

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

GABRIELA BERTONI BELINI

TERMOGRAVIMETRIA APLICADA PARA CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Sorocaba

2018

GABRIELA BERTONI BELINI

Termogravimetria aplicada para caracterização da biomassa

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração em Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis.

Orientação: Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji
Coorientador: Dr. Luciano Donizeti Varanda

Sorocaba

2018

Bertoni Belini, Gabriela

Termogravimetria aplicada para caracterização da biomassa / Gabriela Bertoni Belini. -- 2018.

68 f. : 30 cm.

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

Orientador: Fábio Minoru Yamaji

Banca examinadora: Alessandra Luzia da Róz, Walbert Chrisostomo
Bibliografia

1. Degradação térmica. 2. Biomassa. 3. Análise termogravimétrica. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

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

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

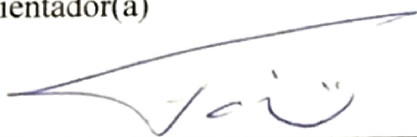
FOLHA DE APROVAÇÃO

GABRIELA BERTONI BELINI

“TERMOGRAVIMETRIA APLICADA PARA CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA”.

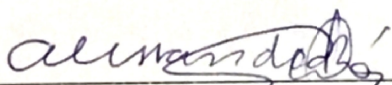
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 02 de março de 2018.

Orientador(a)



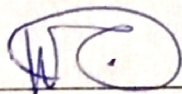
Prof. (a). Dr.(a) Fábio Minoru Yamaji
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. (a) Dr. (a) Alessandra Luzia da Róz
IFSP – Instituto Federal de São Paulo, campus Itapetininga.

Examinador(a)



Prof. Dr. Walbert Chrisostomo
Faculdade Pitágoras de Votorantim

Dedico este trabalho a minha mãe por todo amor e confiança, meu pai pela inspiração e minha irmã por todo suporte.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me conceder saúde e sabedoria para mais essa etapa;

À minha família por todo amor e suporte;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji, por todo conhecimento, confiança e paciência;

Ao meu coorientador, Dr. Luciano Donizeti Varanda, por toda ajuda e dicas;

Aos meus amigos e companheiros nestes dois anos de Mestrado, Ga, Aninha, Elias, Texugo, Lúcio, Tatuí, Isis, Erick, Isaí, Andrea, Letícia, João, Karina, Roberta e Thiago;

A todos os Professores e amigos do curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais;

À Universidade Federal de São Carlos, Câmpus Sorocaba, pela oportunidade;

À CAPES, pela bolsa de Mestrado concedida;

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

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.

Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

BELINI, G. B. **Termogravimetria aplicada para caracterização da biomassa**. 2018. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2018.

Temas relacionados às energias renováveis têm sido cada vez mais abordados e discutidos. Neste contexto, a biomassa surge como alternativa para a geração de energia renovável e disponível. Sua utilização, no lugar dos combustíveis fósseis, auxilia na redução do impacto ambiental e do efeito estufa. O objetivo do trabalho foi verificar a influência dos componentes da biomassa na sua degradação térmica utilizando a termogravimetria e comparar valores para análise imediata e por uma programação de aquecimento. Os materiais utilizados foram madeiras de pinus (*Pinus elliottii*) e eucalipto (*Eucalyptus Grandis* x *Eucalyptus Urophylla*) e bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). As matérias-primas foram analisadas em 4 diferentes tratamentos: *in natura*, material sem extrativos, holocelulose e lignina. As análises termogravimétricas foram feitas no equipamento TGA Perkin Elmer modelo Pyris 1 TGA. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio com um fluxo de 20 ml.min⁻¹. A razão de aquecimento foi de 20 °C.min⁻¹ partindo de 50 °C até 900 °C. Foram feitas análise imediata das biomassas, a composição química dos materiais e o poder calorífico superior (PCS) com e sem extrativos. Observou-se que a presença dos extrativos diminui a temperatura de início da degradação térmica, e são os primeiros a serem volatilizados, além de diminuir o PCS. A partir dos componentes separados da biomassa observou-se que as polioses e celulose, que compõe a holocelulose, iniciam sua degradação antes da lignina, que apresentou uma maior temperatura de degradação e uma maior estabilidade térmica.

Palavras-chave: composição química, degradação térmica, bioenergia.

ABSTRACT

BELINI, G. B. **Thermogravimetry applied for biomass characterization**. 2018. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2018.

Issues related to renewable energy have been increasingly addressed and discussed. In this context, biomass is an alternative for the generation of renewable and available energy. Its use, instead of fossil fuels, helps to reduce the environmental impact and the greenhouse effect. The aim of this study was to verify the influence of biomass components on their thermal degradation using thermogravimetry and to compare values for proximate analysis and for a heating schedule. The materials used were pine (*Pinus elliottii*) and eucalyptus (*Eucalyptus Grandis* x *Eucalyptus Urophylla*) woods and sugarcane bagasse (*Saccharum officinarum*). The raw materials were analyzed in 4 different treatments: in natura, material without extractives, holocellulose and lignin. The thermogravimetric analyzes were performed on the Perkin Elmer TGA device Pyris 1 TGA. The analyzes were carried out under a nitrogen atmosphere with a flow of 20 ml.min⁻¹. The heating rate was 20 ° C.min⁻¹ starting at 50 ° C to 900 ° C. Proximate analysis of the biomasses, the chemical composition of the materials and the high heating value (HHV) with and without extractives were calculated. It was observed that the presence of the extractives decreases the temperature of the beginning of the thermal degradation, and they are the first ones to be volatilized, besides diminishing the HHV. From the separated components of the biomass, it was observed that the polysaccharides and cellulose, which composes holocellulose, begin their degradation before lignin, which presented a higher degradation temperature and a higher thermal stability.

Keywords: chemical composition, thermal degradation, bioenergy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Composição dos materiais lignocelulósicos.....	27
Figura 2. Representação da estrutura de uma unidade de celobiose.	27
Figura 3. Representação de alguns componentes das polioses.....	28
Figura 4. Representação das a) estruturas precursoras da lignina, b) estrutura parcial da lignina em coníferas.....	29
Figura 5. Matriz elétrica brasileira em 2016.....	31
Figura 6. Áreas de árvores plantadas no Brasil por estado e por gênero em 2016.....	31
Figura 7. Curvas de a) TG e b) DTG em diferentes razões de aquecimento.....	42
Figura 8. a) Programa para análise imediata, b) Gráfico obtido para análise.....	42
Figura 9. Poder calorífico superior das biomassas <i>in natura</i> e sem extrativos.	48
Figura 10. TG e DTG pinus.....	49
Figura 11. TG e DTG eucalipto.....	49
Figura 12. TG e DTG bagaço de cana-de-açúcar.	50
Figura 13. Análise imediata por termogravimetria: a) Pinus, b) Eucalipto e c) Bagaço de cana-de-açúcar.....	52
Figura 14. TG pinus <i>in natura</i> e sem extrativos.....	53
Figura 15. TG eucalipto <i>in natura</i> e sem extrativos.....	54
Figura 16. TG bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> e sem extrativos	54
Figura 17. TG e DTG a) holocelulose e b) lignina do pinus.	56
Figura 18. TG e DTG a) holocelulose e b) lignina do eucalipto.	57
Figura 19. TG e DTG a) holocelulose e b) lignina do bagaço de cana-de-açúcar.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise imediata.	45
Tabela 2. Teor de extrativos.	46
Tabela 3. Composição química dos materiais.	46
Tabela 4. Temperaturas das análises termogravimétricas.	50
Tabela 5. Análise imediata por termogravimetria.	52

