, respectivamente, e os valores 18 e 70 são as absorvidades molares da lignina solúvel em 280 e 215 nm, respectivamente (LIN e DENCE, 1992).

Rearranjando as Equações 10 e 11 define-se uma expressão para o cálculo da concentração da lignina solúvel, em gramas por litro, de acordo com a Equação 12.

$$LS_{g/L} = \frac{(4,53 \times A_{215}) - A_{280}}{300} \quad (12)$$

Onde:

$LS_{g/L}$ = concentração de lignina solúvel na amostra (g.L^{-1})

A_{215} e A_{280} = valores obtidos para as absorvâncias nos comprimentos de onda de 215 e 280, respectivamente.

Em seguida, a concentração de lignina solúvel foi convertida para porcentagem em massa considerando a massa inicial da amostra, segundo a Equação 13.

$$LS_{\%} = \frac{LS_{g/L} \times f_{dil} \times V_L \times 100}{m_g} \quad (13)$$

Onde:

$LS_{\%}$ = concentração de lignina solúvel expressa em porcentagem em massa

$LS_{g/L}$ = concentração de lignina solúvel expressa (g.L^{-1})

f_{dil} = fator de diluição (caso seja necessário diluir a amostra)

V_L = volume final da solução (que no caso foi 0,575 L)

m_g = massa inicial da amostra seca inicial (g)

4.2.6. Teor de holocelulose

Em um erlenmeyer de 500 mL, adicionou-se cerca de 3,0g de amostra (seca e sem extrativos) e 120 mL de água destilada. Em uma capela de exaustão, preparou-se um banho-maria, o qual se manteve uma temperatura constante a 70 °C. À solução foram acrescentados 2,5g de clorito de sódio (NaClO_2) e 1 mL de ácido acético glacial. O conjunto erlenmeyer-reagentes foi tampado com um erlenmeyer de 25 mL e mantido em banho aquecido a 70 °C por uma hora sob agitação constante. Após esse tempo, adicionou-se 2,5g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético, mantendo-se a temperatura por mais uma hora. Findo esse tempo, adicionou-se, mais uma vez, 2,5g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético e prosseguiu-se com o aquecimento do banho por mais três horas. Ao longo do aquecimento, ocorreu a liberação de cloro, como pôde ser notado pela formação de um gás amarelo-esverdeado dentro do erlenmeyer.

O erlenmeyer contendo o material extraído foi submetido a um banho de gelo por 15 minutos e, em seguida, seu conteúdo transferido para um funil de Büchner, mantendo-se a agitação para o máximo aproveitamento da amostra. Utilizou-se água destilada para lavar o erlenmeyer e o material recolhido até pH próximo ao da água utilizada, de modo que não ocorressem perdas de holocelulose. Lavou-se o material retido ainda no funil com cerca de 20 mL de acetona e, posteriormente, com água destilada. O material retido no filtro foi seco em estufa a 105°C até massa constante. Após a secagem, resfriou-se a amostra em dessecador para posterior pesagem.

O conteúdo de holocelulose foi determinado empregando-se a Equação 14.

$$\text{TH}\% = \frac{\text{MFH} - \text{MF}}{\text{MA}} \times 100\% \quad (14)$$

Onde:

TH% = teor de holocelulose em porcentagem

MF = massa do papel filtro seco (g)

MA = massa da amostra inicial (g)

MFH = massa do papel filtro somada à massa de holocelulose após secagem em estufa (g)

Lembrando que esses dados se referem à massa da amostra seca e sem extrativos, faz-se necessário realizar mais um cálculo para corrigir o valor obtido no cálculo anterior e, assim, encontrar o teor real de holocelulose presente na amostra, conforme a Equação 15.

$$\text{TH\% corrigido} = \frac{\text{TH\%} \times [100 - (\text{TE\%} + \text{TU\%})]}{100} \quad (15)$$

Onde:

TH% corrigido = teor corrigido de holocelulose em porcentagem

TH% = teor de holocelulose em porcentagem

TE% = teor de extrativos totais em porcentagem

TU% = teor de umidade da amostra inicial em porcentagem

4.2.6.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Nas análises por FTIR empregaram-se as amostras secas de holocelulose extraída, as quais foram misturadas e maceradas com sal KBr seco, mantendo a proporção de 1:100. Foram confeccionadas pastilhas com a mistura KBr/amostra, por prensagem, com molde adequado para o espectrofotômetro FTIR Nicolet, modelo IR 200. Os espectros foram obtidos no modo de transmitância, com resolução de 4 cm^{-1} , varredura de 4000 a 400 cm^{-1} e 16 varreduras por minuto. Realizou-se corrida com amostra padrão entre uma medida e outra para eliminar as interferências por dióxido de carbono.

4.2.7. Teor de α -celulose

Colocou-se cerca de 1,0g da holocelulose obtida, previamente seca, em almofariz e adicionou-se 15 mL de uma solução de NaOH a 17,5%. Aguardou-se

dois minutos de contato entre a solução e a celulose, e, então, começou-se a macerar o material por oito minutos com o auxílio de um pistilo. Terminado esse tempo, adicionou-se 40 mL de água destilada ao almofariz, e transferiu-se o conteúdo, quantitativamente, para o funil de Büchner; agitou-se e retiraram-se quaisquer resíduos da α -celulose da parede do almofariz com mais água destilada.

O papel filtro contendo a α -celulose retida foi levado para uma estufa a 105 °C até massa constante. Após a secagem, resfriou-se a amostra em dessecador para posterior pesagem.

O conteúdo de α -celulose foi determinado a partir da Equação 16.

$$TA\% = \frac{MFA - MF}{MAH} \times 100\% \quad (16)$$

Onde:

TA %= teor de α -celulose em porcentagem

MF = massa do papel filtro limpo e seco (g)

MFA = massa do papel filtro somada à massa de α -celulose (g)

MAH = massa da amostra de holocelulose (g)

Para a obtenção do teor corrigido de α -celulose (TA corrigido), baseado no teor corrigido de holocelulose (TH corrigido), realizou-se o cálculo apresentado na Equação 17.

$$TA_{\text{corrigido}} = \frac{(TH_{\text{corrigido}} \times TA)}{100} \quad (17)$$

Onde:

TA corrigido = teor corrigido de α -celulose em porcentagem

TH corrigido = teor corrigido de holocelulose em porcentagem

TA = teor de α -celulose em porcentagem

4.2.8. Teor de hemicelulose

Calculou-se o teor corrigido de hemicelulose para cada resíduo a partir da diferença entre os teores corrigidos de α -celulose e holocelulose obtidos, como expressado na Equação 18.

$$THeC_{\text{corrigido}} = TH_{\text{corrigido}} - TA_{\text{corrigido}} \quad (18)$$

Onde:

THeC corrigido = teor corrigido de hemicelulose em porcentagem

TH corrigido = teor corrigido de holocelulose em porcentagem

TA corrigido = teor corrigido de α -celulose em porcentagem

4.2.9. Poder calorífico superior (PCS)

O poder calorífico é a quantidade de energia na forma de calor liberada durante a combustão completa de uma unidade de massa de combustível. O poder calorífico superior (PCS) refere-se à combustão que se efetua a volume constante e no qual a água formada durante a combustão é condensada e o calor derivado desta condensação é recuperado.

O PCS dos materiais foi determinado, em duplicata, por ensaio com aproximadamente 1,0g das amostras secas dos resíduos lignocelulósicos, utilizou-se uma bomba calorimétrica modelo C500 da marca IKA.

Empregou-se, para o delineamento experimental, análise de variância (ANOVA) a 0,1% de significância e o Teste de Tukey a 5% de significância e calculados com o software Tinn-R[®], versão 2.14.2.

4.2.10. Análise Termogravimétrica

As análises de termogravimetria foram realizadas em equipamento Pyris 1TGA, marca Perkin Elmer (Figura 10), em sala cujas condições ambientes eram de 45% de umidade relativa do ar e 21 °C.

Figura 10 - Equipamento para análise termogravimétrica



Utilizaram-se amostras com granulometria inferior a 40 mesh (0,42mm) e massa variando de 1,0 a 5,0 mg. Imagens das amostras utilizadas estão apresentadas na Figura 11. Os ensaios termogravimétricos dos resíduos lignocelulósicos foram executados para suas amostras integrais, sem extrativos, de holocelulose, α -celulose e lignina em ar sintético com fluxo de $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura entre 30 °C e 800 °C, com taxa de aquecimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Com os dados obtidos na análise de cada uma das amostras construíram-se gráficos de massa (%) em função da temperatura e calculou-se a primeira derivada de cada curva.

Figura 11 - Resíduos utilizados no ensaio de termogravimetria, da esquerda para a direita: serragem de *Eucalyptus* sp.(granulometria retida em 35/60 mesh); serragem de *Pinus* sp. (100 mesh) e bagaço de cana-de-açúcar (100 mesh).



4.2.11. Análise Elementar

A análise elementar das matérias-primas secas e de granulometria retida em peneira de 100 mesh (mm) foram realizadas em duplicata em equipamento da marca CE Instruments, modelo CHNS-O EA-1110, na Universidade de São Paulo – Campus São Carlos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

5.1.1. Classificação Granulométrica

A Tabela 2 apresenta os resultados das análises granulométricas da serragem de *Eucalyptus* sp., da serragem de *Pinus* sp. e do bagaço de cana-de-açúcar.

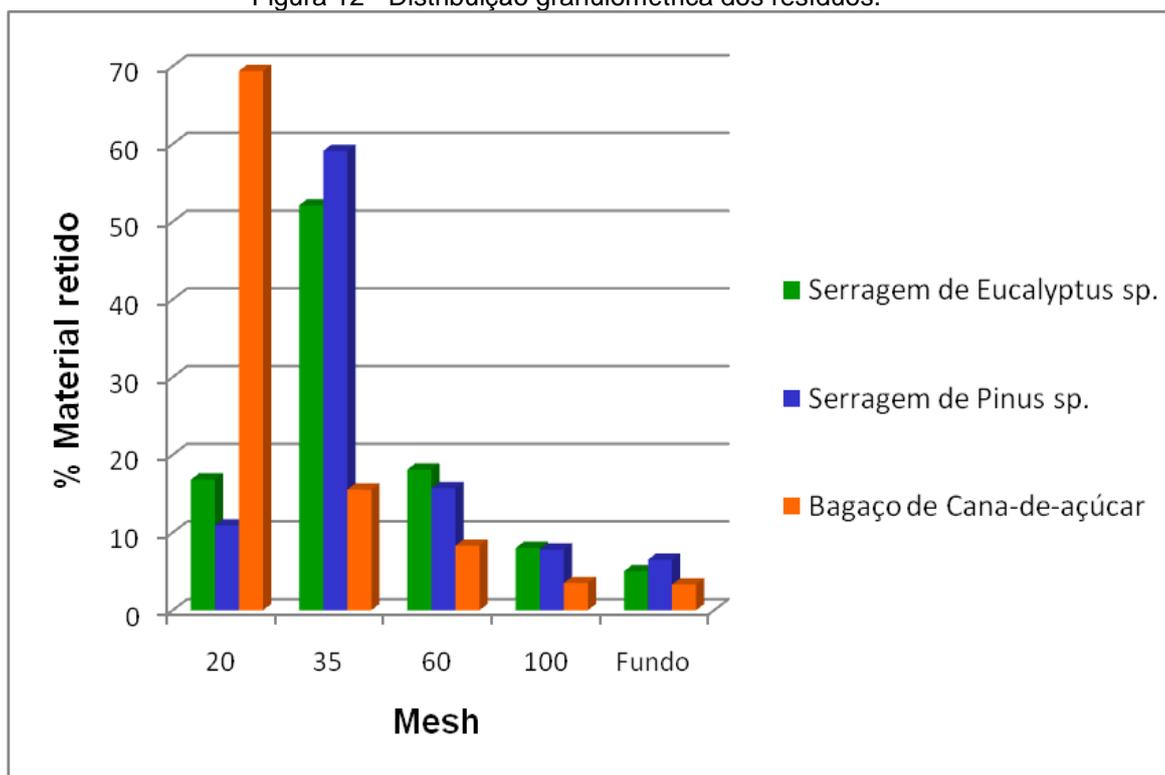
Tabela 2 - Classificação granulométrica da serragem de *Eucalyptus* sp., da serragem de *Pinus* sp. e do bagaço de cana-de-açúcar.

Peneiras		% Material retido		
Tyler (Mesh)	Abertura (mm)	serragem de <i>Eucalyptus</i> sp.	serragem de <i>Pinus</i> sp.	bagaço de cana- de-açúcar
20	0,84	16,8	10,9	69,4
35	0,50	52,1	59,1	15,5
60	0,25	18,1	15,7	8,3
100	0,15	8,0	7,8	3,5
Fundo	< 0,15	5,0	6,5	3,3

Observou-se que o bagaço de cana-de-açúcar apresentou partículas com dimensões maiores que as serragens de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., provavelmente resultado dos diferentes tratamentos a que os resíduos foram submetidos, sendo a maceração durante a retirada do caldo de cana-de-açúcar e a serragem durante desdobro da madeira.

A Figura 12 apresenta a distribuição granulométrica dos resíduos.

Figura 12 - Distribuição granulométrica dos resíduos.



Observando a distribuição granulométrica dos resíduos, verificou-se que a maior fração de material ficou retida, para as serragens de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., na peneira de 35 mesh, 52,1% e 59,1%, respectivamente, da massa total analisada. Para o bagaço de cana-de-açúcar a maior porcentagem de material ficou retida na peneira de 20 mesh, 69,4% do total. A análise granulométrica mostrou o intervalo em que o diâmetro das partículas de cada resíduo está mais agrupado, o que auxilia na escolha da fração para a compactação.

5.1.2. Densidade a granel

Os resultados obtidos na análise da densidade a granel dos resíduos na forma como se encontravam armazenados no laboratório sem prévia moagem ou peneiramento estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Densidade a granel dos resíduos.

	Densidade a granel (kg.m ⁻³)*
serragem de <i>Eucalyptus</i> sp.	248,59 ± 4,13
serragem de <i>Pinus</i> sp.	317,15 ± 5,74
bagaço de cana-de-açúcar	169,29 ± 1,10

*Materiais com os teores de umidade dados na Tabela 4.

Os resultados de densidade mostram que o bagaço de cana-de-açúcar apresentou densidade a granel inferior a das serragens de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., fator que gera custos maiores para seu transporte e armazenamento quando comparado aos dos outros resíduos em questão. A serragem de *Pinus* sp. foi a que teve maior densidade a granel, seguida pela serragem de *Eucalyptus* sp., sendo que a diferença entre elas foi de 68 kg.m⁻³. A diferença entre a densidade a granel do bagaço de cana-de-açúcar e a da serragem de *Pinus* sp. foi de 147 kg.m⁻³. Vale e Gentil (2008) reportaram que a serragem de madeira, em geral, tem densidade a granel entre 100 kg.m⁻³ a 300 kg.m⁻³. Chrisostomo (2011) analisou a densidade a granel desses mesmos tipos de resíduos e encontrou resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho. Os dados de granulometria corroboram os resultados de densidade obtidos, uma vez que quanto menor a partícula melhor ela se acomoda no espaço e aumenta a densidade. O bagaço de cana-de-açúcar, por apresentar suas partículas distribuídas em faixa de maior dimensão, teve uma densidade a granel inferior às serragens de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., que apresentavam partículas de dimensões menores, conforme mostrado na Tabela 2. A distribuição granulométrica e a densidade a granel características de um material estão intimamente relacionadas às propriedades que o produto final de um processo de compactação pode apresentar, como resistência mecânica. Usualmente, nos estudos de solos relaciona-se o efeito da granulometria na compactação do material; em análise do solo o material é separado em diferentes granulometrias que se

denominam faixas de argila, silte, areia e pedregulho (MACHADO e PORTUGAL, 2012; SILVA et al., 2010; SILVA et al., 2011), que de acordo com Machado e Portugal (2012), podem exibir diferentes comportamentos de expansão e resistência em função do tamanho da granulometria, sendo que a menor granulometria tende a aumentar a resistência do solo. Da mesma forma, a menor granulometria da serragem de *Pinus* sp. resultou em uma maior densidade .

5.1.3. Análise imediata das matérias-primas

A Tabela 4 apresenta os resultados da análise imediata obtidos para os diferentes resíduos lignocelulosicos.

Tabela 4 - Propriedades físico-químicas da serragem de *Eucalyptus* sp., serragem de *Pinus* sp. e do bagaço de cana-de-açúcar.

	Teor de Umidade (%)*	Teor de Voláteis (%)	Teor de Cinzas (%)	Teor de Carbono Fixo (%)
serragem de <i>Eucalyptus</i> sp.	11,95±0,5	88,27±2,22	0,46±0,06	11,27±2,24
serragem de <i>Pinus</i> sp.	11,57±0,4	80,73±0,19	7,88±0,37	11,39±0,45
bagaço de cana- de-açúcar	11,93±0,5	84,75±6,23	3,45±0,42	11,79±5,88

*O teor de umidade apresentado refere-se ao material em seu estado armazenado em sacos de polietileno no laboratório

Uma vez que o teor de umidade no material contribui para a sua aplicação como biocombustível, haja vista que seu reduzido teor diminui a perda de calor durante sua combustão demandada para a evaporação da água contida no material e favorece o processo de compactação (JIMÉNEZ e GONZÁLEZ, 1991), deve-se preferir a utilização de materiais com teor de água mais baixos. Como o teor de umidade presente na serragem de *Eucalyptus* sp., na serragem de *Pinus* sp. e no bagaço de cana-de-açúcar foram de aproximadamente 11%, todos mostraram-se adequados para produção de energia através da sua combustão.

O resultado do teor de voláteis do *Pinus* sp. está próximo do encontrado por Chrisostomo (2011); que obteve um teor igual a 82,76%. De acordo com o mesmo autor o eucalipto obteve 83,48% de voláteis, teor inferior ao apresentado neste trabalho (88,27%). Santos (2012) encontrou um percentual de 82% para o bagaço de cana, valor próximo do obtido (84,75%). Segundo Obernberger e Thek (2004), o teor de materiais voláteis é alto nos combustíveis de biomassa, chegando a variar entre 76 e 86% (base seca), o que acarreta uma maior emissão de gases durante a combustão dessa matéria-prima. De acordo com Vale (2000), combustíveis com elevados teores de voláteis podem apresentar uma queima acelerada, pois os gases eliminados, em forma de chama, propagam o calor por grande área de queima, impedindo que as altas temperaturas nos fornos sejam atingidas pelo material em combustão.

Contudo, os teores de voláteis obtidos, neste trabalho, mostraram-se dentro do intervalo apresentado por Obernberger e Thek (2004), sendo que os teores do bagaço de cana-de-açúcar e da serragem de *Pinus* sp., inferiores ao percentual encontrado para a serragem de *Eucalyptus* sp., podem contribuir para uma combustão mais lenta do bicomcombustível sólido.

O carbono fixo é o maior contribuinte de fonte energética na biomassa, quando aplicada como combustível, para a produção de energia durante a combustão, e também proporciona uma queima mais lenta, o que aumenta a durabilidade e rendimento energético do combustível nos fornos (TABARÉS et al., 2000). Os teores de carbono fixo das amostras de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. encontram-se abaixo do intervalo determinado por Brito e Barrichello (1982), que registraram teor de carbono fixo para madeiras em geral entre 14% a 25%. Tal diferença pode ser decorrente da heterogeneidade entre espécies, região/tecido da planta analisada e influências externas, tais como solo, clima e método de cultivo. O resultado obtido para o carbono fixo do bagaço de cana-de-açúcar – 11,79% - está próximo do valor encontrado por Rein (2007), que foi 12,94%. Os materiais analisados obtiveram teores de carbono fixo semelhantes, todos próximos de 11%, contudo a contribuição energética para o poder calorífico proveniente do carbono fixo depende de sua composição química, como as quantidades de lignina e α -celulose presentes, que variam entre as fontes vegetais e de acordo com a idade e o tecido do material lignocelulósico submetido à combustão (SANTOS, 2012).