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	25
2.1 OBJETIVO GERAL.....	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	27
3.2 BIOMASSA PARA GERAÇÃO DE ENERGIA.....	30
3.3 ANÁLISES TÉRMICAS.....	32
4 MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1 MATERIAL	35
4.2 ANÁLISE IMEDIATA	35
4.2.1 Materiais voláteis.....	36
4.2.2 Teor de cinzas	36
4.2.3 Carbono fixo	37
4.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	37
4.3.1 Extrativos	37
4.3.2 Lignina Klason	39
4.3.3 Holocelulose	39
4.3.4 Alfa-celulose.....	40
4.3.5 Polioses	41
4.4 PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS).....	41
4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	41
4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 ANÁLISE IMEDIATA	45
5.3 PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS).....	47
5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	48
6 CONCLUSÃO.....	61
REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Segundo a Empresa de Pesquisa Energética (2017) há uma previsão de aumento de 20 % no consumo de energia elétrica nos próximos cinco anos no Brasil. Logo, as fontes de energia são essenciais para o desenvolvimento econômico do país. O Brasil conta com 43,5 % de sua matriz energética de fontes renováveis (MME, 2017), provenientes principalmente da hidrelétrica e biomassa, o que faz com que o país tenha um desenvolvimento energético sustentável (GOLDEMBERG; MOREIRA, 2005). No ano de 2016, a energia gerada a partir da biomassa representou 8,2 % da matriz elétrica brasileira (MME, 2017).

O bagaço de cana-de-açúcar é responsável por 77,5 % da energia elétrica gerada por biomassa (ANEEL, 2018) e sua participação na matriz brasileira representa uma segurança energética para o setor canavieiro do país (TROMBETA; CAIXETA FILHO, 2017). A biomassa de florestas plantadas também pode ser uma alternativa de matéria-prima para geração de energia e, mesmo sendo líder em produtividade florestal, o Brasil deve contar com políticas de incentivo para o aumento dessas áreas, que hoje ocupam 7,84 milhões de hectares (IBÁ, 2017). E assim, aumentar a utilização da biomassa como fonte de energia para uma maior participação na matriz energética nacional.

A utilização da biomassa como fonte de energia pode ser um auxílio na redução do impacto ambiental provocado pela queima dos combustíveis fósseis, pois contribui com o efeito estufa. Isso porque, mesmo liberando CO₂ durante sua queima, a biomassa proveniente de plantios, absorve a mesma quantidade do gás durante seu crescimento, não contribuindo com o efeito estufa (DEMIRBAS, 2004).

Para isso, devem ser considerados alguns fatores para a escolha da biomassa como: alto rendimento por hectare, baixo custo, menos contaminantes, facilidade de gestão e colheita, taxa de crescimento e as propriedades do material como umidade, poder calorífico, teores de materiais voláteis e carbono fixo, cinzas e metais alcalinos (MCKENDRY, 2002).

A liberação de calor e energia da biomassa pode ocorrer por meio da combustão direta ou conversão termoquímica em gases e líquidos. É importante conhecer a cinética da desvolatilização, uma vez que a pirólise sempre ocorre em ambos os processos (MÜLLER-HAGEDORN et al., 2003).

Cada biomassa tem proporções específicas dos seus componentes o que resulta em diferentes comportamentos durante sua pirólise (RAVEENDRAN et al., 1996). As hemiceluloses são os primeiros componentes a se degradarem, seguidas pela celulose e

lignina. A lignina que apresenta um maior intervalo de degradação e assim, uma maior estabilidade térmica (YANG et al., 2007).

A análise termogravimétrica da biomassa é uma ferramenta eficiente para o conhecimento de propriedades relacionadas à resistência térmica da madeira, aos rendimentos gravimétricos e caracterização como matéria-prima potencial para a produção de energia (SANTOS et al., 2012).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi a caracterização química das biomassas de pinus, eucalipto e bagaço de cana-de-açúcar, e a análise do comportamento térmico dessas biomassas *in natura*, sem extrativos e seus constituintes, holocelulose e lignina.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste estudo foram:

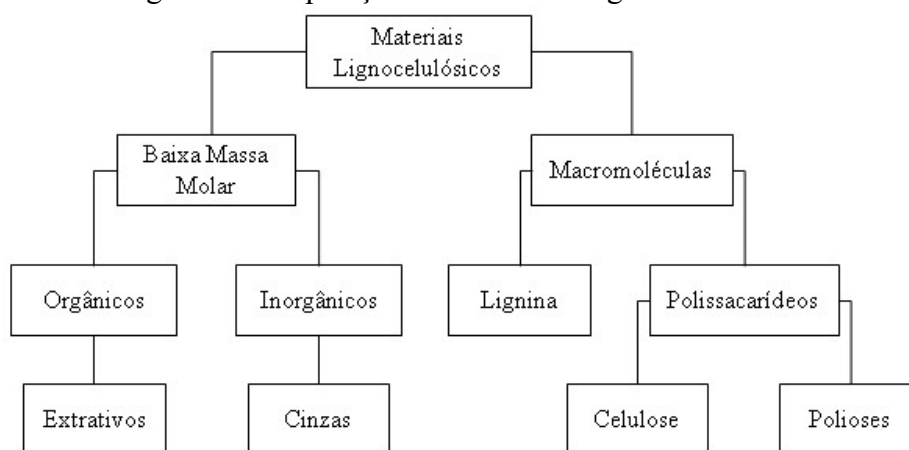
- Estudar os perfis das biomassas de pinus, eucalipto e bagaço de cana-de-açúcar, e seus constituintes, holocelulose e lignina, durante análise termogravimétrica;
- Comparar valores das análises imediatas da biomassa obtidas pelo método convencional (ASTM) com os obtidos pelas análises termogravimétricas;
- Verificar o potencial energético das biomassas estudadas para geração de energia.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Os materiais lignocelulósicos são assim denominados por terem em sua composição celulose e lignina (Figura 1) e podem ser utilizados para a geração de energia (QUIRINO, 2003).

Figura 1. Composição dos materiais lignocelulósicos.

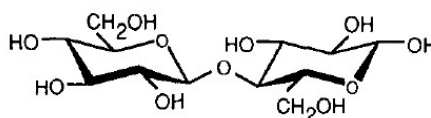


Fonte: FENGEL e WEGENER (1989).

A composição química da madeira está relacionada tanto com características do material, como o tipo e a parte em análise da planta, quanto por fatores externos, sua localização geográfica, condições do solo e o clima (PETTERSEN, 1984).

A celulose está presente em cerca de 50% da composição da madeira. É um polímero linear de alta massa molar constituído basicamente pelo monômero β -D-glicose associados aos pares formando uma unidade de celobiose (Figura 2). Os grupos hidroxilas, presentes no monômero, formam ligações de hidrogênio, intermoleculares e intramoleculares, conferindo maior estabilidade à molécula e formando regiões cristalinas (FENGEL; WEGENER, 1989).

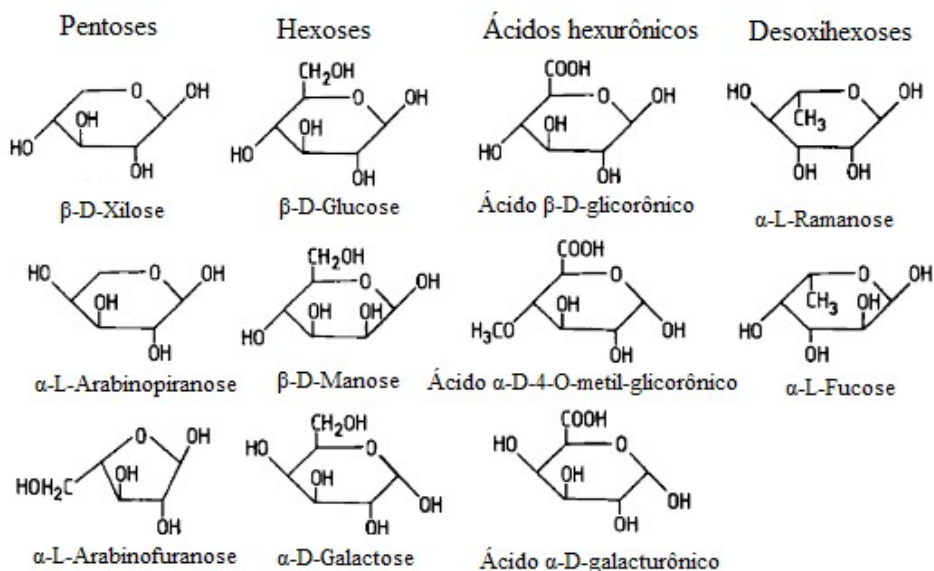
Figura 2. Representação da estrutura de uma unidade de celobiose.



Fonte: DELMER e AMOR (1995).

As polioses, também chamadas de hemiceluloses, são diversos polissacarídeos (Figura 3) de cadeia ramificada e baixa massa molar, que ficam entre as cadeias de celulose e lignina, ligadas por ligações de hidrogênio e ligações covalentes, respectivamente (SJÖSTRÖM, 1993).

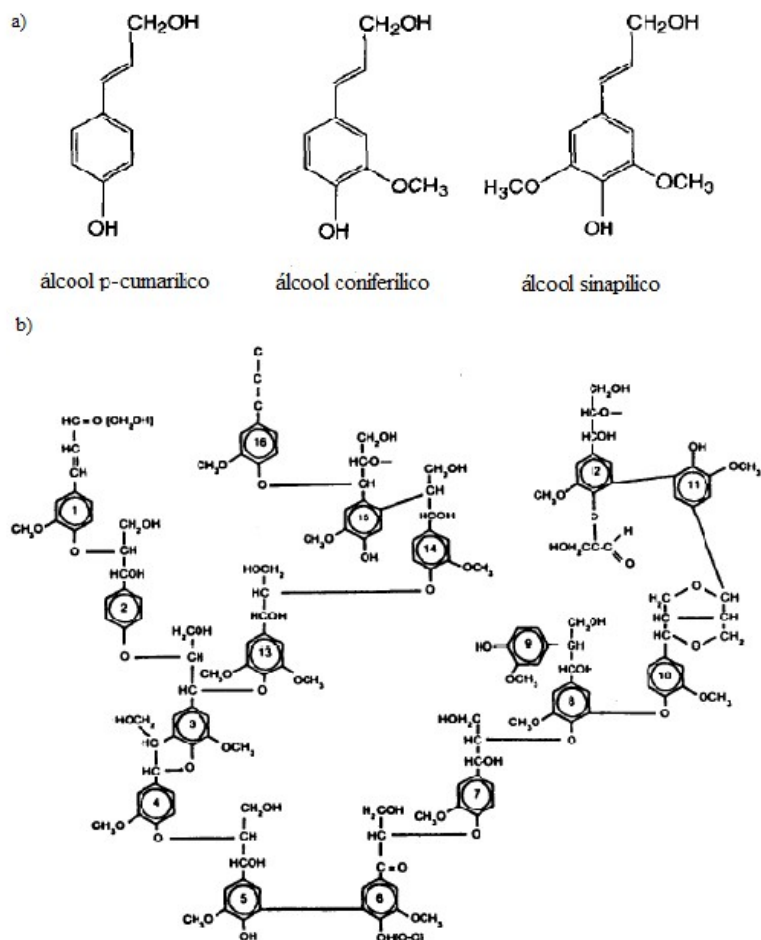
Figura 3. Representação de alguns componentes das polioses.



Fonte: FENGEL e WEGENER (1989).

A lignina (Figura 4b) é um polímero ramificado, constituído de subunidades aromáticas (Figura 4a) que juntamente com a celulose são os polímeros naturais mais abundantes do mundo. Ela se comporta como uma matriz em torno dos polissacarídeos, oferecendo rigidez, resistência à compressão e, por seu caráter hidrofóbico, impermeabilidade a água, garantindo suporte estrutural e proteção contra microrganismos (WHETTEN; SEDEROFF, 1995).

Figura 4. Representação das a) estruturas precursoras da lignina, b) estrutura parcial da lignina em coníferas.



Fonte: PETTERSEN (1984).

Os extrativos são constituídos por diversos compostos, podendo ser solúveis em solventes orgânicos ou em água, como gorduras, ceras, esteroides, compostos fenólicos e carboidratos (SJÖSTRÖM; ALÉN, 1998).

A composição inorgânica varia de acordo com o material lignocelulósico. Podendo estar presente alguns elementos como cálcio, potássio, magnésio, fósforo, sódio, ferro, silício, zinco, entre outros, que não sofrem transformação de estado físico durante o processo de combustão, formando assim, um resíduo denominado cinzas (VASSILEV et al., 2013).

3.2 BIOMASSA PARA GERAÇÃO DE ENERGIA

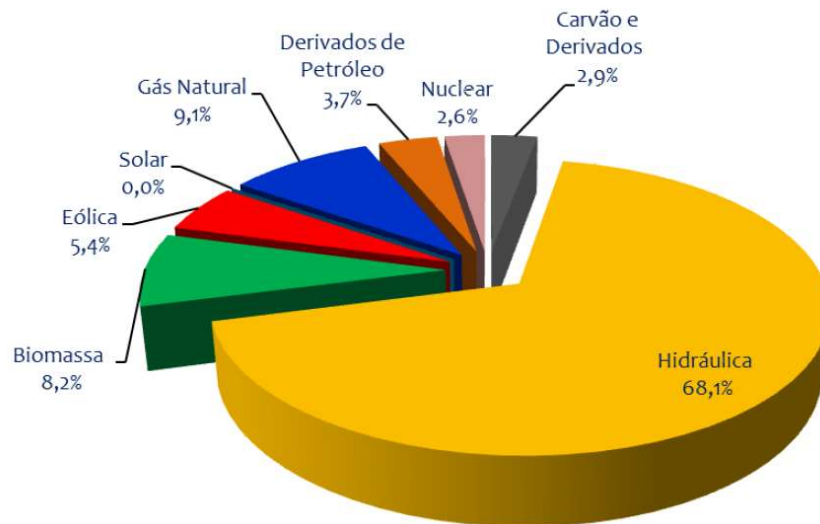
É considerado biomassa qualquer material orgânico, não fóssil, que possua energia química armazenada, como plantas aquáticas ou terrestres e seus resíduos, lixo orgânico, esterco de animais entre outros (OMACHI et al., 2004).