O teor de cinzas aferido para a serragem de *Eucalyptus* sp. está de acordo com os valores comumente encontrados para amostras de árvores de eucalipto, como citado por Almeida, Brito e Perré (2010) que obtiveram teor de cinzas superior a 3,50% na casca e inferior a 0,30% na madeira. O teor de cinzas obtido neste trabalho – 0,46% - sugere que a serragem utilizada não continha impurezas inorgânicas significativas, já que seu teor apresentou-se similar ao esperado para a madeira. A serragem de *Pinus* sp. apresentou teor de cinzas de 7,88%, muito acima do encontrado na literatura, em torno de 0,50% para a mesma espécie de madeira (FENGEL e WEGENER, 1989) e 1,26% para a madeira de *Pinus oocarpa* (MORAIS, NASCIMENTO e MELO, 2005). Essa diferença pode ter sido ocasionada pela presença de compostos inorgânicos contaminantes, provavelmente, provenientes do local de colheita, corte e armazenamento. O teor de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar – 3,45% - apresenta-se dentro do esperado, até mesmo abaixo do encontrado por alguns autores, a exemplo de Chrisostomo (2011) que obteve 8,62% de cinzas para o mesmo tipo de resíduo. As cinzas do bagaço de cana-de-açúcar podem apresentar mais de 60% em massa de elementos inorgânicos (CORDEIRO, FILHO e FAIRBAIRN, 2009), o que proporciona esse maior conteúdo inorgânico, podendo ser desvantajoso aplicá-lo na produção de biocombustível sólido, pois seu teor elevado acarreta o desgaste acelerado dos moldes e pistões utilizados para a briquetagem, além de formar um resíduo sólido incrustante nos queimadores dos fornos (YAMAN, 2003). Frente aos resultados obtidos para teor de cinzas, observou-se que somente a serragem de *Eucalyptus* sp. apresentou-se como o material mais adequado para emprego em queima devido ao seu baixo conteúdo inorgânico residual, estando qualificada nesse quesito exigido para um biocombustível sólido de qualidade.

5.1.4. Teor de extrativos

A Tabela 5 apresenta os resultados das análises do teor de extrativos solúveis em água quente e em cicloexano/etanol dos materiais estudados.

Tabela 5 - Teor de extrativos dos resíduos lignocelulósicos estudados.

	Solúveis em Água Quente (%)	Solúveis em Cicloexano/Etanol (%)	Totais (%)
serragem de <i>Eucalyptus</i> sp.	9,80	1,51	11,31
serragem de <i>Pinus</i> sp.	7,64	3,99	11,63
bagaço de cana-de-açúcar	9,26	1,59	10,85

Os extrativos representam entre 4 e 10% da massa total da madeira seca, sendo seu conteúdo muito variável entre as espécies de madeiras (ONAYADE et al., 1998). O teor de extrativos totais encontrado para a serragem de *Eucalyptus* sp. apresenta-se pouco acima dos teores obtidos por Albino, Mori e Mendes (2012) que encontraram para a madeira de *Eucalyptus grandis* um percentual de extrativos totais entre 6,1% a 8,8%, verificando que houve um acréscimo de extrativos no sentido medula-casca no fuste conforme a localização em que a amostra analisada se encontrava. Os resultados obtidos para o conteúdo de extrativos totais da serragem de *Pinus* sp. apresentaram-se de acordo com o encontrado por Moraes, Nascimento e Melo (2005), que registraram um teor de 11,70% para a madeira de *Pinus oocarpa*. O teor de extrativos totais encontrado para o bagaço de cana-de-açúcar está próximo do valor obtido por Chrisostomo (2011), 11,80% para o mesmo material.

Os extrativos presentes no material lignocelulósico colaboram com o poder calorífico do biocombustível sólido, uma vez que possuem conteúdo energético em suas moléculas constituintes liberadas durante combustão (JARA, 1989). A análise mostrou que todas as matérias-primas contêm teores de extrativos totais similares, em torno de 11%, porém, a colaboração energética para o poder calorífico proveniente dos extrativos depende de sua composição química, e essa varia entre

as fontes vegetais e de acordo com a idade e o tecido do material lignocelulósico submetido à combustão (SANTOS, 2012).

5.1.5. Teor de lignina total

Os resultados dos teores de lignina Klason insolúvel e lignina solúvel presentes nas matérias-primas analisadas são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Teor de lignina total (Klason insolúvel e solúvel) dos resíduos.

	Lignina Klason Insolúvel (%)	Lignina Solúvel (%)	Lignina Total (%)
serragem de <i>Eucalyptus</i> sp.	23,91	1,50	25,41
serragem de <i>Pinus</i> sp.	26,65	0,29	26,94
bagaço de cana-de-açúcar	18,76	1,23	19,99

Foi empregada a análise de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) para analisar a lignina solúvel, solubilizada pela hidrólise ácida que os polissacarídeos (celulose e hemicelulose) que se encontram associados à lignina sofrem durante o método Klason, com o objetivo de quantificá-la e determinar o teor de lignina total (FRANCISCO, 2009; MARABEZI, 2009).

A espectroscopia UV-vis é uma técnica muito aplicada para caracterizar alterações na estrutura e propriedades da lignina, que apresenta intensa absorção na região do ultravioleta devido aos seus anéis aromáticos. Esta técnica é utilizada para analisar quantitativa e qualitativamente a lignina em solução. A região e intensidade do máximo de absorção no espectro dependem do tipo de lignina, das alterações químicas decorridas nos processos de extração para isolamento da lignina e do solvente utilizado nas medidas fotométricas (MARABEZI, 2009).

Embora existam algumas distinções nos espectros de UV-vis de diferentes ligninas, um típico espectro de lignina apresenta, normalmente, um máximo de absorção próximo de 280 nm com um ombro na região de 230 nm característico de grupos fenólicos não condensados presentes na estrutura da lignina. Uma segunda banda ocorre na faixa entre 200 e 215 nm (FRANCISCO, 2009). Para ligninas de

coníferas, como para o pinus, os espectros compreendem um máximo de absorção em 280 nm, e para ligninas de folhosas, como os eucaliptos, um máximo entre 275 e 277 nm (FENGEL e WEGENER, 1989). Esses máximos de absorção podem sofrer deslocamentos devido a um aumento no número de conjugações das ligninas durante o processo de isolamento (MARABEZI, 2009).

Para as ligninas extraídas das amostras de serragem de *Eucalyptus* sp., *Pinus* sp. e do bagaço de cana-de-açúcar, em meio ácido, os máximos de absorção apresentaram-se em 277, 278 e 277 nm, respectivamente, e um segundo máximo em 225 nm, para *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., e em 226 nm para o bagaço de cana-de-açúcar, conforme pode ser observado na Figura 13. Os valores de absorção em 215 e 280 nm e os teores de lignina solúvel são apresentados na Tabela 7.

Figura 13 - Espectros de UV-VIS das ligninas extraídas das serragens de *Eucalyptus* sp., *Pinus* sp. e do bagaço de cana-de-açúcar.

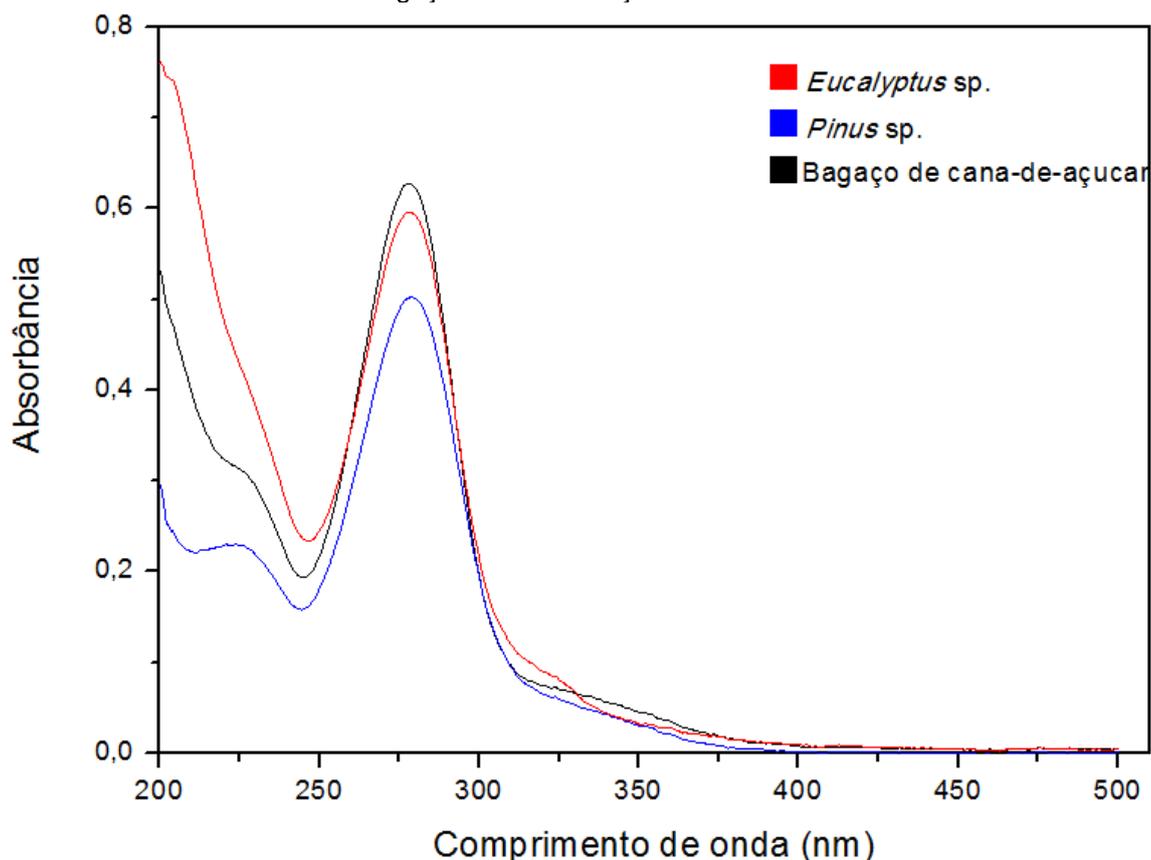


Tabela 7 - Absorbâncias em 215 e 280 nm e a quantidade de lignina solúvel calculada.

	Abs 280	Abs 215	Lignina Solúvel (%)
serragem de <i>Eucalyptus</i> sp.	0,593	0,557	1,50
serragem de <i>Pinus</i> sp.	0,504	0,222	0,29
bagaço de cana-de-açúcar	0,627	0,349	1,23

O teor de lignina varia de acordo com a espécie vegetal; em madeiras de coníferas (pinus) seu conteúdo é aproximadamente 30% e em madeiras de folhosas (eucalipto) pode variar de 15% a 24% (FENGEL e WEGENER, 1989). O resultado do teor de lignina total da serragem de *Eucalyptus* sp. (Tabela 6) apresenta-se de acordo com os estudos de Guarienti et al. (2000) – 25,81%. O percentual obtido neste trabalho para a amostra de serragem de *Pinus* sp. – 26,94% - apresenta-se de acordo com os teores encontrados por Balloni (2009) que obteve um resultado médio para lignina da madeira de *Pinus elliotti* igual a 28%. Sansígolo (1994) registrou um teor de lignina entre 25 a 30% para madeira de coníferas. A amostra de bagaço de cana-de-açúcar obteve um teor de lignina total igual a 19,99%, semelhante ao resultado de Marabezi (2009), igual a 20,70%.

Como mencionado, o percentual de lignina presente no material está diretamente relacionado ao seu poder calorífico, haja vista que a lignina é o grande contribuinte do potencial energético apresentado pelo biocombustível sólido durante combustão, além de proporcionar uma queima mais lenta do combustível, devido a sua resistência térmica característica (JARA, 1989). Assim, tanto a serragem de *Eucalyptus* sp. quanto a serragem de *Pinus* sp. obtiveram teores de lignina total elevados e podem ser mais vantajosos, nesse quesito, para a aplicação em bioenergia.

5.1.6. Teores de holocelulose, hemicelulose e α -celulose

A Tabela 8 apresenta os resultados das análises dos conteúdos de holocelulose, α -celulose e hemicelulose encontrados nas matérias-primas lignocelulósicas avaliadas.

Tabela 8 - Teor de holocelulose, α -celulose e hemicelulose dos resíduos analisados.

	Holocelulose (%)	α -celulose (%)	Hemicelulose (%)*
serragem de <i>Eucalyptus</i> sp.	63,21	41,71	21,50
serragem de <i>Pinus</i> sp.	62,10	40,58	21,52
bagaço de cana-de-açúcar	63,18	35,14	28,04

*Obtido pela diferença entre holocelulose e α -celulose.

O conteúdo de holocelulose obtido para a amostra da serragem de *Eucalyptus* sp. está próximo dos resultados de Francisco (2009) e Trugilho, Lima e Mori (2003), que apresentaram percentuais iguais a 66,46% e 61,52%, respectivamente. Seus teores de α -celulose e hemicelulose estão abaixo e de acordo, respectivamente, com He e Hu (2013), que encontraram valores médios de 19,34% para a hemicelulose e 47,68% para a celulose de *Eucalyptus* sp. Para a serragem de *Pinus* sp., os resultados de holocelulose e hemicelulose diferem da literatura, sendo o primeiro abaixo do relatado por Balloni (2009), que obteve 68,80% de holocelulose na madeira de *Pinus elliotii*, e o segundo inferior ao relatado por Fengel e Wegener (1989), que determinaram um percentual de 27% para hemicelulose de coníferas; ainda de acordo com Fengel e Wegener (1989), o teor de α -celulose apresentado neste trabalho está próximo do percentual médio encontrado para essa madeira, em torno de 42%. Os resultados do bagaço de cana-de-açúcar encontram-se de acordo com Iranmahboob, Nadim e Monemi (2002), que obtiveram conteúdos de celulose de 36% e hemiceluloses de 27%, perfazendo um total de holocelulose igual a 63%, assim como neste trabalho.

O superior percentual de α -celulose encontrado para a serragem de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., em relação ao bagaço de cana-de-açúcar podem representar uma vantagem na aplicação desses materiais como biocombustível sólido, pois a α -celulose contribui com o conteúdo de carbono fixo do material e apresenta maior estabilidade térmica que as hemiceluloses, assim como a lignina (SEBIO-PUÑAL et al., 2012).

Trugilho, Lima e Mendes (1996) estudaram as características físico-químicas da madeira de *Eucalyptus saligna* e concluíram que o teor de lignina apresentou correlação com o teor de holocelulose, constatando que quanto menor o teor de

lignina maior será o teor de holocelulose da madeira. Essa informação pode ser aplicada aos resultados obtidos para *Pinus* sp., que apresentou teor de lignina igual a 32,64%, proporcionando uma redução no percentual de holocelulose.

5.1.6.1. Análise das amostras de holocelulose por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Empregou-se a técnica FTIR para analisar as amostras de holocelulose extraídas dos resíduos lignocelulósicos e certificar-se da possível presença de lignina remanescente do processo de extração, a partir da identificação dos grupos funcionais característicos da macromolécula de lignina (espectros apresentados nas Figuras 14, 15 e 16).

Figura 14 - Espectro FTIR da amostra de holocelulose extraída da serragem de *Eucalyptus* sp.