A energia química armazenada da biomassa pode ser transformada em energia térmica por meio de sua combustão. Dessa forma, a biomassa surge como alternativa renovável para a geração de energia elétrica (MCKENDRY, 2002). E, mesmo liberando CO₂ durante sua queima, a biomassa proveniente de plantios, absorve a mesma quantidade do gás durante seu crescimento, não contribuindo com o efeito estufa (DEMIRBAS, 2004).

Para um melhor aproveitamento da biomassa como fonte de energia é preciso conhecer suas características físicas e químicas e seu comportamento térmico, já que se trata de um material heterogêneo. Tais características são determinadas pela análise imediata, que determina os teores de materiais voláteis, que auxiliam na ignição da combustão, carbono fixo, material que sobra excluindo voláteis e cinzas, e o teor de cinzas, resíduo inorgânico que não sofre combustão. Outras características que também são importantes são o teor de umidade, que diminui a eficiência da combustão e aumenta o custo do processo, e o poder calorífico superior (PCS), que melhor define a utilização da biomassa sólida como combustível (GARCÍA et al., 2014).

Segundo o Balanço Energético Nacional (2017) a produção de energia a partir da biomassa representou 8,2% da matriz elétrica brasileira em 2016 (Figura 5), sendo a segunda fonte de matéria-prima mais utilizada em termelétricas, atrás do gás natural.

Figura 5. Matriz elétrica brasileira em 2016.

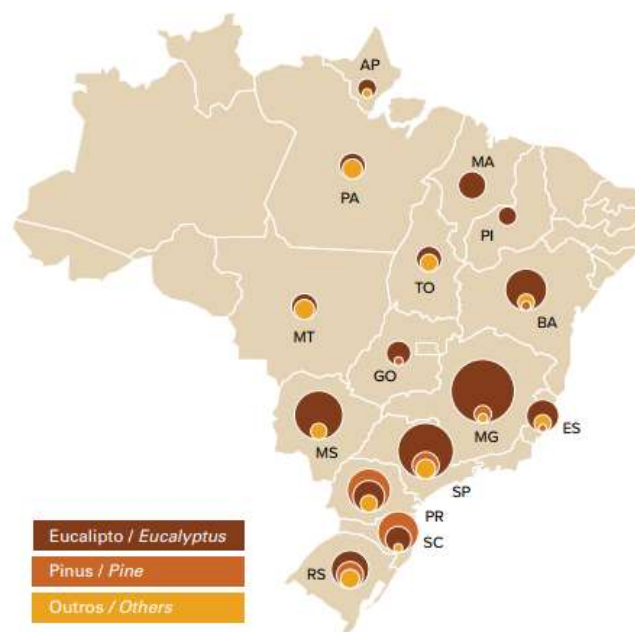


Fonte: MME (2017).

Segundo IBÁ (2017), o Brasil é o país com maior produtividade no setor florestal do mundo e totaliza 7,84 milhões de hectares de florestas plantadas, principalmente das espécies *Pinus* (1,6 milhões de hectares) e *Eucalyptus* (5,7 milhões de hectares).

Os estados com maiores áreas plantadas de *Eucalyptus* são Minas Gerais (24%), São Paulo (17%) e Mato Grosso do Sul (15%). O *Pinus* tem sua plantação concentrada nos estados do Paraná e Santa Catarina, que somam 76%. Há, também, plantios em outros estados como mostra a Figura 6 (IBÁ, 2017).

Figura 6. Áreas de árvores plantadas no Brasil por estado e por gênero em 2016.



Fonte: IBÁ (2017).

O gênero *Pinus* pertence à ordem *Coniferae*, do grupo das *Gymnospermae* e apresenta cerca de 100 espécies identificadas. São fisiologicamente resistentes à seca, toleram temperaturas de -65°C até 50°C. Por sua versatilidade possibilita o plantio em diferentes condições ambientais (CENTRO DE INTELIGÊNCIA EM FLORESTAS – CIFLORESTAS, 2017). Segundo McKendry (2002), as coníferas, como o *Pinus*, têm como composição química de 25-30 % de hemiceluloses, 35-40 % de celulose e 27-30 % de lignina.

O gênero *Eucalyptus*, pertencente à família *Myrtaceae*, tem sua origem na Austrália. Atualmente, possui de 600 a 700 espécies identificadas, com requisitos diferentes quanto à fertilidade de solo, tolerância à geada e a seca, o que permite seu plantio em mais de 100 países. Tem importância econômica e sua madeira é utilizada na construção civil, indústria moveleira, como fonte de energia e sua fibra como matéria-prima na indústria de papel e celulose (CIFLORESTAS, 2018).

Segundo a União da Indústria de Cana-de-açúcar (2018) o Brasil teve um total de 10,9 milhões de hectares de área plantada de cana-de-açúcar no ano de 2015. A Companhia Nacional de Abastecimento aponta que o país teve uma colheita de 635 milhões de toneladas de cana-de-açúcar nas safras de 2014-2015 (CONAB, 2017).

3.3 ANÁLISES TÉRMICAS

Uma das características importantes para selecionar biomassas que apresentem potencial energético é sua estabilidade térmica. Técnicas como a análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial exploratória (DSC) são ferramentas úteis para se compreender a decomposição da biomassa diante do aquecimento em processos de conversão termoquímica (CARNEIRO et al., 2013).

A análise termogravimétrica consiste em analisar a variação da massa de amostras em um sistema controlado de temperatura e atmosfera, o qual pode variar tanto com a temperatura quanto com o tempo. Desse modo, é possível verificar o comportamento da decomposição térmica de biomassas com variação da temperatura, além das faixas de temperaturas onde há maior degradação (SANTOS et al., 2012).

Yu et al. (2005) estudaram a influência do tamanho das partículas na degradação térmica de carvões e observou que partículas menores iniciam antes sua decomposição e tem uma maior taxa de perda de massa. Saldarriaga et al. (2015) utilizaram a técnica da termogravimetria para encontrar os teores de umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono

fixo em doze tipos de biomassas, como pellets comerciais, resíduos da indústria de madeira (serradura de *Pinus insignis*, *Acacia dealbata* e *Eucalyptus plantatio*), resíduos da indústria de alimentos (casca de arroz, cascas de nozes e pedras de oliveira), resíduos florestal (*Cytisus multiflorus*, *Pterospartum tridentatum* e *Pteridium aquilinum*) e dois tipos de herbáceas (*Miscanthus Sinensis* e *Rumex tianschanicus*). Os autores concluíram que a análise térmica pode ser utilizada para caracterização de biomassas. Kim et al. (2012), utilizaram a termogravimetria para analisar a resistência térmica e o comportamento da pirólise de *biochars* (biocarvão) produzidos em diferentes temperaturas.