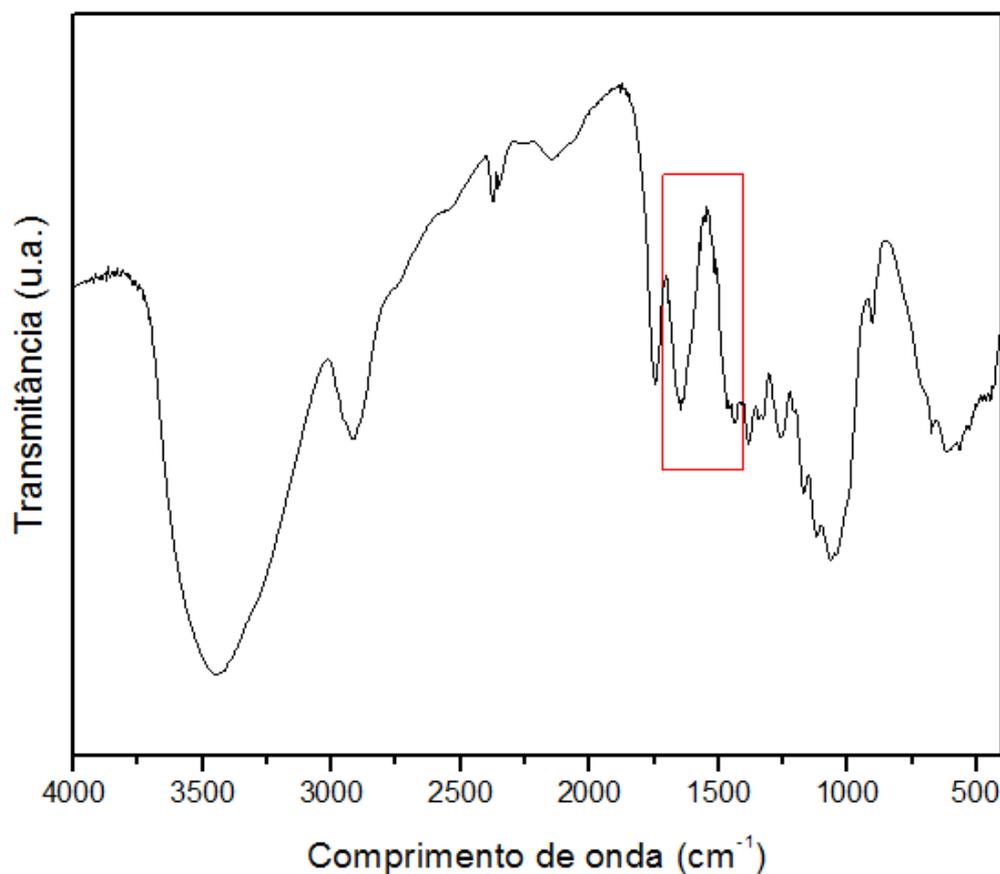


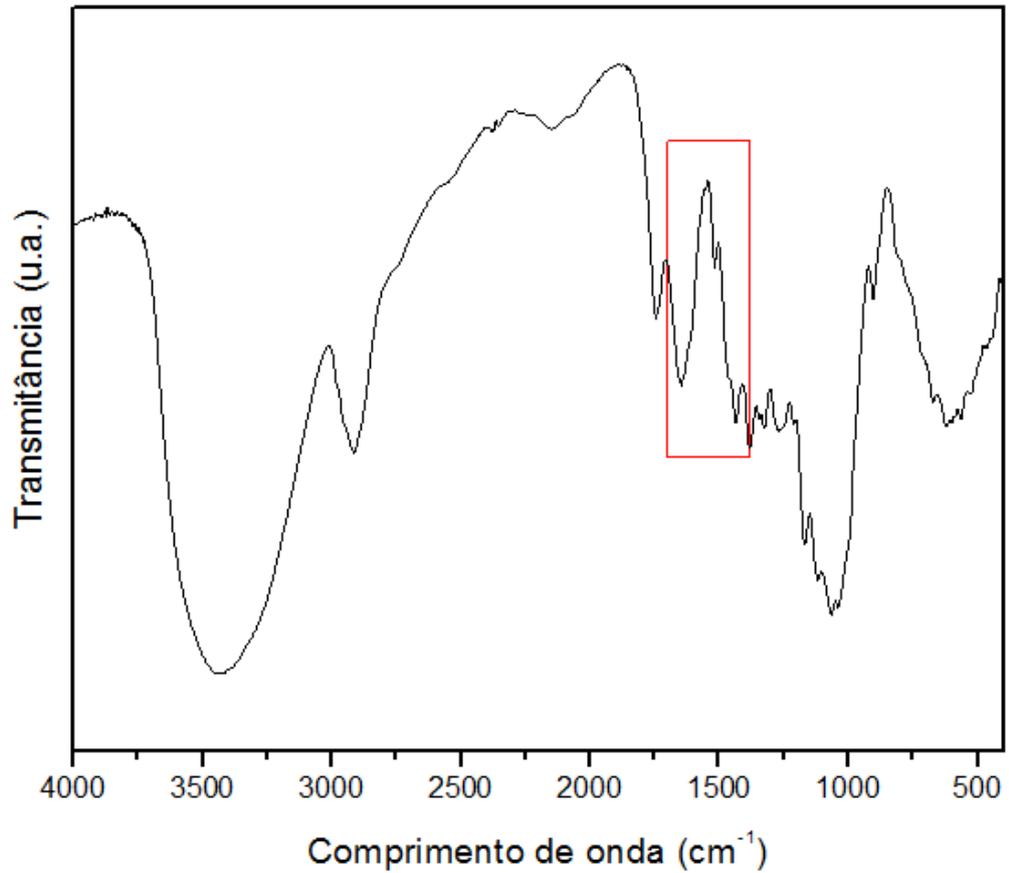
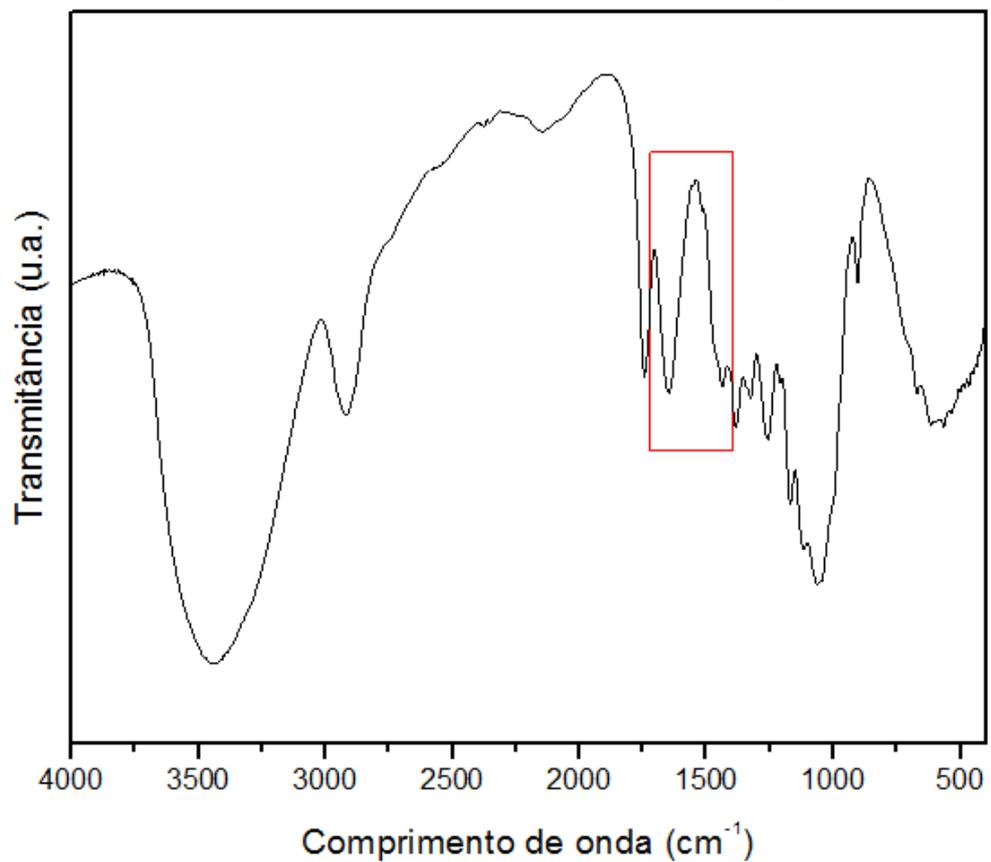
Figura 15 - Espectro FTIR da amostra de holocelulose extraída da serragem de *Pinus* sp.

Figura 16 - Espectro FTIR da amostra de holocelulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar.



Nas ligninas, as absorções mais frequentes, como os estiramentos O–H, C–H e C=O aparecem na região acima de 1600 cm^{-1} e as bandas vibracionais do anel aromático, próximo de 1510 cm^{-1} . As principais bandas utilizadas para identificação da presença de lignina localizam-se próximo a 1600 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} , atribuídas a: vibrações do anel aromático em associação com estiramento C=O; vibrações do anel aromático; deformações C–H, assimétrica em $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$, respectivamente (LIN e DENCE, 1992).

No espectro apresentado para a amostra de holocelulose extraída da serragem de eucalipto observaram-se bandas localizadas em 1646 cm^{-1} e em 1465 cm^{-1} , no espectro da amostra da serragem de pinus foram nítidas as bandas em 1646 cm^{-1} , em 1517 cm^{-1} e em 1436 cm^{-1} , enquanto que se observaram no espectro da amostra de bagaço de cana-de-açúcar bandas localizadas em 1644 cm^{-1} e em 1438 cm^{-1} . A presença de tais bandas em todas as amostras de holocelulose evidencia a presença de lignina remanescente do processo de extração. Uma vez havendo lignina nas amostras, os teores de holocelulose calculados podem refletir uma porcentagem superior a que realmente o material contém, por influência da massa de lignina presente, como apresentado neste trabalho.

5.1.7. Poder calorífico superior (PCS)

O resultado médio do poder calorífico superior das matérias-primas analisadas é apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Poder calorífico superior da serragem de *Eucalyptus* sp., da serragem de *Pinus* sp. e do bagaço de cana-de-açúcar.

	Poder Calorífico Superior (kcal.kg ⁻¹)
serragem de <i>Eucalyptus</i> sp.	4415,3±3,39
serragem de <i>Pinus</i> sp.	4232,6±14,21
bagaço de cana-de-açúcar	4277,7±2,69

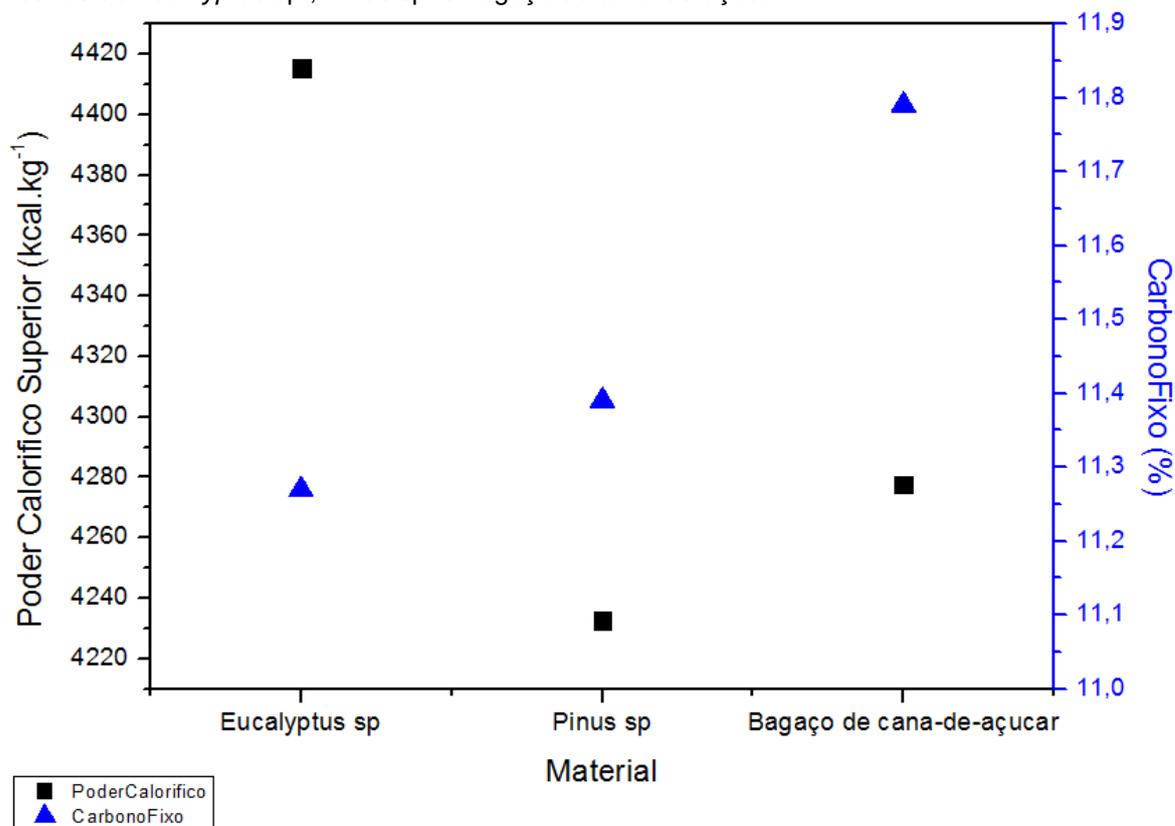
O valor do PCS obtido para a serragem de *Pinus* sp. – $4232,6\text{ kcal.kg}^{-1}$ - aproxima-se do encontrado por Balloni (2009) – 4323 kcal.kg^{-1} – para a madeira de *Pinus elliotti*. Na literatura, encontra-se PCS para o bagaço de cana-de-açúcar igual a 4444 kcal.kg^{-1} (SANTOS, 2012), sendo que Quirino et al. (2005) obteve um valor

de $3700 \text{ kcal.kg}^{-1}$, portanto, o PCS obtido para a amostra de bagaço de cana-de-açúcar – $4277,7$ – encontra-se no intervalo dos resultados apresentados por esses autores. O poder calorífico superior obtido para a serragem de *Eucalyptus* sp. - $4415,3 \text{ kcal.kg}^{-1}$ – apresenta-se próximo ao valor encontrado por Chrisostomo (2011) que foi igual a $4436 \text{ kcal.kg}^{-1}$ e Quirino et al. (2005) que obteve um PCS igual $4540 \text{ kcal.kg}^{-1}$, evidenciando o potencial do emprego do *Eucalyptus* sp. como biocombustível sólido, uma vez que esse poder calorífico encontrado é relevante para a produção de bioenergia (QUIRINO et al., 2005).

O resultado da análise de variância (ANOVA) para os valores obtidos, em duplicata, do poder calorífico das amostras de serragens de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. e de bagaço de cana-de-açúcar, revelou que há diferença nos resultados entre pelo menos uma das repetições com um nível de significância de aproximadamente 0,1%. Então, realizou-se o Teste de Tukey a um nível de significância de 5% para identificar qual amostra apresenta diferença, concluindo-se que todos os resultados diferem entre si.

A Figura 17 apresenta a relação entre os resultados obtidos na análise de PCS com os teores de carbono fixo determinados na análise imediata para os materiais.

Figura 17 - Gráfico comparativo dos valores de Poder Calorífico Superior e do Carbono Fixo das amostras de *Eucalyptus* sp., *Pinus* sp. e bagaço de cana-de-açúcar.



Observou-se que os conteúdos de carbono fixo variaram pouco entre os materiais, sendo que todos obtiveram um percentual próximo de 11%, o contrário foi observado para o PCS, que foi superior para a serragem de *Eucalyptus* sp. e a serragem de *Pinus* sp. apresentou o PCS inferior. Conforme abordado anteriormente, o poder calorífico superior está diretamente relacionado ao percentual de carbono fixo de um material lignocelulósico e este, por sua vez, é relativo aos teores de lignina e extrativos e celulose presentes na sua composição química (JARA, 1989). Apesar de todas as amostras analisadas apresentarem resultados de extrativos totais muito próximos, aproximadamente 11% (Tabela 5), os extrativos diferem em suas constituições químicas e propriedades entre coníferas, folhosas e gramíneas, variando também entre espécies de um mesmo gênero vegetal, influenciando no poder calorífico do material (SANTOS, 2012).

Esperava-se que, em relação aos teores de lignina obtidos para os materiais desta pesquisa, o material com maior teor de lignina (Tabela 6) tivesse maior poder calorífico, conforme é observado na literatura, onde se encontram resultados maiores de poder calorífico superior para as coníferas (*pinus*) em relação às folhosas (*eucalipto*) (SANTOS, 2012).

Ainda que os resultados obtidos experimentalmente estejam dentro dos limites encontrados por outros autores, o menor PCS da amostra de *Pinus* sp. pode ter sido influenciado pelo seu elevado teor de cinzas (Tabela 4), haja vista que o conteúdo inorgânico não participa da capacidade calorífica do biocombustível, não entra em combustão, e reduz sua eficiência energética (MORAIS, 2007; VALE, 2000).

5.1.8. Análise termogravimétrica dos resíduos

Com o objetivo de conhecer o perfil termogravimétrico do material integral e dos componentes químicos (material sem extrativos, holocelulose, α -celulose e lignina) das diferentes matérias-primas realizou-se a análise termogravimétrica. As curvas TG e suas primeiras derivadas (DTG) das amostras de serragem de *Eucalyptus* sp., serragem de *Pinus* sp. e bagaço de cana-de-açúcar estão apresentadas nas Figuras 18, 19 e 20, respectivamente.

Pode-se observar que para todas as curvas ocorrem 4 estágios de perdas de massa, como reportado por vários autores (ZEMKE et al., 1996; FERREIRA, 1997; VELDEN et al., 2010): o primeiro representando a perda de massa por eliminação de água livre contida na amostra (evento I); no segundo estágio ocorre a degradação das estruturas químicas das amostras e com saída da água ligada (evento II); o terceiro estágio de degradação (evento III) pode ser atribuído à carbonização das amostras, com a queima de substâncias mais resistentes termicamente; no quarto estágio toda a queima das substâncias já ocorreu, restando os elementos químicos inorgânicos denominados cinzas (etapa IV). Na Tabela 10 são apresentados os valores de temperatura inicial de degradação (T_i), temperatura final de degradação (T_f), temperatura *onset* (T_{onset}), temperatura *endset* (T_{endset}) e a porcentagem de perda de massa em cada evento como identificados nas Figuras 18, 19 e 20 (marcações I, II, III e IV).

Figura 18 - Figura 18 – Curva TG e DTG da serragem de *Eucalyptus* sp. integral, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

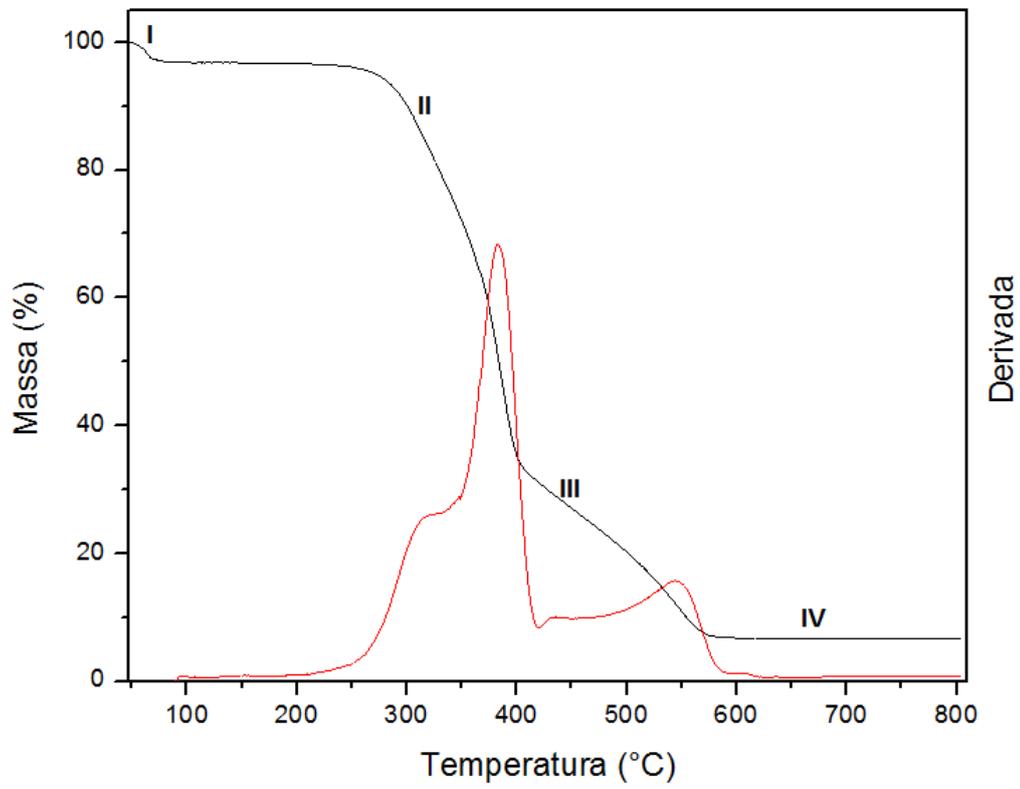


Figura 19 - Curva TG e DTG serragem de *Pinus* sp. integral, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

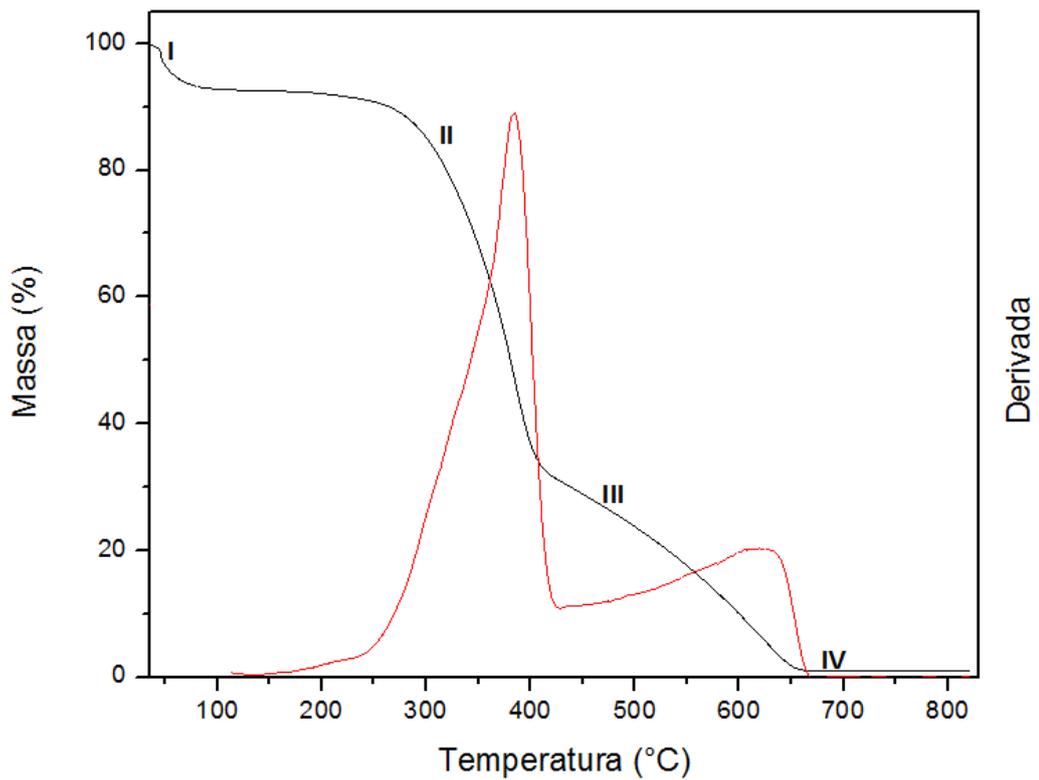


Figura 20 - Curva TG e DTG do bagaço de cana-de-açúcar integral, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