Garcia, Caraschi e Ventrone (2016) verificaram três estágios de perda de massa na decomposição de pellets de madeira: a evaporação da água e materiais voláteis até 250 °C, a decomposição, principalmente, da holocelulose entre 250-400 °C e a decomposição da lignina até 500 °C e sendo a maior perda de massa entre 250-400 °C com 60,8 % da massa inicial. Santos et al. (2012) também utilizaram o TGA para caracterização energética da madeira. Observaram que a maior degradação térmica das madeiras ocorreu na faixa de temperatura compreendida entre 300-400 °C, com perdas superiores a 50 %. Haykiri-Acma, Yaman e Kucukbayrak (2010) utilizaram a análise térmica (TGA) para análise da casca de avelã e seus constituintes, holocelulose e lignina. Os resultados apresentaram, para a casca, uma temperatura de evaporação da água por volta de 100 °C, entre 265-310 °C foi considerada a decomposição dos extrativos, hemicelulose e parte da lignina e entre 310-422 °C atribuída à decomposição da celulose e lignina, sendo 379 °C a temperatura com maior perda de massa. Dhyani e Bhaskar (2017) encontraram a decomposição da hemicelulose entre 220-315 °C, a da celulose num intervalo de 315-400 °C e a lignina sendo mais difícil de se decompor, ocorrendo entre a temperatura ambiente até 900 °C.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Os materiais utilizados foram amostras de madeiras de *Pinus elliottii* (pinus), com idade aproximada de 4 anos e do clone híbrido de *Eucalyptus Grandis* x *Eucalyptus Urophylla* (eucalipto), com idade aproximada de 2 anos. Ambas foram retiradas de indivíduos localizados no câmpus de Sorocaba da Universidade Federal de São Carlos (latitude 23°34'56" S, longitude 47°31'29" W). A classificação climática de Koppen para a cidade de Sorocaba-SP é Cwa (CEPAGRI, 2017) que indica um clima subtropical quente com inverno seco (SETZER, 1996). O bagaço de cana-de-açúcar foi adquirido de uma usina localizada na cidade de Porto Feliz - SP (latitude 23°12'14" S, longitude 47°31'14" O) e com mesma identificação climática da cidade de Sorocaba.

As amostras de pinus foram retiradas utilizando-se um trado manual. Foram retiradas 10 amostras (baguetas) em 3 árvores, 30 baguetas no total. Para o eucalipto, foram retirados 2 discos de cada uma das 3 árvores. Ambas as amostras foram utilizadas somente a madeira, sem a casca.

Após a coleta, os materiais foram secos em estufa à 103 ± 1 °C até massa constante. Os materiais secos foram moídos empregando-se um moinho de facas tipo Willey. Os materiais triturados foram separados utilizando-se um agitador orbital com batidas intermitentes, aproveitando as frações retidas nas peneiras de 60 mesh (0,250 mm) e 35 mesh (0,500 mm).

4.2 ANÁLISE IMEDIATA

A análise imediata determina os teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo. As análises foram realizadas em um forno tipo mufla da marca JUNG, modelo 0212. Foram utilizados cadinhos de porcelana, previamente calcinados. Os procedimentos foram realizados em triplicata.

4.2.1 Materiais voláteis

O teor de materiais voláteis foi determinado com base na norma ASTM E872-13. Foi pesado aproximadamente 1,0 g de material em um cadinho de porcelana junto com a tampa. O conjunto foi colocado na mufla a uma temperatura de 950 ± 20 °C, durante sete minutos. O cadinho foi resfriado, até temperatura ambiente em um dessecador, e pesado. A balança utilizada é da marca Shimadzu, modelo AUY220, com precisão de 0,0001 g.

O cálculo do teor de materiais voláteis é dado pela Equação 1.

$$MV = \frac{Mi - Mf}{Ma} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

MV: Teor de materiais voláteis (%);

Mi: Massa inicial do cadinho + amostra (g);

Mf: Massa final do cadinho + amostra (g);

Ma: Massa da amostra (g).

4.2.2 Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado com base na norma ASTM D1102-13. Foi pesado aproximadamente 1,0 g de material em um cadinho de porcelana. O conjunto foi colocado na mufla a uma temperatura de 600 °C, por 6 horas. O cadinho foi resfriado, até temperatura ambiente em um dessecador, e pesado. A balança utilizada é da marca Shimadzu, modelo AUY220, com precisão de 0,0001 g.

O cálculo do teor de cinzas é dado pela Equação 2.

$$TC = \frac{Mca - Mf}{Ma} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

TC: Teor de cinzas (%);

Mca: Massa do cadinho + amostra final (g);

Mc: Massa do cadinho (g);

Ma: Massa inicial da amostra (g).

4.2.3 Carbono fixo

O teor de carbono fixo foi determinado pela Equação 3.

$$CF = 100 - (TC + MV) \quad (3)$$

Onde:

CF: Teor de carbono fixo (%);

TC: Teor de cinzas (%);

MV: Teor de materiais voláteis (%).

4.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

As análises químicas são utilizadas para determinar os teores de extrativos, lignina, polioses e celulose. Para os procedimentos, as amostras de biomassa foram previamente secas em estufa a 103 ± 1 °C.

4.3.1 Extrativos

O teor de extrativos foi determinado com base na norma ASTM E1721-09. Foi pesado aproximadamente 1,4 g de material, colocado em um saquinho de filtro de papel e levado ao soxhlet. A primeira extração foi feita em ciclohexano:etanol (na proporção 1:1), com um total de 24 ciclos num período de 4 a 5 horas.

O cálculo do teor de extrativos em ciclohexano:etanol é dado pela Equação 4.

$$Ece = \frac{Mci - Mcce}{Ma} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

Ece: Teor de extrativos em ciclohexano:etanol (%);

Ma: Massa da amostra inicial (g);

Mci: Massa inicial do conjunto amostra + filtro + grampo (g);

Mcce: Massa do conjunto após a extração em ciclohexano:etanol (g).

A segunda extração foi realizada em etanol com a mesma amostra já utilizada para extração em ciclohexano:etanol e seguindo os mesmos procedimentos.

O cálculo do teor de extrativos em etanol é dado pela Equação 5.

$$Ee = \frac{M_{cce} - M_{ce}}{M_a} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

Ee: Teor de extrativos em etanol (%);

Ma: Massa da amostra inicial (g);

Mcce: Massa do conjunto após a extração em ciclohexano:etanol (g);

Mce: Massa do conjunto após a extração em etanol (g).

O teor de extrativos em água quente foi determinado com base na norma ASTM D1110-13. Foram seguidos os mesmos procedimentos realizados com os solventes orgânicos, utilizando-se água destilada a temperatura de 80 °C durante um período de 4 horas.

O cálculo do teor de extrativos em água quente é dado pela Equação 6.

$$Ea = \frac{M_{ce} - M_{ca}}{M_a} \times 100 \quad (6)$$

Onde:

Ea: Teor de extrativos em água quente (%);

Ma: Massa da amostra inicial (g);

Mce: Massa do conjunto após a extração em etanol (g);

Mca: Massa do conjunto após a extração em água quente (g).

4.3.2 Lignina Klason

O teor de lignina Klason foi determinado com base na norma ASTM D1106-13. Foi pesado aproximadamente 1,0 g de material, sem extrativos, colocado em um béquer e adicionado 15 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 a concentração de 72 % na temperatura entre 10 a 15 °C). O conjunto foi mantido em banho de gelo a 2 °C para a dispersão do material. Após a dispersão o conjunto mantido em agitação a 20 °C por 2 horas.

Em um Erlenmeyer de 1 L foram adicionados 300 mL de água e a solução preparada do béquer foi diluída para 3 % de ácido sulfúrico e mantida por 4 horas com volume constante. Para finalizar, a solução foi filtrada em um funil de Buchner até atingir aproximadamente pH 7, como o da água. O papel de filtro com o material retido foi levado para estufa e, depois de secos, foram pesados.

O cálculo do teor de lignina Klason é dado pela Equação 7.

$$Lk = \frac{M_{ci} - M}{M_a} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

Lk: Teor de lignina Klason (%);

Ma: Massa da amostra inicial (g);

Mci: Massa do conjunto: papel de filtro + amostra inicial (g);

Mcf: Massa do conjunto após filtração (g).

4.3.3 Holocelulose

O teor de holocelulose foi determinado com base na norma ASTM D1104-56. Foi pesado aproximadamente 3,0 g de material, sem extrativos, e colocado em um Erlenmeyer de 500 mL, juntamente com 120 mL de água destilada. Foram adicionados 2,5 g de clorito de sódio e 1,0 mL de ácido acético glacial (CH_3COOH a concentração de 99,7%). O conjunto foi colocado em banho-maria em um agitador e mantido a 70 °C. Depois de 1 hora foram adicionados novamente 2,5 g de clorito de sódio e 1,0 mL de ácido acético glacial e esse procedimento foi repetido depois de 1 hora novamente. Após o último acréscimo, o conjunto

foi mantido por mais 3 horas e depois colocado em banho de gelo por 30 minutos. O material foi filtrado em um funil de Buchner até atingir aproximadamente pH 7, como o da água, e lavado com acetona. O papel de filtro com o material retido foi levado para estufa e, depois de secos, foram pesados.

O cálculo do teor de holocelulose é dado pela Equação 8.

$$Ho = \frac{Mci - Mcf}{Ma} \times 100 \quad (8)$$

Onde:

Ho: Teor de holocelulose (%);

Ma: Massa da amostra inicial (g);

Mci: Massa do conjunto: papel de filtro + amostra inicial (g);

Mcf: Massa do conjunto após filtração (g).

4.3.4 Alfa-celulose

O teor de alfa-celulose foi determinado com base na norma ASTM D1103-60. Foi pesado aproximadamente 1,0 g da holocelulose, preparada anteriormente. O material foi macerado até ficar homogêneo e em seguida adicionado 15,0 mL de hidróxido de sódio (NaOH a concentração de 17,5 %) mantido por dois minutos em contato com a amostra e mais oito minutos macerando a mistura. Foram adicionados 40 mL de água destilada e a mistura foi filtrada em um funil de Buchner até atingir aproximadamente pH 7, como o da água. O papel de filtro com o material retido foi levado para estufa e, depois de secos, foram pesados.

O cálculo do teor de alfa celulose é dado pela Equação 9.

$$Ca = \frac{Mci - M}{Ma} \times 100 \times Ho \quad (9)$$

Onde:

Ca: Teor de alfa-celulose (%);

Ma: Massa da amostra inicial (g);

Mci: Massa do conjunto: papel de filtro + amostra inicial (g);

Mcf: Massa do conjunto após filtração (g)

Ho: Teor de holocelulose (%).

4.3.5 Polioses

O teor de polioses foi determinado pela Equação 10.

$$P = Ho - Ca \quad (10)$$

Onde:

P: Teor de polioses (%);

Ho: Teor de holocelulose (%);

Ca: Teor de alfa-celulose (%).

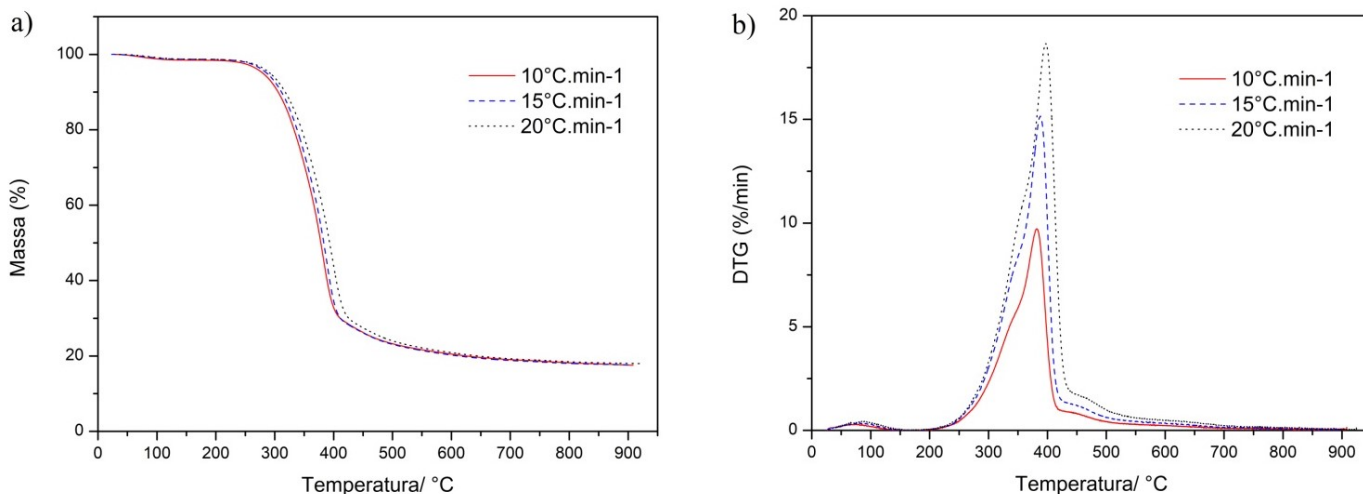
4.4 PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS)

O poder calorífico superior foi determinado com base na norma ASTM E711-04. Foi utilizado aproximadamente 0,5 g de material, para os tratamentos: *in natura* e sem extrativos. As amostras previamente secas em estufa a 103 ± 1 °C, foram submetidas à medição do PCS com o auxílio da bomba calorimétrica da marca IKA, modelo C200. O procedimento foi realizado em triplicata.

4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Pyris 1 TGA. Os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio, com massa de 15 a 20 mg, fluxo de 20 mL.min⁻¹. O intervalo de temperatura foi de 50 a 900 °C e razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. A razão foi determinada após corridas e análises dos resultados em aquecimento de 10 °C.min⁻¹, 15 °C.min⁻¹ e 20 °C.min⁻¹ (Figura 7). Foram realizados em duplicata com os seguintes materiais: biomassa *in natura*, sem extrativos e as frações extraídas de holocelulose e lignina.

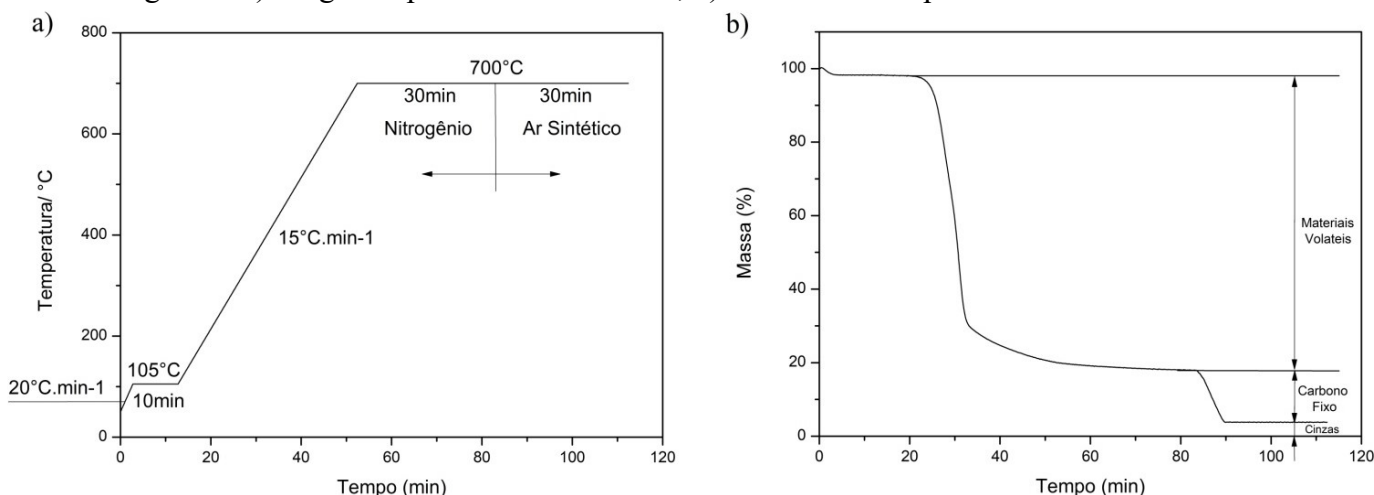
Figura 7. Curvas de a) TG e b) DTG em diferentes razões de aquecimento.