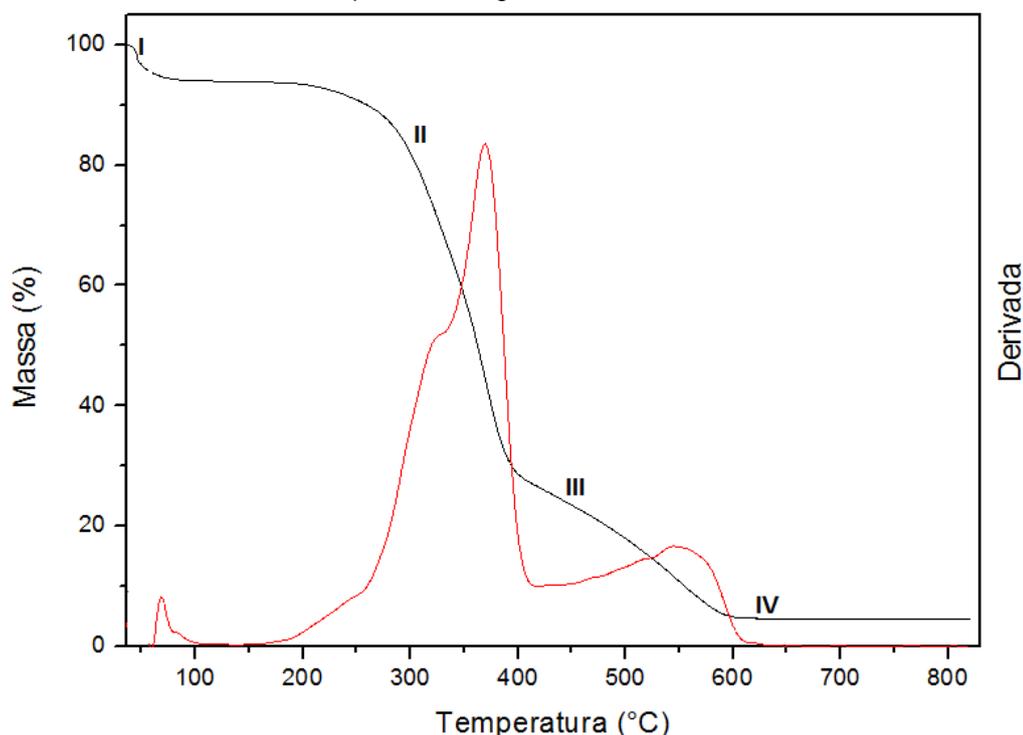


Tabela 10 - Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura onset (T_{onset}), temperatura endset (T_{endset}) e a porcentagem de perda de massa de cada evento (I, II, III e IV) para as amostras de material integral.

Curva	Evento	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{endset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de massa por evento (%)
serragem de <i>Eucalyptus</i> sp.	I	47	54	67	120	3,3
	II	150	286	399	403	62,7
	III	404	513	568	625	27,5
	IV	626	-	-	803	0,1
serragem de <i>Pinus</i> sp.	I	35	43	69	120	7,4
	II	145	289	403	410	59,3
	III	411	560	651	660	32,2
	IV	661	-	-	820	0,1
bagaço de cana-de-açúcar	I	36	45	63	119	6,1
	II	154	282	383	397	64,6
	III	398	496	588	620	24,6
	IV	621	-	-	820	0,2

- não detectado

O evento I representa uma perda de água livre contida nas amostras que variou entre 3% e 7%, tendo início em torno de $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a serragem de *Pinus* sp. e bagaço de cana-de-açúcar e em $47\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a serragem de *Eucalyptus* sp., o

término do evento ocorreu próximo de 120°C para todas as amostras. Esta perda de massa corresponde à evaporação de água contida nos materiais lignocelulósicos, devido a sua característica hidrofílica (LI et al., 2009).

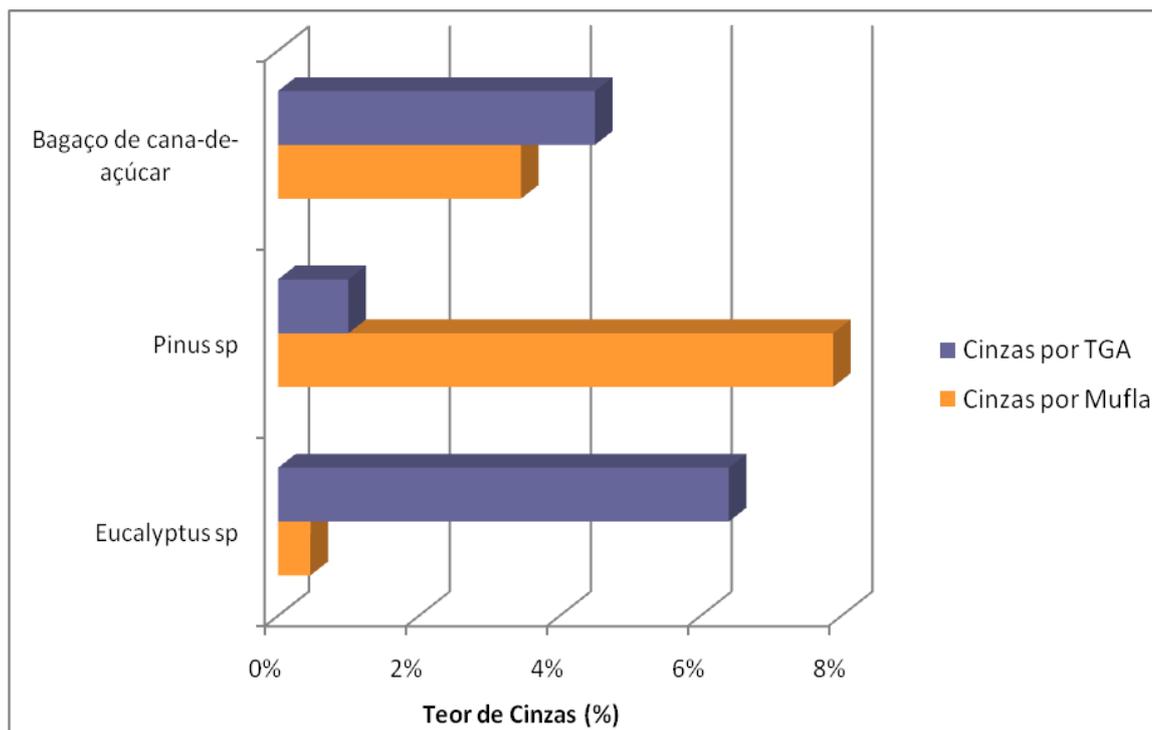
Os eventos II e III representam as temperaturas de degradação e despolimerização da hemicelulose, degradação da celulose e da lignina, envolvendo reações de despolimerização, desidratação e degradação das unidades glicosídicas (REN e SUN, 2010; LI et al., 2009, SEBIO-PUÑAL et al., 2012). Em análise aos dados obtidos com as curvas termogravimétricas dos resíduos pode-se observar que a maior perda de massa ocorreu durante os eventos II e III para todas as amostras ensaiadas, o que evidencia que a maior parte da massa dos resíduos lignocelulósicos é composta de holocelulose e lignina, como os materiais que os deram origem (SEBIO-PUÑAL et al., 2012; CARRIER et al., 2011). Para o bagaço de cana-de-açúcar a maior perda de massa foi observada entre as temperaturas de 154 e 620 °C, com 89% de sua massa inicial degradada, sendo que a partir desta última temperatura ocorre pequena variação da massa degradada, restando 4,5% de resíduo que não se degradou durante o aquecimento progressivo, constituindo-se as cinzas (evento IV). Para a serragem de *Pinus* sp. a maior perda de massa foi observada entre as temperaturas de 145 e 660 °C, com aproximadamente 90% de massa degradada, sendo que de 660 até 820 °C houve ínfima perda de massa e restou 1,0% da massa inicial, referente às cinzas na amostra (evento IV). Já para a serragem de *Eucalyptus* sp. a maior perda de massa ocorreu entre 150 e 625 °C, correspondendo a 90% da massa inicial. De 626 até 803 °C somente mais 0,1% de massa foi degradada, finalizando o ensaio com 6,4% de resíduo (evento IV).

Como mencionado, o evento IV representa o teor de cinzas presente nas amostras e variam de acordo com a fonte botânica estudada (STAHL et al., 2004). Os resultados obtidos apontaram um teor de cinzas igual a 4,5; 1,0 e 6,4% para o bagaço de cana-de-açúcar, a serragem de *Pinus* sp. e a serragem de *Eucalyptus* sp., respectivamente. O teor de cinzas da serragem de *Eucalyptus* sp. obtido na análise termogravimétrica é superior aos valores encontrados em diversos trabalhos científicos, que costumam se reportar valores entre 0,5 e 1,0% (ALMEIDA, BRITO e PERRÉ, 2010). A serragem de *Pinus* sp. apresentou um conteúdo de cinzas, por termogravimetria, próximo ao valor encontrado na literatura (MORAIS, NASCIMENTO e MELO, 2005), enquanto o bagaço de cana-de-açúcar apresentou

um teor de cinzas de acordo com os resultados obtidos por CHRISOSTOMO (2011) e próximo do resultado aferido pelo teste na mufla (3,45%).

A Figura 21, a seguir, representa a comparação entre os percentuais de cinzas obtidos por análise imediata (mufla) e por análise termogravimétrica das amostras de resíduos lignocelulósicos.

Figura 21 - Gráfico comparativo dos teores de cinzas obtidos por TGA e por mufla.



Com base nos resultados, pode-se dizer que o resultado de cinzas aferido por TGA foi diferente dos teores obtidos pelos ensaios de mufla realizados neste estudo. Essas diferenças podem ser atribuídas à pequena massa utilizada na análise termogravimétrica e à grande heterogeneidade na composição química (variações de acordo com o vegetal, da espécie e condições de solo e cultivo, nos teores de: celulose, lignina, hemiceluloses, extrativos e minerais) característica dos materiais lignocelulósicos, especialmente à análise termogravimétrica, que neste estudo, empregou diminuta quantidade de amostra induzindo a um resultado de cinzas não representativo do material.

Na curva DTG de todas as amostras, destaca-se o maior pico registrado correspondente ao segundo estágio (evento II) da curva TG, no qual houve maior perda de massa. Observou-se o máximo de degradação em 370, 382 e 383 °C para

as amostras de bagaço de cana-de-açúcar, serragem de *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp., respectivamente, degradando aproximadamente 55, 49 e 52% das respectivas massas iniciais das amostras. Nessa etapa há saída de moléculas voláteis (CO, H₂ e CO₂) e com pequenas massas moleculares, como as constituintes dos extrativos (ácidos graxos, óleos, resinas), além da degradação das hemiceluloses, predominantemente a temperaturas inferiores a 400 °C, o que causa acentuada perda de massa da amostra (SEBIO-PUÑAL et al., 2012; CARRIER et al., 2011; MARABEZI, 2009).

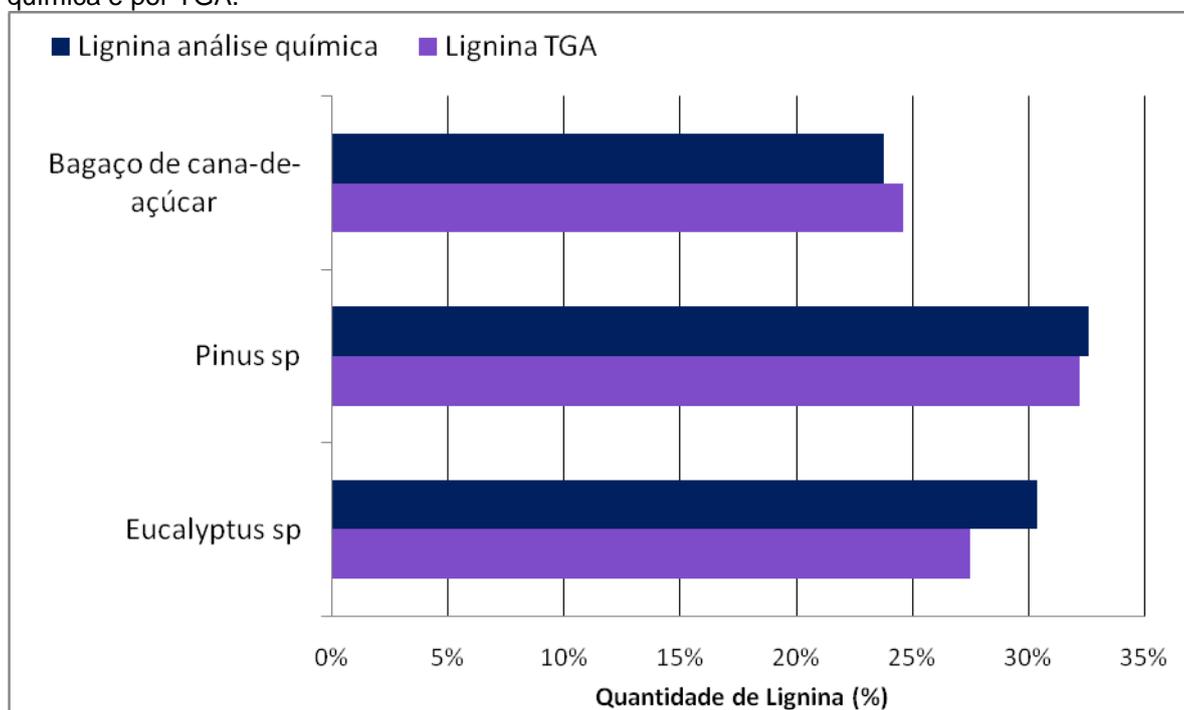
O início da degradação térmica da holocelulose (hemicelulose e celulose), além das outras moléculas de baixa massa molecular como os extrativos (SEBIO-PUÑAL et al., 2012; STAHL et al., 2004) são evidenciadas pela presença de um ombro próximo a 323, 315 e 308 °C para o bagaço de cana-de-açúcar (Figura 19), serragem de *Eucalyptus* sp. (Figura 17) e *Pinus* sp. (Figura 18), respectivamente, como reportado por Sebio-Puñal et al. (2012). O término do evento II se dá com a quebra da fase amorfa da celulose, menos estável termicamente que a fase cristalina (REN e SUN, 2010). As diferenças nas temperaturas aferidas são devidas à diversidade de ligações da hemicelulose nos diferentes materiais lignocelulósicos (SEBIO-PUÑAL et al., 2012).

Em 460, 430 e 440 °C para o bagaço de cana-de-açúcar, serragem de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., respectivamente, nota-se a ocorrência de pico largo que indica o registro de degradação da lignina, que pela sua estrutura macromolecular aromática complexa, ramificada e com muitas ligações entrecruzadas, conferem a ela maior estabilidade (CARRIER et al., 2011; JARA, 1989). A lignina apresenta uma degradação térmica em uma faixa larga de temperatura, pois sua estrutura fragmentada e decomposta não degrada formando um único evento, mas sim uma região (SEBIO-PUÑAL et al., 2012; MARABEZI, 2009). Na região do evento III, além da lignina, ocorre a degradação da fase cristalina da celulose, mais estável termicamente que sua fração amorfa (SEBIO-PUÑAL et al., 2012).

A variação da temperatura de máxima degradação dos resíduos analisados deve-se às concentrações de lignina, hemicelulose e α -celulose nas matrizes vegetais, que costumam variar de acordo com a fonte vegetal, a região da planta analisada e o local de onde foi coletada (NOWAKOWSKI et al., 2010; VELDEN et al., 2010).

Uma vez que a lignina está relacionada com o teor de carbono fixo do material e a sua estrutura macromolecular complexa, repleta de anéis aromáticos, é o principal contribuinte para o poder calorífico de um material (JARA, 1989), correlacionou-se os percentuais de massa degradada neste evento - 27,5%, 32,2% e 24,6% para o *Eucalyptus* sp., *Pinus* sp. e bagaço de cana-de-açúcar, respectivamente – aos percentuais aferidos com os resultados da lignina total obtidos via análise química tradicional (Tabela 6). Os resultados são apresentados na Figura 22.

Figura 22 - Gráfico comparativo dos valores percentuais de lignina obtidos por análise química e por TGA.



Observou-se uma boa correlação entre os resultados obtidos pelas diferentes técnicas, sendo possível estimar o teor de lignina contida em um material lignocelulósico a partir da análise termogravimétrica, o que se constitui uma vantagem dada à facilidade de análise.

Na região do evento III das curvas TG de todas as amostras, notou-se um evento discreto, em 506, 513 e 560 °C, com percentual de massa de aproximadamente 13, 12 e 16% para o bagaço de cana-de-açúcar e as serragens de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., respectivamente, conforme pode ser observado nas imagens ampliadas desse evento apresentadas nas Figuras 23, 24 e 25. Para se

obter os percentuais de massas citados descontou-se o teor de cinzas (resíduo) determinado na curva TG, pois esse não participa da combustão.

As temperaturas anteriormente citadas relacionam-se com a degradação da fração mais estável termicamente da lignina e da fase cristalina da celulose (α -celulose), que constituem a fração do carbono fixo presente em cada material (STAHL et al., 2004), dados que foram correlacionados com os mesmos teores obtidos a partir da análise imediata.