Fonte: Autoria própria.

Para a análise imediata realizada por termogravimetria foi utilizado um método similar ao desenvolvido por Saldarriaga et al. (2015), que consistiu em iniciar a análise com o gás nitrogênio em um fluxo de 20 mL.min⁻¹ e aquecimento de 20 °C.min⁻¹ até uma temperatura de 105 °C, que foi mantida por 10 min, para que saísse toda umidade. Em seguida, um aquecimento até a temperatura de 700 °C em uma razão de 15 °C.min⁻¹, e uma isoterma durante 30 min, para obter o teor de materiais voláteis. Na mesma temperatura, houve a troca do gás, de nitrogênio para ar sintético, e uma isoterma por mais 30 min, e assim, a obtenção do teor de carbono fixo. O material restante da análise são as cinzas. O programa pode ser observado conforme a Figura 8.

Figura 8. a) Programa para análise imediata, b) Gráfico obtido para análise.



Fonte: Autoria própria.

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise imediata e o poder calorífico superior foram avaliados estatisticamente e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey com significância de 5 % de probabilidade. Todos os testes estatísticos foram realizados pelo software R 2.11.1. (R STUDIO, 2012; R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2008).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE IMEDIATA

Os resultados obtidos para a análise imediata estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Análise imediata.

Biomassas	Materiais Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)
Pinus	83,84 ± 0,15	0,21 ± 0,02	15,96 ± 0,13
Eucalipto	85,73 ± 0,11	0,40 ± 0,05	13,87 ± 0,16
Bagaço de cana-de-açúcar	81,12 ± 0,14	4,48 ± 0,15	14,40 ± 0,07

Para o pinus os teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo apresentaram resultados distintos aos obtidos por Silva et al. (2015) de 81,16, 0,23 e 18,61 % e por Pelanda et al. (2015) de 79,45, 2,44 e 17,85 %, respectivamente. Os valores obtidos por Juízo, Lima e Silva (2017) de 82,67, 0,43 e 16,90 % para madeiras de eucalipto e Nones et al. (2015) que reportaram valores de 81,47, 0,25 e 18,28 %, também foram diferentes. Para as biomassas de pinus e eucalipto os valores obtidos para os materiais voláteis foram maiores que a literatura e os teores de carbono fixo inferiores. Para o bagaço de cana-de-açúcar, os valores encontrados na literatura foram de 83,33 e 14,13 % para materiais voláteis e carbono fixo, respectivamente, e 2,54 % para cinzas (ALÓ et al., 2017). Brasil et al. (2015) verificaram 84,70, 2,43, 12,87 %, para materiais voláteis, cinzas e carbono fixo, respectivamente, os quais resultaram em teores de materiais voláteis maiores que o obtido.

O baixo teor de cinzas encontrados nas madeiras de pinus e eucalipto (0,21 e 0,40 %, respectivamente) pode ser explicado por terem sido utilizados materiais coletados sem casca e, portanto, livres de contaminação. Normalmente, a casca apresenta um teor de cinzas mais elevado que a madeira. Principalmente quando a coleta do material é feita em campo. As toras ficam depositadas no solo, passam por arraste e a casca, material mais externo da madeira, acaba sendo impregnada por partículas de solo (HANSTED, 2016). A cana-de-açúcar apresenta em sua composição sílica, material inorgânico e, somado a uma possível contaminação do solo (DEMIRBAS, 2000) resulta em um maior teor de cinzas, como o encontrado (4,48 %).

O teor de cinzas, presente na biomassa, assim como sua composição química são os principais fatores relacionados à matéria-prima que levam à corrosão e às incrustações em sistemas de cogeração, afetando, ainda, seu comportamento energético, resultando numa diminuição do seu poder calorífico (MARAFON et al., 2016). Para aplicação da biomassa na geração de energia de forma mais eficiente, é recomendado um baixo teor de cinzas, o que pode ser verificado com o valor encontrado na análise.

O alto teor de materiais voláteis obtidos pode influenciar na decomposição térmica da biomassa, tornando a ignição mais fácil em baixas temperaturas, o que resulta numa alta reatividade, acelerando o processo de combustão (GARCÍA, 2014). Isso implica em baixo teor de carbono fixo, que está diretamente relacionado com a qualidade do biocombustível, onde sua quantidade presente na biomassa define seu potencial para a geração de energia (VANLOO; KOPPEJAN, 2008).

5.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os resultados obtidos para o teor de extrativos e a composição química estão apresentados nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

Tabela 2. Teor de extrativos.

Biomassas	Extrativos ciclohexano:etanol (%)	Extrativos etanol (%)	Extrativos água quente (%)	Extrativos totais (%)
Pinus	3,30 ± 0,36	0,41 ± 0,21	3,06 ± 0,51	6,77 ± 0,30
Eucalipto	2,15 ± 0,74	0,32 ± 0,17	0,69 ± 0,33	3,16 ± 0,82
Bagaço de cana-de-açúcar	2,00 ± 0,91	0,39 ± 0,25	2,77 ± 0,85	5,17 ± 0,58

Tabela 3. Composição química dos materiais.

Biomassas	Polioses (%)	Celulose (%)	Lignina (%)
Pinus	25,79 ± 5,09	41,68 ± 3,02	22,57 ± 0,78
Eucalipto	14,42 ± 2,22	53,33 ± 4,07	20,71 ± 0,74
Bagaço de cana-de-açúcar	32,97 ± 2,85	37,27 ± 1,71	22,76 ± 1,71

Os valores obtidos da composição química do pinus foram próximos aos obtidos por Yu et al. (2017), que foram de $5,7 \pm 0,1$ % de extrativos totais, $24,0 \pm 0,7$ % de poliooses, $45,6 \pm 0,1$ % de celulose e $26,8 \pm 0,3$ % de lignina. Poletto (2016b) obteve um maior teor de lignina de $33,8 \pm 1,0$ %, $61,2 \pm 1,1$ % de holocelulose (poliooses e celulose) e $4,5 \pm 0,1$ % de extrativos totais.

O eucalipto apresentou valores distintos ao de Teixeira et al. (2016) de 15,88 % para extrativos totais, 25,30 % de poliooses, 40,64 % de α -celulose e 17,12 % de lignina. Os teores de holocelulose e extrativos foram próximos aos obtidos por Castro et al. (2016) de 63,93 e 4,02 %, respectivamente, e diferente para a lignina de 32,04 %.