Figura 23 - Curva TG ampliada na região do evento III referente ao teor de carbono fixo da amostra de serragem de *Eucalyptus* sp. integral

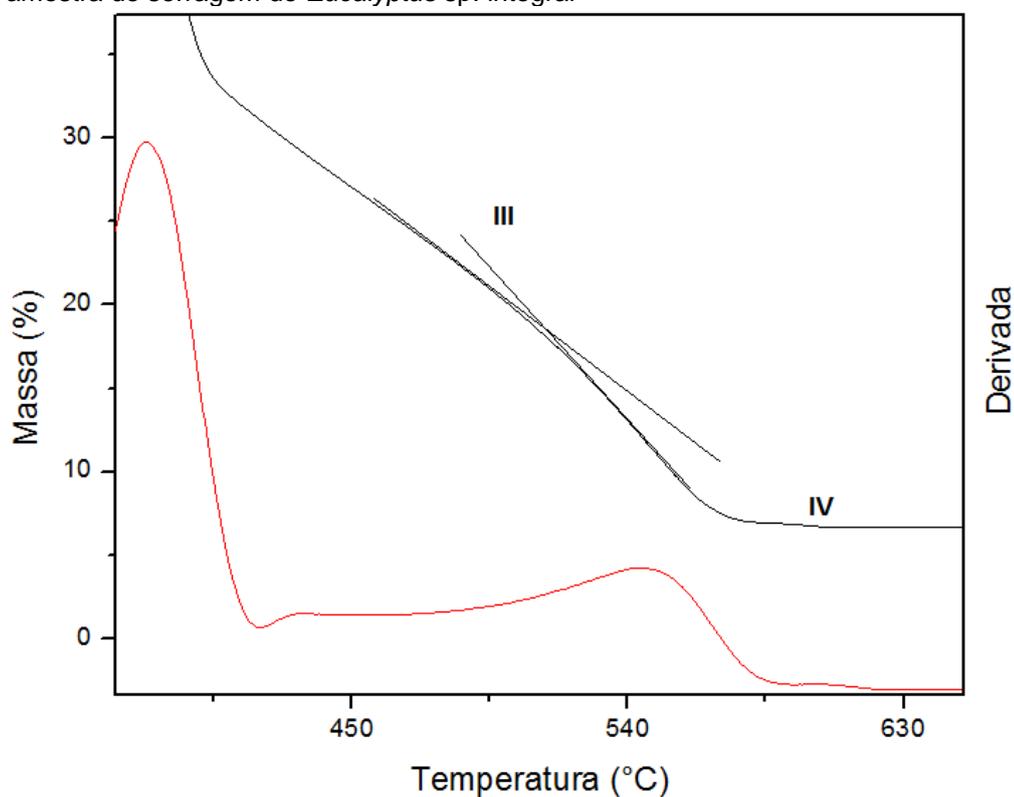


Figura 24 - Curva TG ampliada na região do evento III referente ao teor de carbono fixo da amostra de serragem de *Pinus* sp. integral

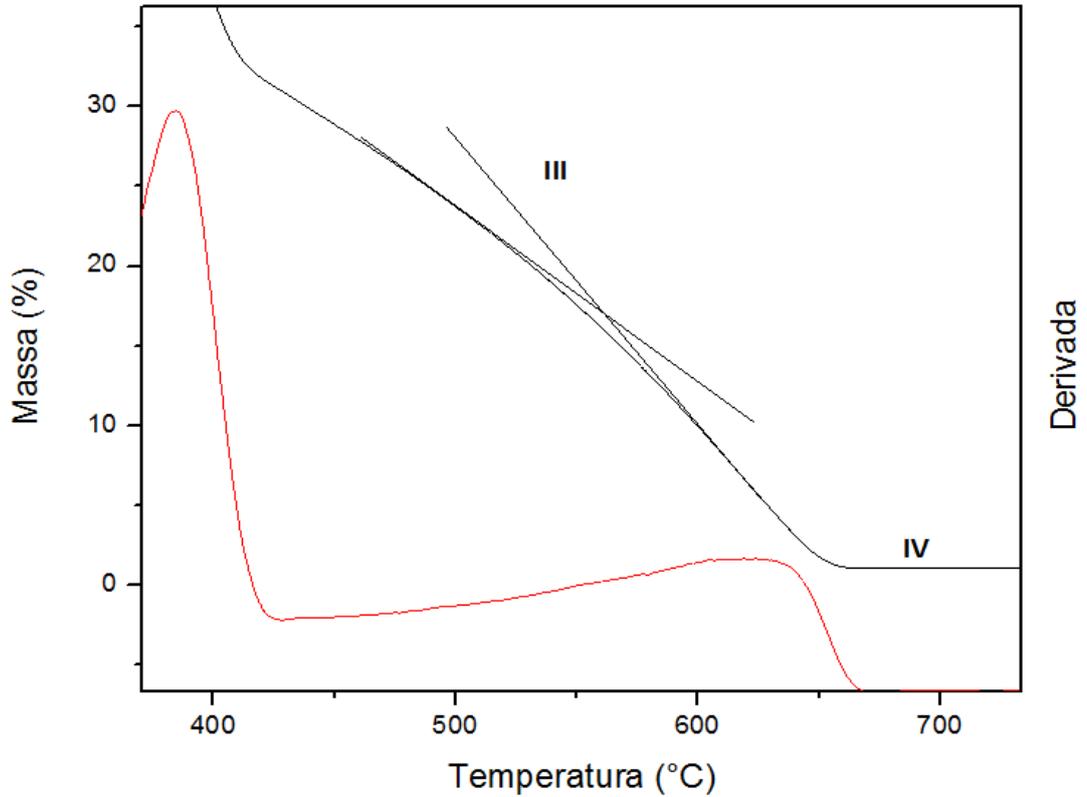
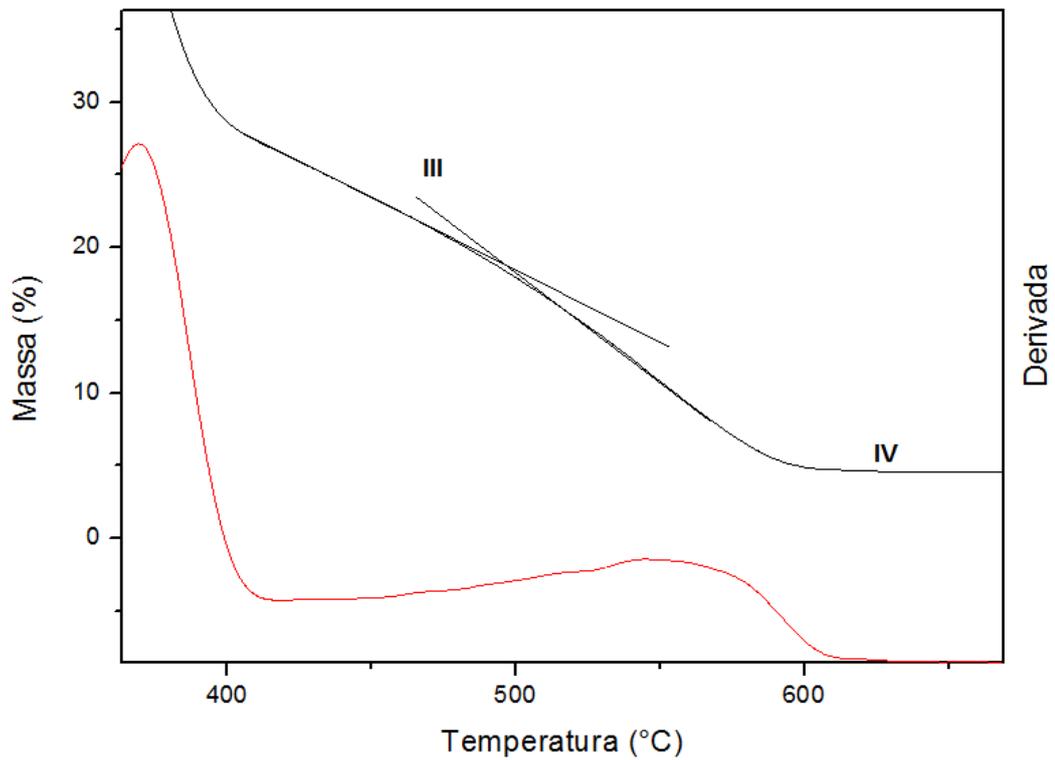
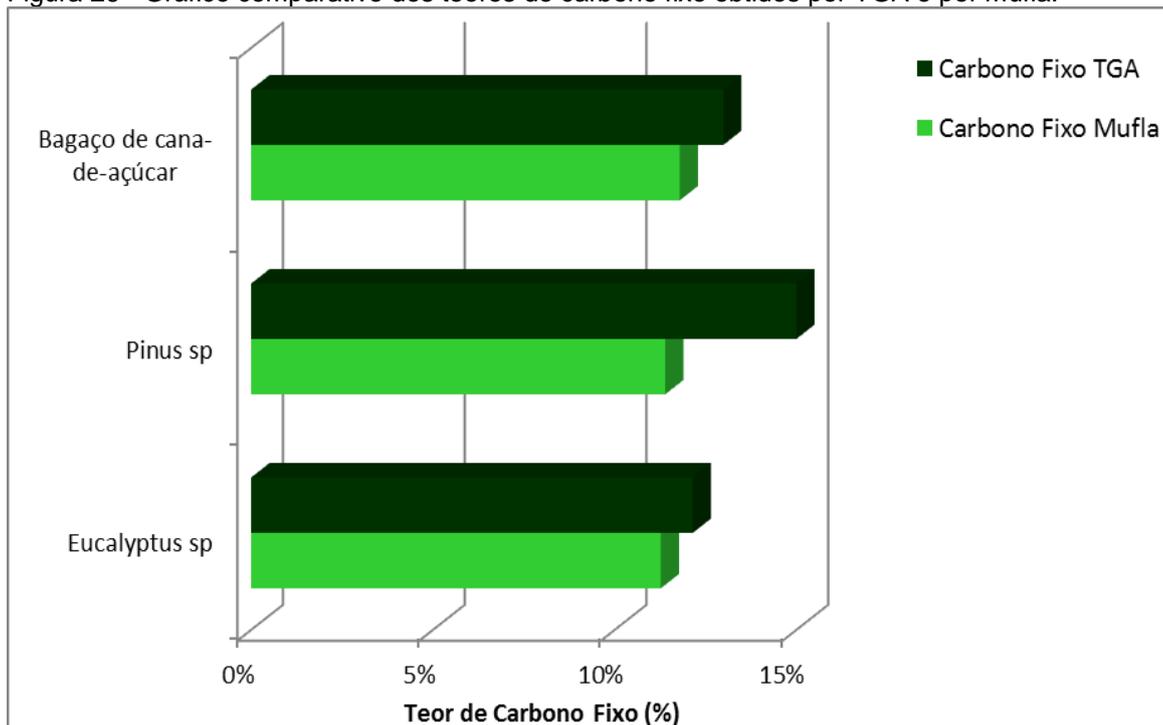


Figura 25 - Curva TG ampliada na região do evento III referente ao teor de carbono fixo da amostra de bagaço de cana-de-açúcar integral



A Figura 26 apresenta a correlação percentual entre os teores de carbono fixo obtidos via análise imediata convencional (teste na mufla) e os teores encontrados por análise termogravimétrica, na qual se verifica uma boa relação entre os valores determinados para o carbono fixo das amostras de bagaço de cana-de-açúcar e serragem de *Eucalyptus* sp. empregando-se os dois métodos analíticos.

Figura 26 - Gráfico comparativo dos teores de carbono fixo obtidos por TGA e por mufla.



A diferença apresentada na comparação entre os teores de carbono fixo determinados pelos dois métodos para a serragem de *Pinus* sp. refletiu a diferença observada entre os teores de cinzas encontrados nessas duas vias analíticas. Conforme mencionado anteriormente, as cinzas não participam da combustão, não apresentam conteúdo calorífico e interferem no teor de carbono fixo, reduzindo-o. No teste da mufla, a serragem de *Pinus* sp. apresentou 7,88% de resíduo inorgânico, enquanto na análise termogravimétrica apenas 1,00%. Por se tratar de uma massa reduzida de amostragem na prática de termogravimetria, a amostra empregada não foi representativa do conteúdo total do material.

A serragem de *Eucalyptus* sp. apresentou teor de carbono fixo por TGA pouco superior ao valor obtido pelo método da mufla, sendo que seu percentual de cinzas determinado por TGA e mufla diferiram muito, 6,40% e 0,46%, respectivamente. Por esse fato, observou-se que a maior presença de impurezas na amostra utilizada em

TGA não alterou significativamente seu percentual de carbono fixo, diferentemente do resultado observado para a serragem de *Pinus* sp., podendo indicar que o conteúdo de componentes químicos do seu carbono fixo é mais elevado em relação à serragem do *Pinus* sp. e do bagaço de cana-de-açúcar, devido às características da composição química de cada fonte vegetal.

O teor de carbono fixo obtido para o bagaço de cana-de-açúcar nos dois métodos analíticos empregados revelaram uma proximidade, 13% a partir de TGA e aproximadamente 11% pelo teste na mufla, sendo que o teor de cinzas determinado na curva TG foi muito próximo do resultado encontrado pela análise imediata, 4,50% e 3,45%, respectivamente, o que pode ter contribuído com a semelhança dos valores de carbono fixo desse material entre as duas vias analíticas comparadas.

As curvas TG e DTG referentes às amostras sem extrativos de serragem de *Eucalyptus* sp., serragem de *Pinus* sp. e de bagaço de cana-de-açúcar estão apresentadas nas Figuras 27, 28 e 29, respectivamente. Em seguida, na Tabela 11 são apresentados os valores de temperatura inicial de degradação (T_i), temperatura final de degradação (T_f), temperatura *onset* (T_{onset}), temperatura *endset* (T_{endset}) e a porcentagem de perda de massa em cada evento. Os eventos da curva TG estão identificados como as marcações I, II, III e IV.

Figura 27 - Curva TG e DTG da serragem de *Eucalyptus* sp. sem extrativos, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

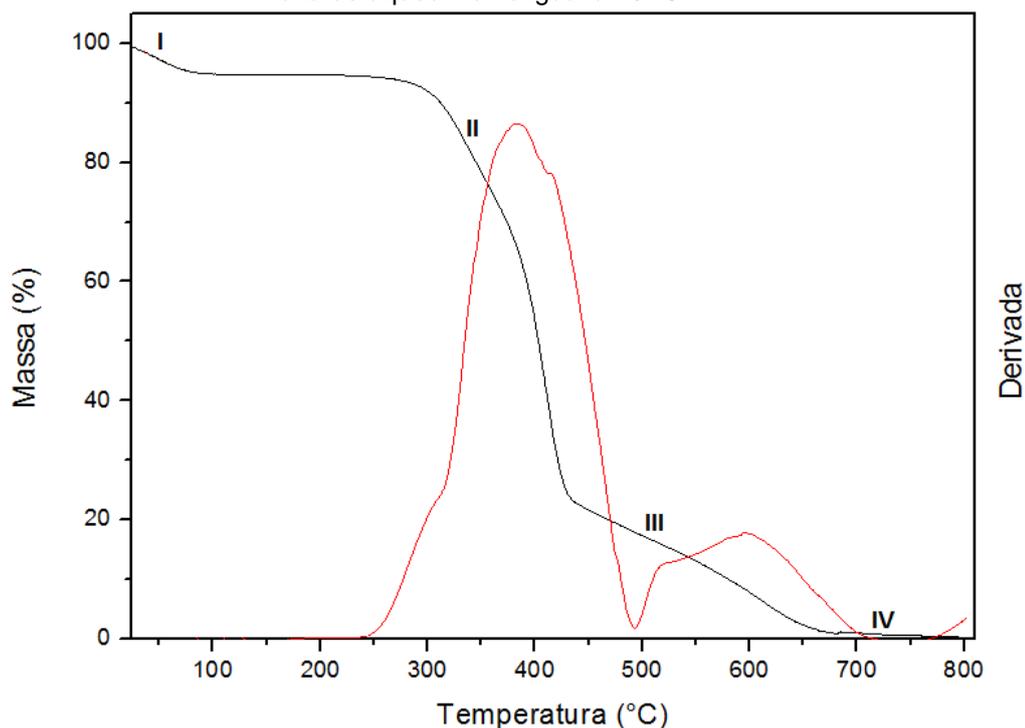


Figura 28 - Curva TG e DTG da serragem de *Pinus* sp. sem extrativos, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

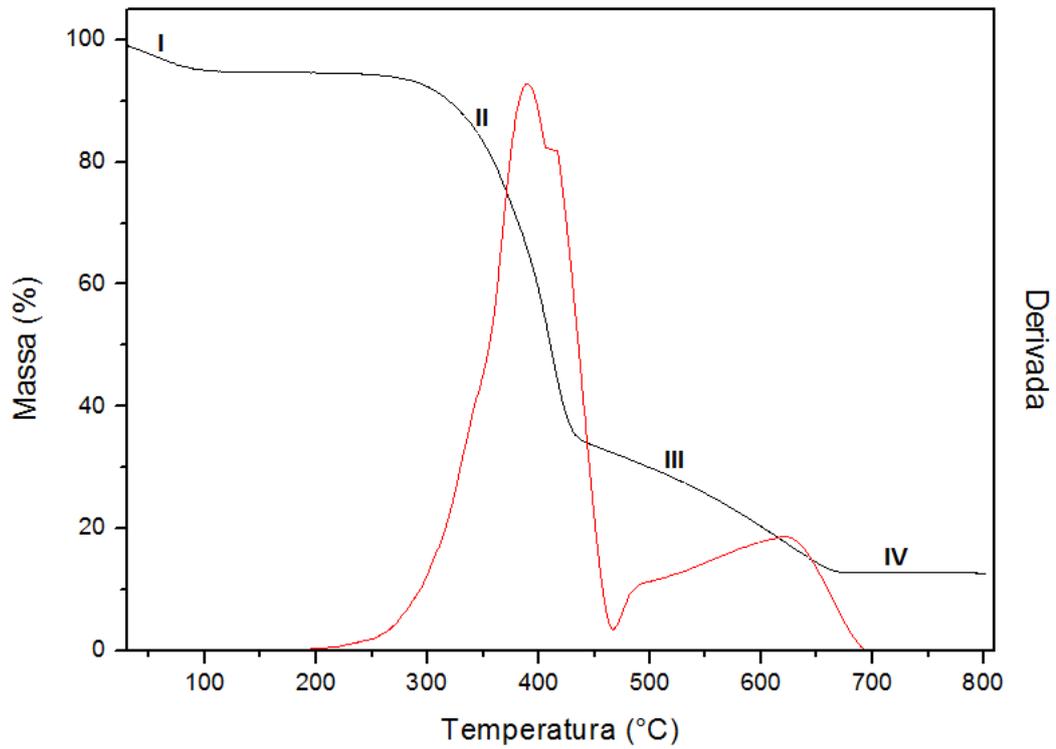


Figura 29 - Curva TG e DTG do bagaço de cana-de-açúcar sem extrativos, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

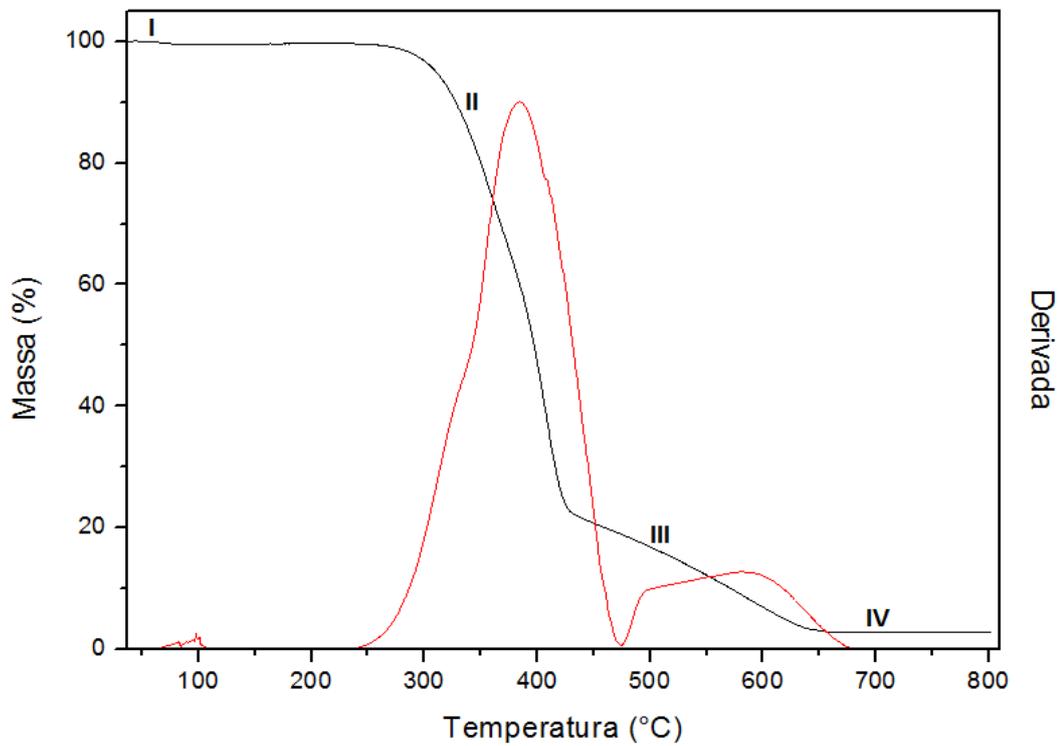


Tabela 11 - Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura onset (T_{onset}), temperatura endset (T_{endset}) e a porcentagem de perda de massa de cada evento (I, II, III e IV) para as amostras de material sem extrativos.

Curva	Evento	T_i (°C)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	T_f (°C)	Perda de massa por evento (%)
Serragem de <i>Eucalyptus</i> sp.	I	28	45	80	101	5,2
	II	190	283	431	435	71,5
	III	437	574	653	681	22,5
	IV	682	-	-	802	0,6
Serragem de <i>Pinus</i> sp.	I	30	49	81	105	5,1
	II	184	293	430	436	60,2
	III	438	562	660	670	21,8
	IV	671	-	-	802	0,2
Bagaço de cana-de-açúcar	I	37	56	83	103	0,5
	II	185	306	424	429	76,9
	III	433	539	639	655	19,6
	IV	656	-	-	802	0,1

- não detectado

Assim como mencionado para as amostras integrais dos materiais, nas curvas TG das amostras sem extrativos também o evento II destaca-se como o de maior degradação de massa para todos, decorreu entre a faixa de 185 °C a 430 °C, sendo que o bagaço de cana-de-açúcar apresentou o maior percentual de degradação nesse evento, com aproximadamente 77% da massa inicial degradada, seguido pelo *Eucalyptus* sp. que perdeu quase 72% de massa e o *Pinus* sp. teve menor degradação no evento II, cerca de 60% da massa inicial. Ao avaliar o comportamento observado no evento II entre os resíduos, é importante levar em consideração que o bagaço de cana-de-açúcar obteve o maior teor de hemiceluloses, cerca de 28%, enquanto o *Eucalyptus* sp. e o *Pinus* sp. obtiveram ambos 21%; como as hemiceluloses conhecidamente apresentam menor estabilidade térmica, sofrem degradação em uma faixa de temperatura inferior a da fase cristalina da celulose e da lignina, contribuindo com o maior percentual da massa decomposta no evento II (SEBIO-PUÑAL et al., 2012). O fato da amostra de *Pinus* sp. ter apresentado o menor percentual de massa degradada pode ser influência do grande conteúdo de cinzas, material inorgânico residual, que ficou próximo de 13% da massa inicial analisada e, por não entrar em combustão, influenciou a análise termogravimétrica uma vez que esse valor é bastante significativo em relação à massa de amostra empregada nesta técnica (miligramas).

O evento III decorreu entre 437 °C a 681 °C para a amostra de *Eucalyptus* sp., e teve um percentual de degradação igual a 22%; entre 438 °C e 670 °C para a amostra de *Pinus* sp., que teve uma degradação próxima de 22%, similarmente ao *Eucalyptus* sp. e entre 433 °C e 655 °C para o bagaço de cana-de-açúcar, intervalo no qual aproximadamente 20% de sua massa inicial foi degradada. Esse evento caracteriza-se pela degradação da lignina, que resiste a temperaturas mais elevadas (SEBIO-PUÑAL et al., 2012; CARRIER et al., 2011). A temperatura final de degradação do evento III observada para a amostra do bagaço de cana-de-açúcar, inferior às obtidas para o *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., assim como foi observado nas curvas TG das amostras integrais, pode evidenciar que a lignina do bagaço apresenta menor estabilidade térmica em relação aos outros resíduos testados.

O evento IV compreende a fração mássica dos elementos inorgânicos participantes da composição química dos materiais analisados (STAHL et al., 2004). O *Eucalyptus* sp. apresentou reduzido percentual de cinzas, somente 0,2%, ficando muito próximo do resultado da análise imediata (Tabela 4) e distante do teor obtido pela curva TG de sua amostra integral (Tabela 10). O *Pinus* sp. obteve o maior percentual, cerca de 13% e o bagaço de cana-de-açúcar quase 3% de cinzas. Os teores de cinzas obtidos por TGA para as amostras sem extrativos de *Pinus* sp e bagaço de cana-de-açúcar diferiram dos resultados encontrados nas curvas TG dessas amostras integrais e se aproximaram dos valores determinados pelo teste na mufla, reforçando a não representatividade desse percentual em relação ao material em sua totalidade.

Em análise às curvas DTG das amostras, verificou-se que os pequenos eventos observados em 320, 305 e 317 °C nas amostras integrais de bagaço de cana-de-açúcar, *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp., respectivamente, deslocaram-se nas curvas TG de suas amostras sem extrativos, aparecendo sutilmente em 326, 337 e 305 °C, respectivamente.

Os picos identificados a 385, 390 e 380 °C para o bagaço de cana-de-açúcar, *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp., respectivamente, representam a máxima degradação da hemicelulose e celulose, que também sofreram um deslocamento em relação às amostras integrais, 370 °C para o bagaço de cana-de-açúcar e 383 °C para as serragens de *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp. Um pico largo que forma uma região e, possivelmente, refere-se à degradação da lignina aparece entre os intervalos de 493 – 593 °C, 517 – 597 °C e 488 – 620 °C para o bagaço de cana-de-açúcar e as

serragens de *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp., respectivamente, e iniciaram em temperaturas abaixo da apresentada para as amostras integrais: 549, 623 e 545 °C, respectivamente.

Claramente, houve deslocamentos de temperaturas referentes ao máximo de degradação de todos os eventos detalhados em relação aos eventos das amostras integrais, o que indica que a ausência de extrativos interferiu no comportamento térmico durante a degradação dos compostos presentes no vegetal. A presença dos extrativos promove os eventos a temperaturas distintas pela grande interação que suas moléculas possuem com a hemicelulose e celulose, estando intimamente misturadas (SEBIO-PUÑAL et al., 2012).

As curvas TG e DTG referentes às amostras de holocelulose extraída da serragem de *Eucalyptus* sp., serragem de *Pinus* sp. e do bagaço de cana-de-açúcar estão apresentadas nas Figuras 30, 31 e 32, respectivamente. Em seguida, na Tabela 12 são apresentados os valores de temperatura inicial de degradação (T_i), temperatura final de degradação (T_f), temperatura *onset* (T_{onset}), temperatura *endset* (T_{endset}) e a porcentagem de perda de massa em cada evento. Os eventos da curva TG estão identificados como as marcações I, II, III e IV.

Figura 30 - Curva TG e DTG da holocelulose extraída da serragem de *Eucalyptus* sp, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a 10 °C.min⁻¹.

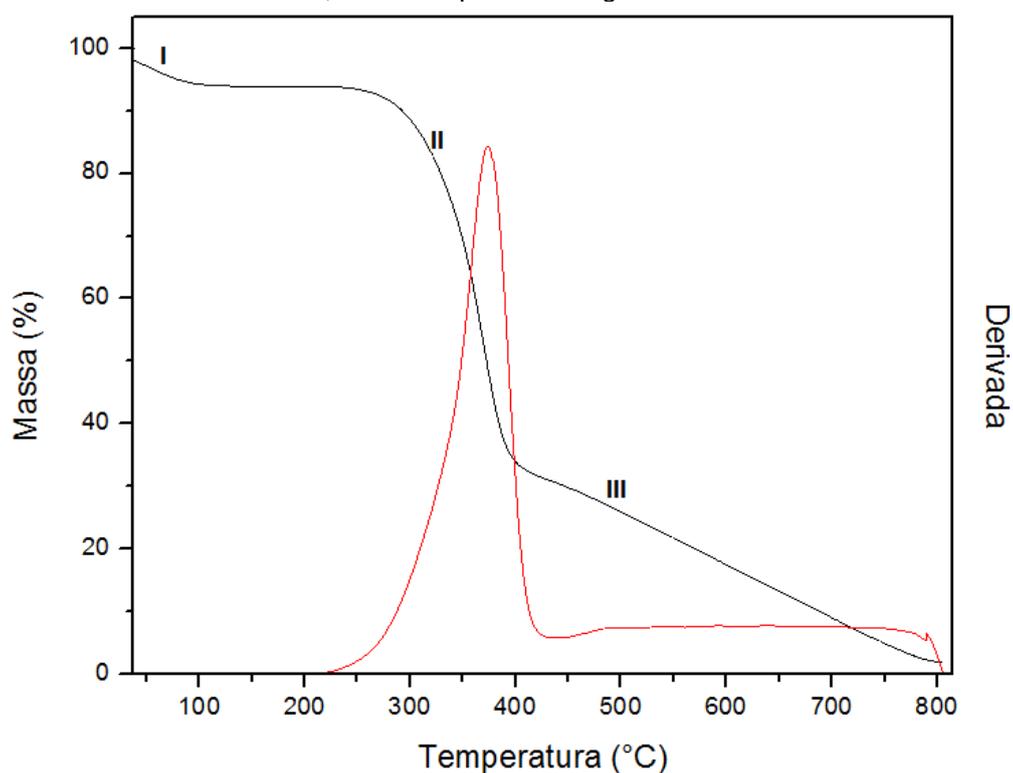


Figura 31 - Curva TG e DTG da holocelulose extraída da serragem de *Pinus* sp, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

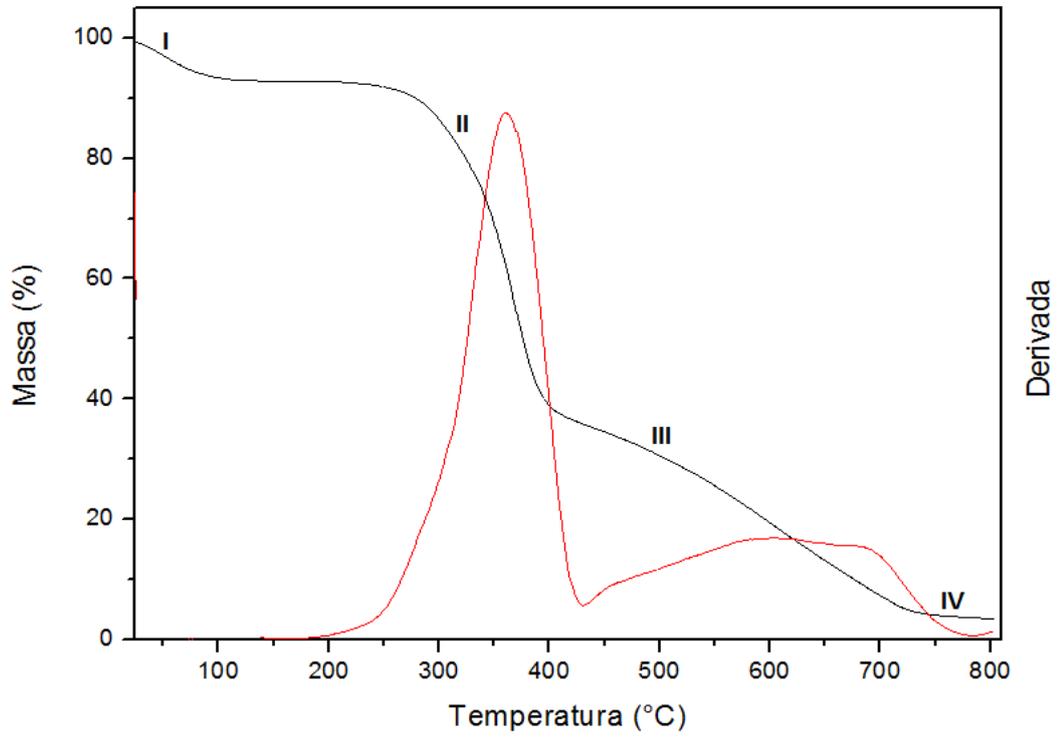


Figura 32 - Curva TG e DTG da holocelulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

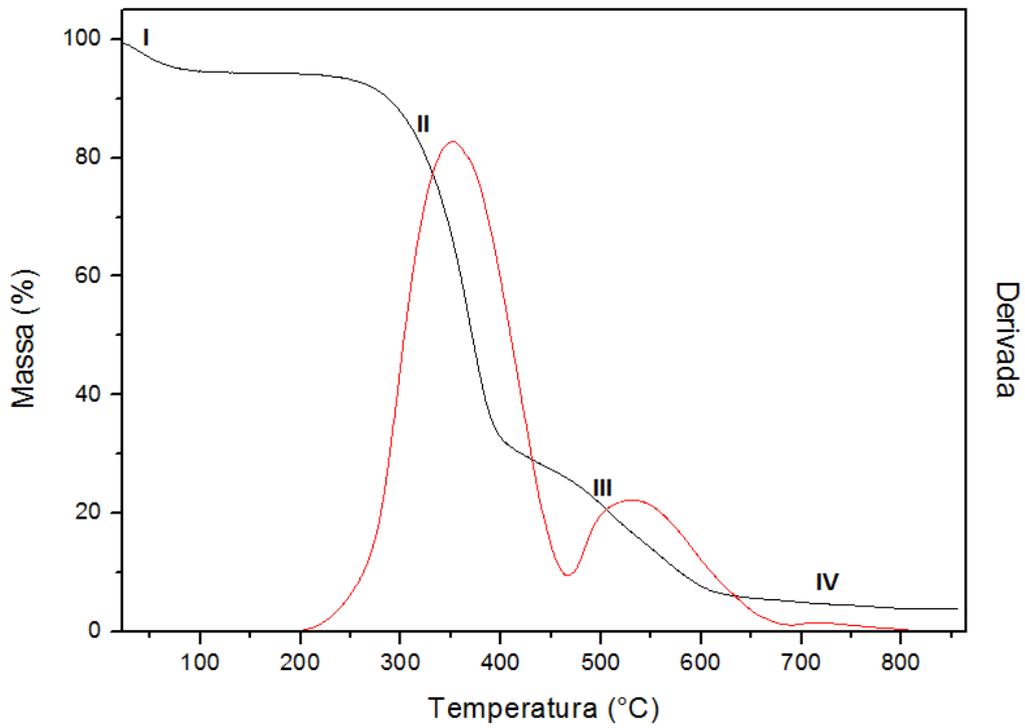


Tabela 12- Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura onset (T_{onset}), temperatura endset (T_{endset}) e a porcentagem de perda de massa de cada evento (I, II, III e IV) para as amostras de holocelulose extraída dos materiais.

Curva	Evento	T_i (°C)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	T_f (°C)	Perda de massa por evento (%)
Serragem de <i>Eucalyptus</i> sp.	I	37	55	91	123	6,0
	II	180	301	388	400	61,1
	III	402	584	785	788	31,56
	IV	789	-	-	804	0,5
Serragem de <i>Pinus</i> sp.	I	24	54	73	110	6,9
	II	187	310	389	395	53,1
	III	397	534	720	748	35,9
	IV	749	-	-	803	0,6
Bagaço de cana-de-açúcar	I	21	26	75	121	5,6
	II	170	280	387	395	60,6
	III	396	469	605	611	29,9
	IV	612	-	-	856	2,9

- não detectado

Buscou-se relacionar e comparar as faixas de temperaturas dos eventos e as taxas de perda de massa obtidas nas curvas TG das amostras de holocelulose com as curvas TG das amostras integrais.

Observou-se que o evento II, caracterizado pela degradação da hemicelulose, apresentou um deslocamento que elevou sua temperatura inicial para todas as amostras em torno de 180 °C, enquanto na curva TG das amostras integrais iniciou-se em 150 °C, a temperatura final manteve-se próxima a 400 °C.

O evento III caracteriza-se pela degradação da α -celulose devido a sua maior estabilidade térmica e apresentou início e perdas de massa semelhantes para as amostras integrais e de holocelulose, cerca de 400 °C para todas com: 27% e 31%, 32% e 36%, 24% e 30% de degradação de massa para *Eucalyptus* sp., *Pinus* sp. e bagaço de cana-de-açúcar, respectivamente. Contudo, suas temperaturas finais diferiram, para *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., encerrando em 788 °C e 748 °C, respectivamente, superiores às obtidas para sua amostras integrais, 625 e 660 °C, respectivamente, essa diferença pode ser devido às amostras de holocelulose extraída não sofrerem interferência de outros componentes químicos, presentes na amostra integral.

O término do evento III, para a holocelulose do bagaço de cana-de-açúcar, em 611 °C está próximo do observado para a sua amostra integral, 620 °C, e pode

indicar que seu conteúdo de α -celulose decompõem-se completamente nessa faixa de temperatura, inferior em relação às amostras de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp.

O pico principal nas curvas DTG das amostras de holocelulose apresentaram redução em suas temperaturas de máxima degradação, havendo o maior pico de degradação em 367 °C, 360 °C e 353 °C para o *Eucalyptus* sp., *Pinus* sp. e bagaço de cana-de-açúcar, respectivamente. A redução de temperatura observada para o pico principal da curva DTG pode estar relacionada à extração da lignina do material, que por sua maior estabilidade térmica e pelo fato de encontrar-se associada quimicamente com a hemicelulose e celulose acaba por elevar a temperatura de máxima degradação no evento II (SEBIO-PUÑAL et al., 2012).

Observou-se um segundo pico na curva DTG, referente ao evento III, em elevada temperatura: a 486 °C mantendo uma região larga de degradação até 755 °C para o *Eucalyptus* sp., a 458 °C mantendo uma região larga até 687 °C para o *Pinus* sp. e a 523 °C um pico destaca-se para o bagaço de cana-de-açúcar. Provavelmente, esse pico decorre da presença de lignina remanescente do processo de extração, uma vez que é difícil retirá-la completamente do material e, conforme foi observado nos espectros FTIR realizados, as amostras de holocelulose apresentam lignina residual em sua composição.

As curvas TG e DTG referentes às amostras de α -celulose extraídas da serragem de *Eucalyptus* sp., serragem de *Pinus* sp. e do bagaço de cana-de-açúcar estão apresentadas nas Figuras 33, 34 e 35, respectivamente. Em seguida, na Tabela 13 são apresentados os valores de temperatura inicial de degradação (T_i), temperatura final de degradação (T_f), temperatura *onset* (T_{onset}), temperatura *endset* (T_{endset}) e a porcentagem de perda de massa em cada evento. Os eventos da curva TG estão identificados como as marcações I, II, III e IV.

Figura 33 - Curva TG e DTG da α -celulose extraída da serragem de *Eucalyptus* sp, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

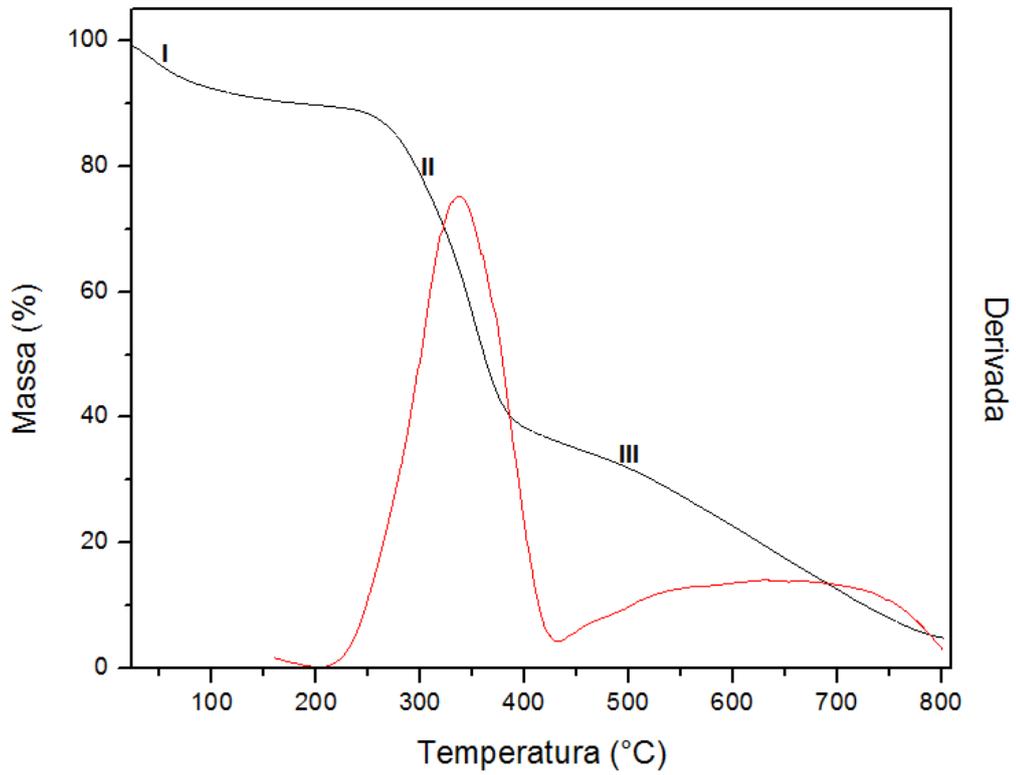


Figura 34 - Curva TG e DTG da α -celulose extraída da serragem de *Pinus* sp, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

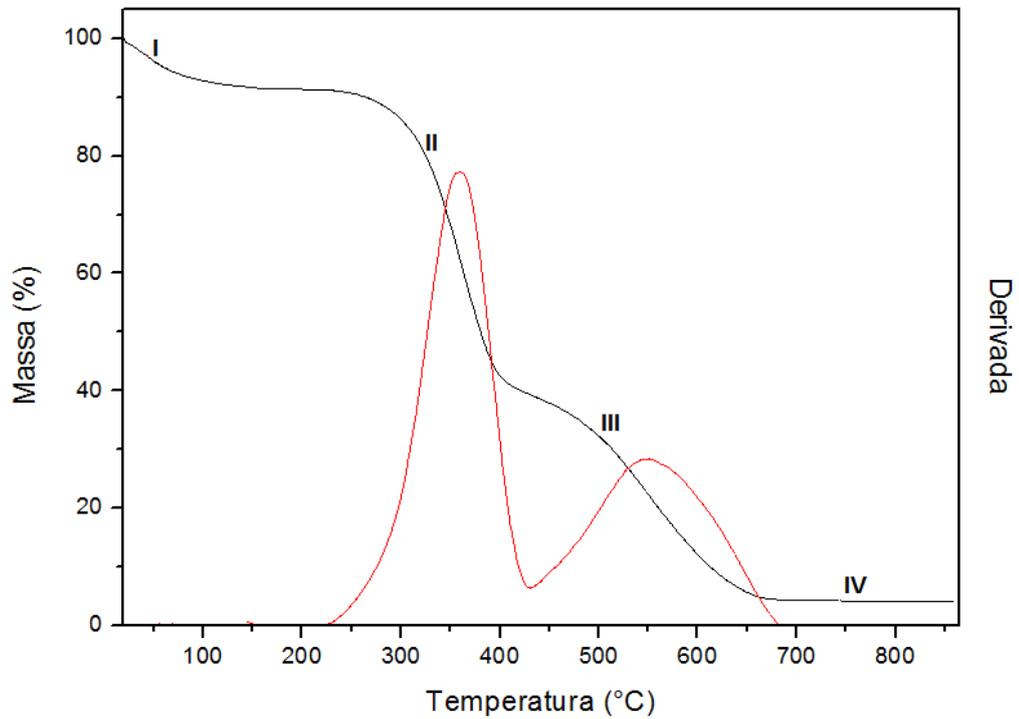


Figura 35 - Curva TG e DTG da α -celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

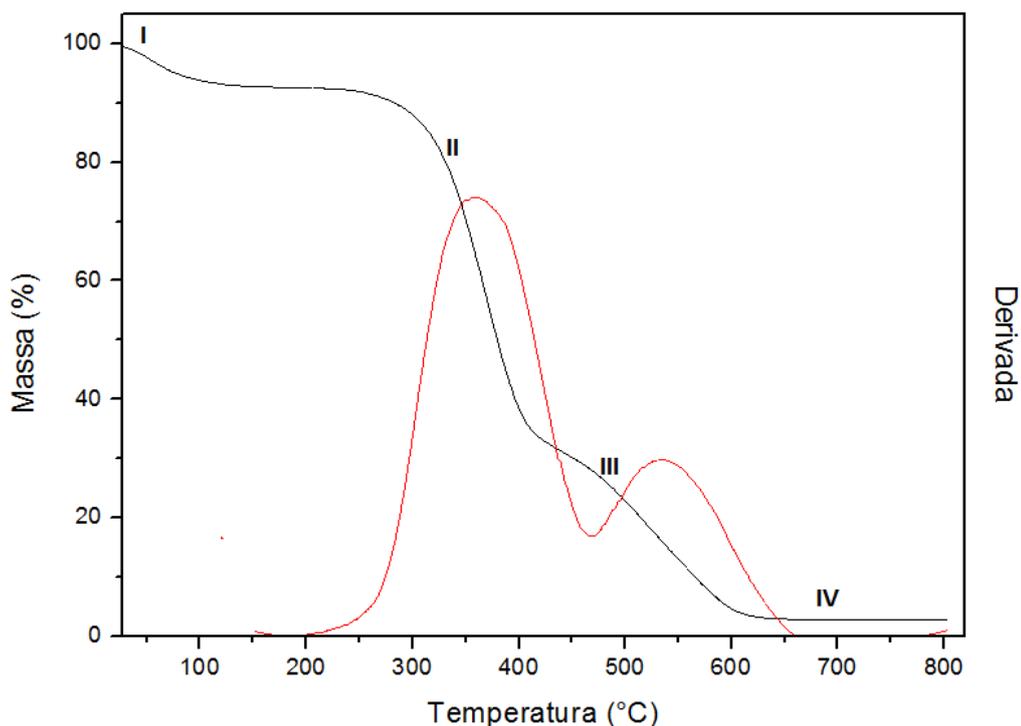


Tabela 13 - Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura onset (T_{onset}), temperatura endset (T_{endset}) e a porcentagem de perda de massa de cada evento (I, II, III e IV) para as amostras de α -celulose extraída dos materiais.

Curva	Evento	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{endset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de massa por evento (%)
Serragem de <i>Eucalyptus</i> sp.	I	23	48	102	168	9,7
	II	212	281	377	388	50,5
	III	389	524	688	757	32,4
	IV	758	-	-	802	2,5
Serragem de <i>Pinus</i> sp.	I	20	52	90	166	8,5
	II	218	297	393	400	48,9
	III	401	495	635	661	37,7
	IV	663	-	-	858	0,9
Bagaço de cana-de-açúcar	I	40	46	109	154	7,7
	II	217	268	387	411	57,5
	III	412	483	598	606	30,6
	IV	650	-	-	804	1,2

- não detectado

As análises termogravimétricas das amostras de α -celulose extraída dos materiais mostrou que os percentuais de perda de massa apresentados no evento II foram, para todas as amostras, semelhantes. Para o *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. cerca de 50% de massa foram degradadas e 57% para o bagaço de cana-de-

açúcar; o intervalo no qual o evento II decorre foi próximo para todas as amostras, com início em 210 °C, aproximadamente, e término em torno de 400 °C. Esse evento marca a despolimerização da celulose com degradação de suas microfibrilas que, pela sua estabilidade térmica, conclui-se no evento III.

O evento III, conforme observado nas curvas TG, teve início para todas as amostras em torno de 400 °C e uma perda de massa aproximada de 30%. Contudo, seu término diferiu entre todos os materiais: a 757 °C, 661 °C e 606 °C para o *Eucalyptus* sp., *Pinus* sp. e bagaço de cana-de-açúcar, respectivamente. A temperatura final registrada para a serragem de *Eucalyptus* sp. pode indicar que sua fração de lignina/ α -celulose apresenta um comportamento de degradação mais estável termicamente em relação aos outros materiais analisados.

Ainda sobre o evento III, pode-se afirmar que existe um conteúdo, não determinado, de lignina remanescente da extração, presente nas amostras, haja vista que a α -celulose foi extraída da holocelulose, por isso, também é possível justificar o percentual de perda de massa, em torno de 30%, decorrido nesse evento à elevada temperatura.

A curva TG da α -celulose de *Eucalyptus* sp., diferentemente dos outros materiais, chegou a 757°C com sua degradação não estabilizada, por isso não apresentou um patamar ao fim do evento III, logo, não teve seu evento IV, relativo aos compostos residuais, bem definido; esse comportamento evidencia a influência da lignina presente sobre o perfil termogravimétrico da amostra.

As curvas DTG mostraram picos de máxima degradação em 338 °C, 358 °C e 356 °C para o *Eucalyptus* sp., *Pinus* sp. e bagaço de cana-de-açúcar, respectivamente. Há presença de outro pico, referente à degradação da lignina presente nas amostras, nas curvas DTG: do *Eucalyptus* sp. a 486 °C que se estende até 755 °C (pode indicar um maior conteúdo de lignina remanescente em relação aos outros materiais); do *Pinus* sp a 458 °C que se prolonga até 687 °C e para o bagaço de cana-de-açúcar a 523 °C.

As curvas TG e DTG referentes às amostras de lignina extraídas da serragem de *Eucalyptus* sp., serragem de *Pinus* sp. e do bagaço de cana-de-açúcar estão apresentadas nas Figuras 36, 37 e 38, respectivamente. Em seguida, na Tabela 14 são apresentados os valores de temperatura inicial de degradação (T_i), temperatura final de degradação (T_f), temperatura *onset* (T_{onset}), temperatura *endset* (T_{endset}) e a

porcentagem de perda de massa em cada evento. Os eventos da curva TG estão identificados como as marcações I, II, III e IV.

Figura 36 - Curva TG e DTG da lignina extraída da serragem de *Eucalyptus* sp, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

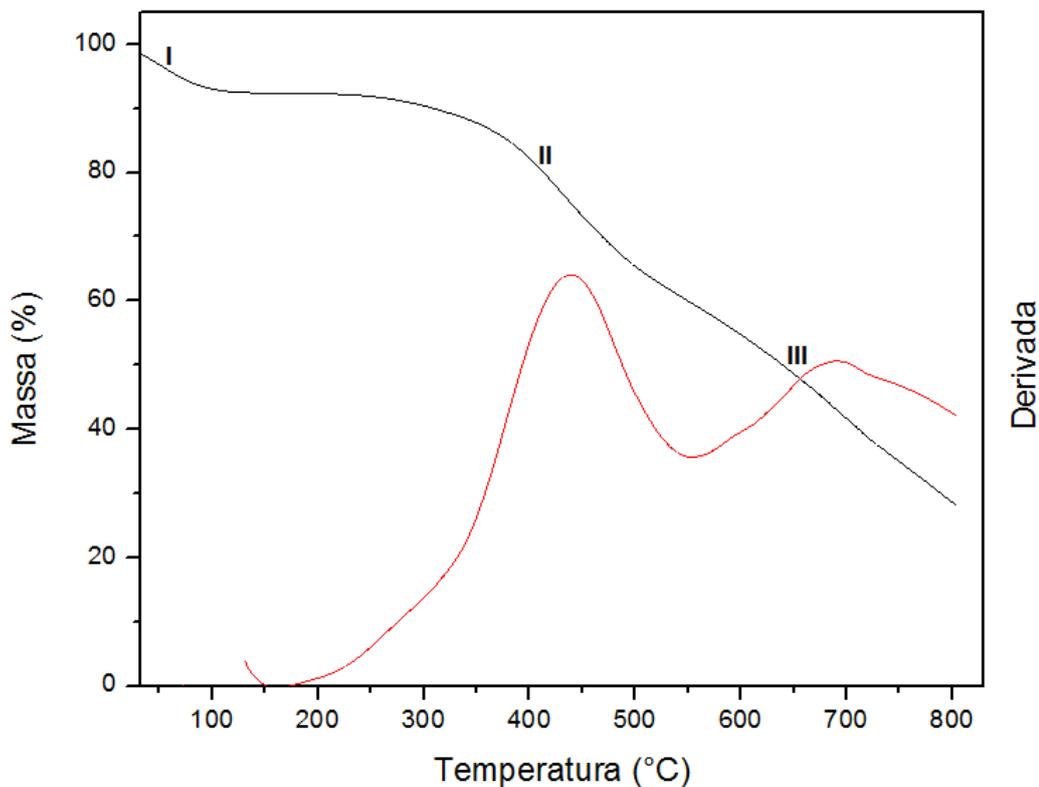


Figura 37 - Curva TG e DTG da lignina extraída da serragem de *Pinus* sp, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

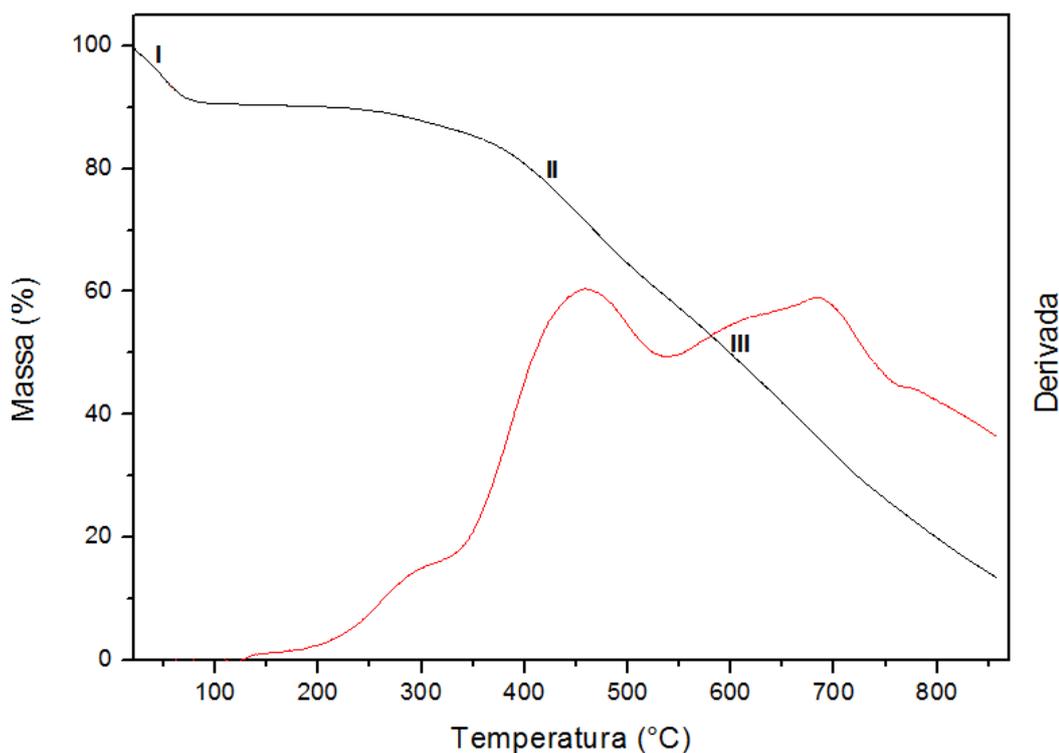


Figura 38 - Curva TG e DTG da lignina extraída do Bagaço de cana-de-açúcar, em ar sintético, taxa de aquecimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

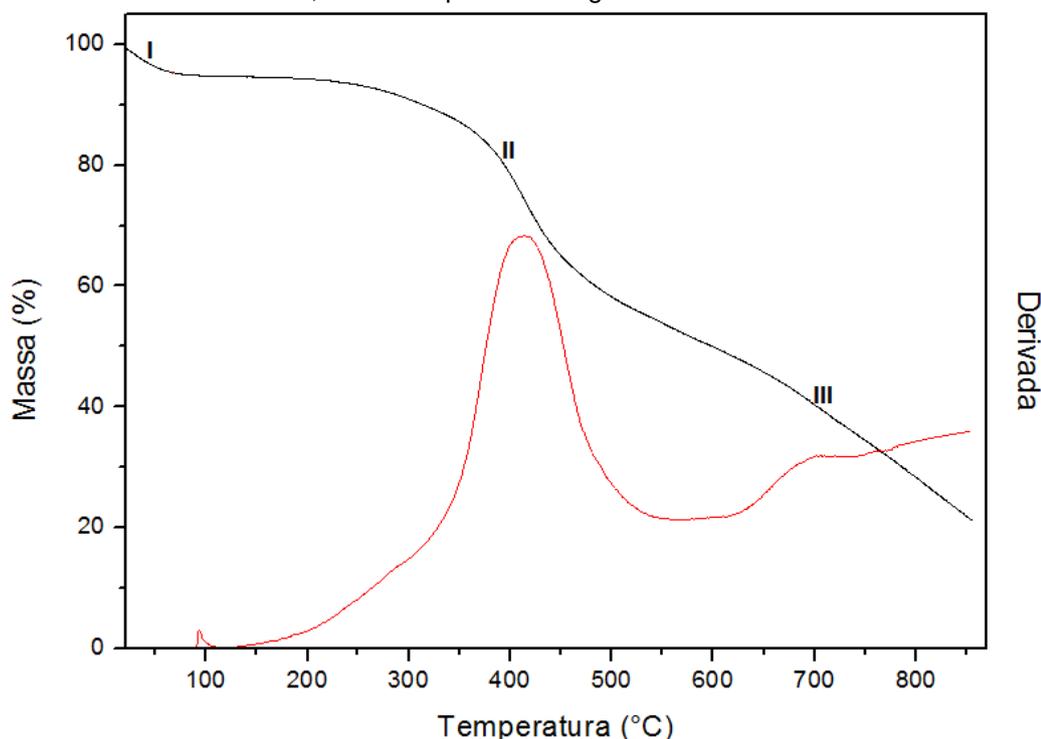


Tabela 14 - Valores de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), temperatura onset (T_{onset}), temperatura endset (T_{endset}) e a porcentagem de perda de massa de cada evento (I, II, III e IV) para as amostras de lignina extraída dos materiais.

Curva	Evento	T_i (°C)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	T_f (°C)	Perda de massa por evento (%)
Serragem de <i>Eucalyptus</i> sp.	I	35	58	97	127	7,5
	II	220	326	490	510	28,3
	III	511	-	-	803	35,8
	IV	-	-	-	-	-
Serragem de <i>Pinus</i> sp.	I	22	53	75	120	9,5
	II	210	342	518	537	31,5
	III	538	-	-	858	45,6
	IV	-	-	-	-	-
Bagaço de cana-de-açúcar	I	22	45	63	112	5,3
	II	150	336	460	484	34,7
	III	485	-	-	855	38,7
	IV	-	-	-	-	-

- não detectado

As curvas TG apresentadas para as amostras de lignina dos materiais comprovam seu comportamento de degradação termogravimétrica definido em uma larga faixa de temperatura e não em um único evento, conforme mencionado anteriormente.

Observou-se entre as curvas TG que a amostra de lignina extraída do *Eucalyptus* sp. apresentou o menor percentual de massa degradada durante todo o ensaio, cerca de 71%, ou seja, ao fim da análise restavam 28% de lignina não degradada.

Deve-se esclarecer que, particularmente para a amostra de *Eucalyptus* sp., apresenta-se uma temperatura final da análise inferior às amostras dos outros materiais devido a melhor definição de suas curvas TG e DTG e que a análise apresentada neste trabalho obteve perfil termogravimétrico semelhante ao ensaio realizado até 855°C, sendo que não houve percentual de degradação significativamente maior do que o observado na Figura 37.

A lignina do *Pinus* sp. e do bagaço de cana-de-açúcar apresentou percentual de massa decomposta igual a 86% e 78%, respectivamente, sendo que 13% e 21% da massa de suas amostras terminaram a análise sem degradarem.

Em análise aos resultados obtidos pelas curvas TG das amostras de lignina, é possível dizer que a serragem de *Eucalyptus* sp. apresenta maior vantagem para aplicação como biocombustível sólido, pois sua lignina decompõem-se lentamente, sendo mais estável termicamente, o que auxilia na manutenção da temperatura no ambiente de queima, proporcionando uma contribuição energética sustentada durante o processo de combustão.

5.1.9. Análise elementar dos materiais

Os resultados obtidos através da análise elementar dos resíduos encontram-se apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Análise elementar dos resíduos lignocelulósicos.

	%	%	%	%	%
	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Enxofre	Oxigênio*
Serragem de <i>Eucalyptus</i> sp.	46,80	6,59	-	-	46,61
Serragem de <i>Pinus</i> sp.	42,80	6,17	-	-	51,03
Bagaço de Cana-de-açúcar	43,86	6,50	-	-	49,64

*Obtido por diferença.

Os percentuais obtidos na análise elementar da amostra de bagaço de cana-de-açúcar apresentam-se próximos dos resultados encontrados por Rein (2007), que registrou 47% de carbono; 5,92% de hidrogênio e 45,81% de oxigênio. Os resultados obtidos para a serragem de *Eucalyptus* sp. mostram-se próximos aos percentuais encontrados por Couto et al. (2012) que obtiveram, para a serragem de eucalipto, 45,5% de carbono; 6,2% de hidrogênio e 48,1% de oxigênio. Os valores da análise elementar da serragem de *Pinus* sp. apresentaram diferenças em relação aos percentuais que Protásio et al. (2011) que reportaram para a maravalha de pinus, valores de 49% de carbono; 6,65% de hidrogênio e 43,76% de oxigênio. Nesse caso, o percentual de carbono apresentado, neste trabalho, para o *Pinus* sp. está abaixo e o percentual de oxigênio está acima do relatado por Protásio et al. (2011). Essa disparidade pode ser decorrente da presença de elevado conteúdo de cinzas, conforme verificado pela análise imediata desse material, que por sua grande contribuição no percentual em massa da amostra interferiu negativamente sobre o conteúdo de carbono, reduzindo-o, e, conseqüentemente, elevou o percentual de oxigênio, uma vez que esse elemento é determinado por diferença subtraindo-se da totalidade os percentuais de carbono e hidrogênio presentes no material.

A ausência de nitrogênio e enxofre observada na análise elementar dos materiais pode ser atribuída as suas pequenas participações no percentual em massa dos materiais analisados e que não foram suficientes para atingir o limite de detecção do equipamento.

Segundo Demirbas (2004), existem correlações significativas entre os teores de carbono e hidrogênio com o PCS, isto é, há uma tendência de maiores valores de PCS estarem associados a percentuais elevados desses elementos. De acordo com Huang et al. (2009), elevados teores de oxigênio reduzem o poder calorífico, assim como o alto conteúdo de cinzas, a combinação entre elevados teores desses componentes contribuem negativamente para o PCS do biocombustível sólido, corroborando o desempenho calorífico inferior e os resultados da análise elementar obtidos para a serragem de *Pinus* sp.

6. CONCLUSÕES

- As análises realizadas para o bagaço de cana-de-açúcar e as serragens de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. possibilitaram conhecer as características físico-químicas desses materiais e compreender sua colaboração sobre o desempenho energético de um biocombustível sólido.

- Observou-se a grande influência que os componentes químicos majoritários exercem sobre o poder calorífico superior e a combustão dos resíduos lignocelulósicos, sendo o conteúdo de lignina, α -celulose e percentual de carbono, aliados a um reduzido teor de cinzas, os fatores principais da promoção de um melhor desempenho do biocombustível sólido em combustão, proporcionando uma queima prolongada com fornecimento energético sustentado ao longo do processo de conversão de energia.

- Foi possível determinar e aferir os perfis de degradação térmica dos materiais, empregando-se a técnica termogravimétrica, identificando-se as regiões de degradação de holocelulose, lignina e α -celulose.

- Verificou-se que as concentrações de lignina, hemicelulose e α -celulose nas matrizes vegetais alteram a temperatura de máxima degradação.

- É factível a correlação entre os percentuais de lignina e carbono fixo dos materiais determinados por análise termogravimétrica com os resultados encontrados via análise química convencional e análise imediata (mufla), respectivamente.

- Neste estudo, que empregou massa seca integral dos materiais, a análise termogravimétrica não foi representativa do teor de cinzas.

- A serragem de *Eucalyptus* sp. apresentou os melhores resultados nas análises, correspondendo às características requeridas a um biocombustível sólido de qualidade.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBINO, V. C. S.; MORI, F. A.; MENDES, L. M. Influência das características anatômicas e do teor de extrativos totais da Madeira de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden na qualidade da colagem. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 22, n. 4, p. 803-811, 2012.

ALMEIDA, G.; BRITO, J. O.; PERRÉ, P. Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: the potential of mass loss as a synthetic indicator. **Bioresource Technology**, England, v. 101, n. 24, p. 9778-9784, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 248:2003**: Agregados – Determinação da composição granulométrica. s.l., ABNT: 2003. 6p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7222:2011**: Concreto e argamassa – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndrico. s.l., ABNT: 2011.5p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112:1986**: Carvão vegetal – Análise imediata – Método de ensaio. s.l., ABNT: 1986.5p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6922:1981**: Carvão vegetal – Ensaios físicos determinação da massa específica (densidade à granel). s.l., ABNT: 1981.2p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS (ABRAF). **Anuário estatístico da ABRAF 2013 – Ano base 2012**. 2013. Disponível em <<http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABRAF12/ABRAF12-BR.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2013.

BALATINECZ, J. J. The potential of densification in biomass utilization. **Biomass Utilization**, London, v. 67, p. 181-190, 1983.

BALLONI, C. J. V. **Caracterização física e química da madeira de *Pinus elliotti***. 2009. 42 f. Monografia (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) – Campus Experimental de Itapeva, Universidade Estadual Paulista, Itapeva, 2009.

BALOGH, D. T. **Efeito de variáveis do processo na deslignificação organossolve de *Eucalyptus grandis***. 1993. 110 f. Tese (Doutorado em Físico-

Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.

BARNETO, A. G. et al. Effects of the composting and the heating rate on biomass gasification. **Energy & Fuels**, Washington, v. 23, p. 951-957, 2009.

BHATTACHARYA, S. C. Fuel for thought: the status of biomass energy in developing countries. **Renewable energy world**, London, v. 7, n. 6, p. 122-130, 2004.

BHATTACHARYA, S. C.; SETT, S.; SHRESTHA, R. M. State of the art for biomass densification. **Energy Sources**, New York, v. 11, n. 3, p. 161-182, 1989.

BOTARO, V. R. **Deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar: fracionamento de benzilação das ligninas obtidas**. 1996. 167 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

BRASIL. Lei nº 12.490, de 16 de setembro de 2011. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 19 set. 2011. Seção 1, p. 1.

BRIQUETES são alternativa para aproveitamento energético da madeira. **Revista da Madeira**, São Paulo, n. 124, 2010. Disponível em: <[http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=1479&subject=Bioenergia – Briquetes&title=Briquetes são alternativa para aproveitamento energético da madeira](http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=1479&subject=Bioenergia%20-%20Briquetes&title=Briquetes%20s%C3%A3o%20alternativa%20para%20aproveitamento%20energ%C3%A9tico%20da%20madeira)>. Acesso em: 14 out. 2012.

BRITO, J. O. Estudo preliminar de retificação térmica da madeira de eucalipto. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 7., 1993, Curitiba. **Anais...** Curitiba: SBS; SBEF, 1993. p. 774.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Aspectos técnicos da utilização da madeira e carvão vegetal como combustíveis. In: SEMINÁRIO DE ABASTECIMENTO ENERGÉTICO INDUSTRIAL COM RECURSOS FLORESTAIS, 2., 1982, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 1982. p. 101-137.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004.

CARRIER, M. et al. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 35, n. 1, p. 298-307, 2011.

CHRISOSTOMO, W. **Estudo da compactação de resíduos lignocelulósicos para utilização como combustível sólido**. 2011. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.

CORDEIRO, G. C.; FILHO, R. D. T.; FAIRBAIRN, E. M. R. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 82-86, 2009.

COSTA, T. M. S.; MARTINELLI, J. R.; MATOS, J. R. Análise térmica aplicada a estudos de coeficiência do bambu para processos de carbonização. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DOS MATERIAIS, 16., 2004, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: Dias de Sousa, 2004. p. 7.

COUTO, G. M. et al. Use of sawdust *Eucalyptus sp.* in the preparation of activated carbons. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 36, n. 1, p. 69-77, 2012.

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

DE SOUZA, M. R. Tecnologias para usos alternativos de resíduos florestais: experiência do Laboratório de Produtos Florestais – IBAMA na área de utilização de resíduos florestais e agrícolas. In: WORKSHOP SUL-AMERICANO SOBRE USOS ALTERNATIVOS DE RESÍDUOS DE ORIGEM FLORESTAL E URBANA, 1997, Curitiba, 1997. [S.l.: s.n.], 1997. p. 49-70.

EDENHOFER, O. et al. **IPCC special report on renewable energy sources and climate change mitigation**. Cambridge: Cambridge University Press, 2011. p. 214.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultra structure and reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1989. p. 66-105.

FERREIRA, F. C. **Deslignificação e benzilação de fibras de sisal**. 1997. 104 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

FILIPPETTO, D. **Briquetagem de resíduos vegetais: viabilidade técnico-econômica e potencial de mercado**. 2008. 74 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energeticos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

FRANCISCO, R. P. **Avaliação do comportamento de polpa CTMP frente ao branqueamento com peróxido de hidrogênio: utilização de dióxido de carbono no estado sub/supercrítico**. 2009. 262 f. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Campus São Carlos, 2009.

FREIRE, C. S. R. **Compostos orgânicos de baixo peso molecular de Eucalyptus globulus: comportamento durante o cozimento Kraft da madeira e branqueamento da pasta celulósica**. 2003. 177 f. Tese (Doutorado) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2003.

GRAUER, A.; KAWANO, M. Aproveitamento de resíduos para biomassa é rentável. **Revista da Madeira**, São Paulo, n. 110, 2008. Disponível em: <http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=1203&subject=Biomassa>. Acesso em: 15 out. 2012.

GROVER, P. D.; MISHRA, S. K. **Biomass briquetting: technology and practices**, Bangkok: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1996.

GUARIENTI, A. et al. Amostragem de madeiras de Eucalyptus saligna e E. globules para determinação de lignin Klason e extrativos totais. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 33., 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2000. p. 1-10.

GUEDES, C. L. B. et al. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

HE, W.; HU, H. Prediction of hot-water-soluble extractive, pentosan and cellulose content of various wood species using FT-NIR spectroscopy. **Bioresource Technology**, England, v. 140, p. 299-305, 2013.

HUANG, C. et al. Ultimate analysis and heating value prediction of straw by near infrared spectroscopy. **Waste Management**, New York, v. 29, n. 6, p. 1793-1797, 2009.

IOANNIDOU, O. et al. Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, United States of America, v. 13, p. 750-762, 2009.

IONASHIRO, M. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. Araraquara: Giz, 2004.

IRANMAHBOOB, J.; NADIM, F.; MONEMI, S. Optimizing acid-hydrolysis: a critical step for production of ethanol from mixed wood chips. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 22, p. 401-404, 2002.

JARA, E. R. P. **O poder calorífico de algumas madeiras que ocorrem no Brasil**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1989.

JENKINS, B.M. et al. Combustion properties of biomass. **Fuel processing technology**, Amsterdam, v. 54, p. 17-46, 1998.

JENKINS, B. M. Fuel Properties for Biomass Materials. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON APPLICATION AND MANAGEMENT OF ENERGY IN AGRICULTURE: THE ROLE OF BIOMASS FUELS, 1., 1990, Delhi. **Proceedings...** Ludhiana: Punjab Agricultural University, 1990. p. 21-23.

JIMÉNEZ, L.; GONZÁLEZ, F. Study of the physical and chemical properties of lignocellulosic residues with a view to the production of fuels. **Fuel**, London, v. 70, p. 947-950, 1991.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. (Ed.). **Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites – green chemistry and technology**. Berlin: Springer, 2011.

LAMERS, P. et al. Developments in international solid biofuel trade- An analysis of volumes, policies, and market factors. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, United States of America, v.16, n. 5, p. 3176-3199, 2012.

LEE, K.Y.; DELILLE, A.; BISMARCK, A. Greener surface treatments of natural fibres for the production of renewable composite materials. In: KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. (Ed.). **Cellulose Fibers: bio- and nano-polymer composites – green chemistry and technology**. Berlin: Springer, 2011. p. 155-178.

LENÇO, P. C. **Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar para geração de energia**. 2010. 181 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992.

LI, R. et al. Cellulose whiskers extracted from mulberry: a novel biomass production. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 76, p. 94-99, 2009.

MACHADO, C. C.; PORTUGAL, C. R. M. Comportamento geotécnico de misturas granulométricas de solo-grits. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v.36, n.3, p.519-526, 2012.

MALHERB, S.; CLOETE, T. E. Lignocellulose biodegradation: Fundamentals and applications. **Re/Views Environ Science & Bio/Technology**, Netherlands, v.1, p.105-114, 2002.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignin e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2009. 158 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, São Carlos, 2009.

MÉSZÁROS, E. et al. Thermogravimetry/mass spectrometry analysis of energy crops. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Netherlands, v. 88, n. 2, p. 477-482, 2007.

MORAIS, D. M. **Briquetes de resíduos ligno-celulósicos como potencial energético para a queima de blocos cerâmicos: aplicação em uma indústria de cerâmica vermelha que abastece o Distrito Federal**. 2007. 265 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de pinus oocarpa parte i – estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n. 3, p.461-470, 2005.

NOWAKOWSKI, D. J. et al. Lignin fast pyrolysis: results from an international collaboration. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 88, p. 53-72, 2010.

OBERNBERGER, I.; THEK, G. Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behavior. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 27, n. 6, p. 653-669, 2004.

OLIVEIRA, S. I. S. P. G. **Efeito do tratamento da biomassa arbustiva sobre as características da cinza**. 2008. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.

ONAYADE, O. A. et al. Lavender lactone and other volatile constituents of the oleoresin from seeds of *Garcinia kola heckle*. **Flavour and Fragrance Journal**, England, v. 13, n. 6, p. 409-412, 1998.

PANDEY, A. et al. Biotechnological potential of agro-industrial residues: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, England, v. 74, p. 69-80, 2000.

PINCELLI, A. L. P. S. M. **Características dos resíduos da colheita de madeira de eucalipto e pinus, submetidos ao tratamento térmico, com foco na aplicação energética**. 2011. 127 f. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

PROTÁSIO, T. P. et al. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 66, p. 113-122, 2011.

QUIRINO, W. F. et al. Poder calorífico da madeira e de materiais ligno-celulósicos. **Revista da Madeira**, São Paulo, n. 89, p. 100-106, 2005.

QUIRINO, W. F. **Utilização energética de resíduos vegetais**. Brasília: LPF/IBAMA, 2003. p. 14.

REIN, P. **Cane sugar engineering**. Berlim: Bartens, 2007.

REN, J. L.; SUN, R. C. **Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels**: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose. Oxford: Elsevier, 2010. p. 73-76.

RESENDE, F. L. P. **Comparação entre as técnicas de análise termogravimétrica e leito fluidizado para pirólise de biomassa**. 2003. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SANSÍGOLO, C. A. **Deslignificação em metanol-água de *Eucalyptus globulus*, Labill: características da lignina e da polpa**. 1994. 163 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.

SANTOS, J. R. S. **Estudo da biomassa torrada de resíduos florestais de eucalipto e bagaço de cana-de-açúcar para fins energéticos**. 2012. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

SEBIO-PUÑAL, T. et al. Thermogravimetric analysis of Wood, holocellulose, and lignin from Five Wood species. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Netherlands, v. 109, n. 3, p. 1163-1167, 2012.

SECRETARIA DE PRODUÇÃO E AGROENERGIA. Departamento da Cana-de-açúcar e Agroenergia. **Produção Brasileira de cana-de-açúcar, açúcar e etanol**. 2013. Brasil. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Agroenergia/estatisticas/producao/AGOSTO_2013/07_%20prod_cana_acucar_etanol.pdf>. Acesso em: 08 out. 2013.

SEVERO, E. T. D.; CALONEGO, F. W.; SANSÍGOLO, C. A. Composição química da madeira de *Eucalyptus citriodora* em função das direções estruturais. **Silva Lusitana**, Lisboa, v. 14, n. 1, p. 113-126, 2006.

SILVA, T. O. de. et al. Avaliação do subleito de rodovias vicinais de baixo volume de tráfego por meio de ensaios geotécnicos. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 35, n. 4, p. 825-833, 2011.

SILVA, T. O. de. et al. Sistemas de classificações geotécnicas de solos: Estudo de caso aplicado à rodovia não pavimentada VCS 346, Viçosa, MG. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 34, n. 2, p. 313-321, 2010.

STAHL, R. et al. **Definition of a standard biomass**. (Renewable fuels for advanced powertrains). 2004. Disponível em: <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&ved=0CEAQFjAC&url=http%3A%2F%2Fwww.renew-fuel.com%2Fdownload.php%3Fd1%3Ddel_sp2_wp1_2-1-1_05-01-10-fzk.pdf%26kat%3D13&ei=IE9nUrunLZPE9gS30IBQ&usg=AFQjCNEvQ02PVXo8YPIVbkn-ftbtrjweCA&sig2=jwqal14TChmc44gliurLJw&bvm=bv.55123115,d.eWU&cad=rja>. Acesso em: 15 out. 2013.

TABARÉS, J. L. M. et al. Feasibility study of energy use for densificated lignocellulosic material (briquettes). **Fuel**, London, v. 79, n.10, p.1229-1237, 2000.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **Standard Method T211 om-12**. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C. s.l. 2012. 5p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **Standard Method T222 om-11**. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. S.l., 2011. 5p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **Standard Method T207 cm-08**. Water Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C. s.l. 2008. 5p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **Standard Method T264 cm-07**. Preparation of wood for chemical analysis. s.l. 2007. 5p.

THOMAS, S. et al. Natural fibers: structure, properties and applications. In: KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. (Ed.). **Cellulose Fibers: bio- and nano-polymer composites – green chemistry and technology**. Berlin: Springer, 2011. p. 3-42.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MORI, F. A. Correlação canônica das características químicas e físicas da madeira de clones de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*. **Cerne**, Lavras, v. 9, n. 1, p. 66-80, 2003.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Cerne**, Lavras, v. 2, n. 1, p. 97-111, 1996.

VALE, A. T. **Caracterização da biomassa lenhosa de um cerrado sensu stricto da região de Brasília para o uso energético**. 2000. 111 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2000.

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

VASCONCELOS, G. C. et al. Energia lignocelulósica da biomassa: uma perspectiva sustentável. **Revista Brasileira de Agroecologia**, Porto Alegre, v. 2, n. 1, p. 1017-1020, 2007.

VELDEN, M. V. et al. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**, London, v. 35, n.1, p. 232-242, 2010.

XU, F. **Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose**. Oxford: Elsevier, 2010.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion & Management**, Oxford, v. 45, n. 5, p. 651-671, 2004.

ZEMKE, G. W. et al. Benzylcellulose from a cotton residue cellulose: characterization by thermal analyses and infrared spectroscopy. **International Journal of Polymeric Materials**, New York, v. 34, n. 3/4, p. 197-210, 1996.