E, com o bagaço de cana-de-açúcar, Pires (2013) obteve valores de 10,85 % de extrativos totais, 21,50 % para poliooses, 41,71 % para a α -celulose e 22,56 % para lignina. E Paula et al. (2011) também encontraram um maior teor de extrativos de 31,76 %, 46,56 % de holocelulose e 20,88 % de lignina.

5.3 PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS)

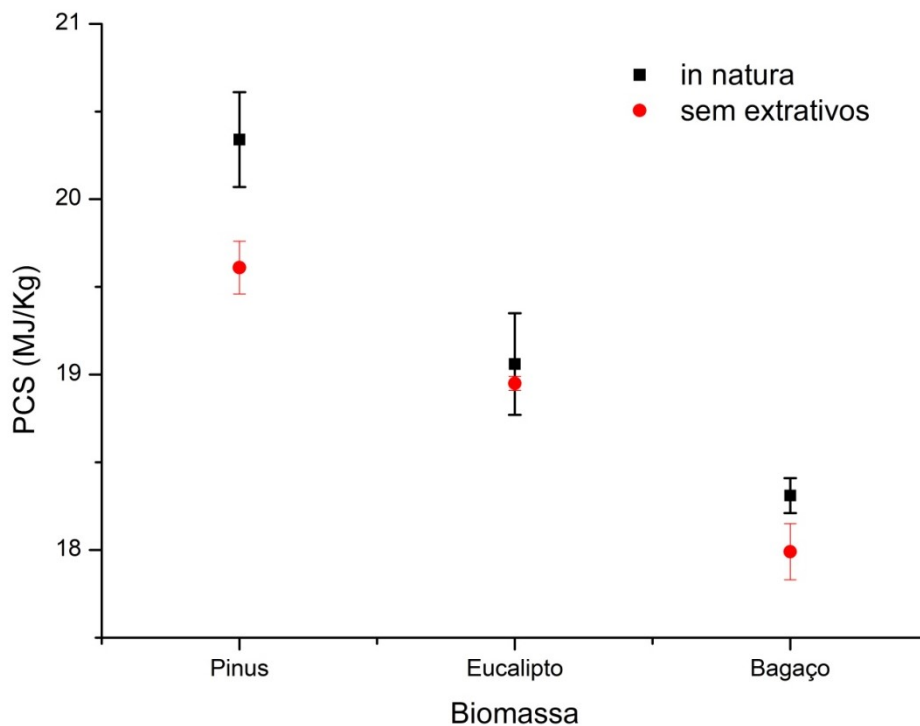
O poder calorífico superior (PCS) obtido do pinus foi de $20,34 \pm 0,27$ MJ.kg⁻¹, mesmo valor encontrado por Silva et al. (2015), que foi de 20,31 MJ.kg⁻¹. Para o material sem extrativos o PCS foi de $19,61 \pm 0,15$ MJ.kg⁻¹. Para o eucalipto o valor obtido foi de $19,06 \pm 0,29$ MJ.kg⁻¹, próximo ao encontrado por Garcia, Caraschi e Ventorim (2016) de $18,81 \pm 0,41$ MJ.kg⁻¹ para pellets de serragem de *Eucalyptus* e para o material sem extrativos o PCS foi de $18,95 \pm 0,04$ MJ.kg⁻¹. E, para o bagaço de cana-de-açúcar o poder calorífico superior foi de $18,31 \pm 0,10$ MJ.kg⁻¹, valor superior ao encontrado por Nakashima et al. (2014) de $17,56$ MJ.kg⁻¹ e, para o material sem extrativos foi de $17,99 \pm 0,16$ MJ.kg⁻¹.

Os valores encontrados podem ser considerados adequados quando comparados com outros tipos de biomassa. Estudos encontraram valores de 18,24 MJ.kg⁻¹ para a fibra de coco (PADILLA et al., 2016), de 15,93 a 18,32 MJ.kg⁻¹ para a palha de cana-de-açúcar (NAKASHIMA et al., 2017), 19,53 MJ.kg⁻¹ para falha de pinhão (JACINTO et al., 2017) e 16,32 MJ.kg⁻¹ para a casca de arroz (DINIZ et al., 2004).

Demirbas (2002) verificou que amostras livres de extrativos resultaram em poder calorífico superior inferiores às das amostras *in natura*, indicando uma provável contribuição dos extrativos no PCS. O poder calorífico representa o conteúdo energético do combustível (JENKINS et al., 1998).

Nas três biomassas obteve-se uma diminuição do PCS com a extração dos extrativos totais, o qual foram estatisticamente iguais apenas para o eucalipto, material com menor teor de extrativos totais (3,16 %), conforme observado na Figura 9.

Figura 9. Poder calorífico superior das biomassas *in natura* e sem extrativos.

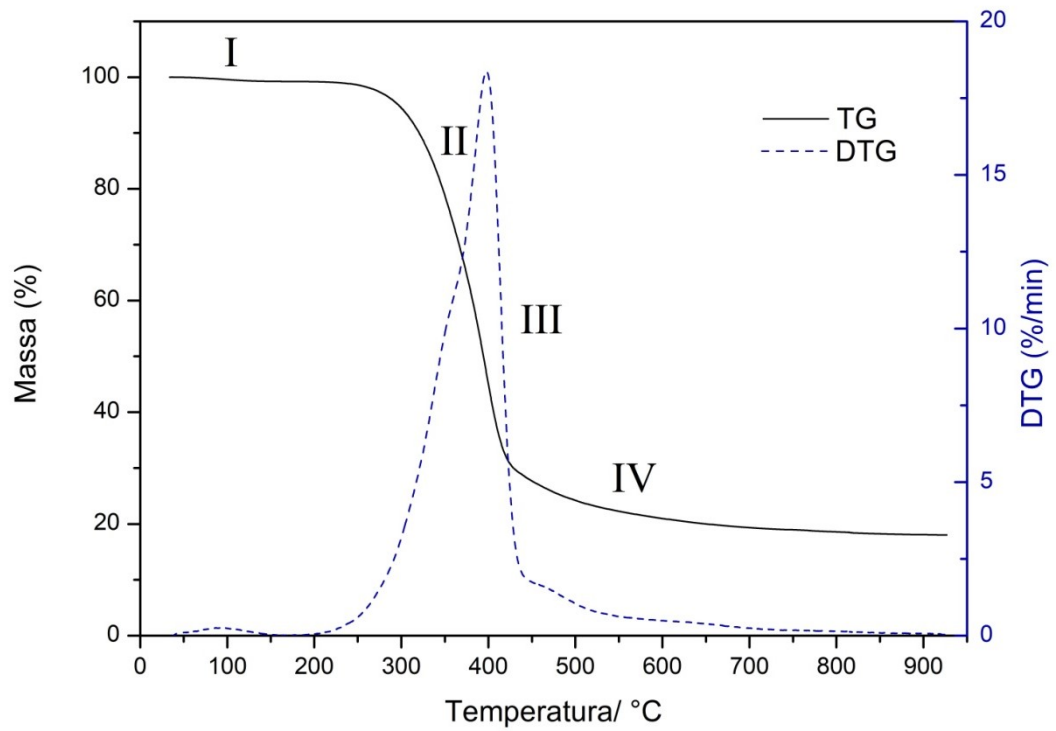


Fonte: Autoria própria.

5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

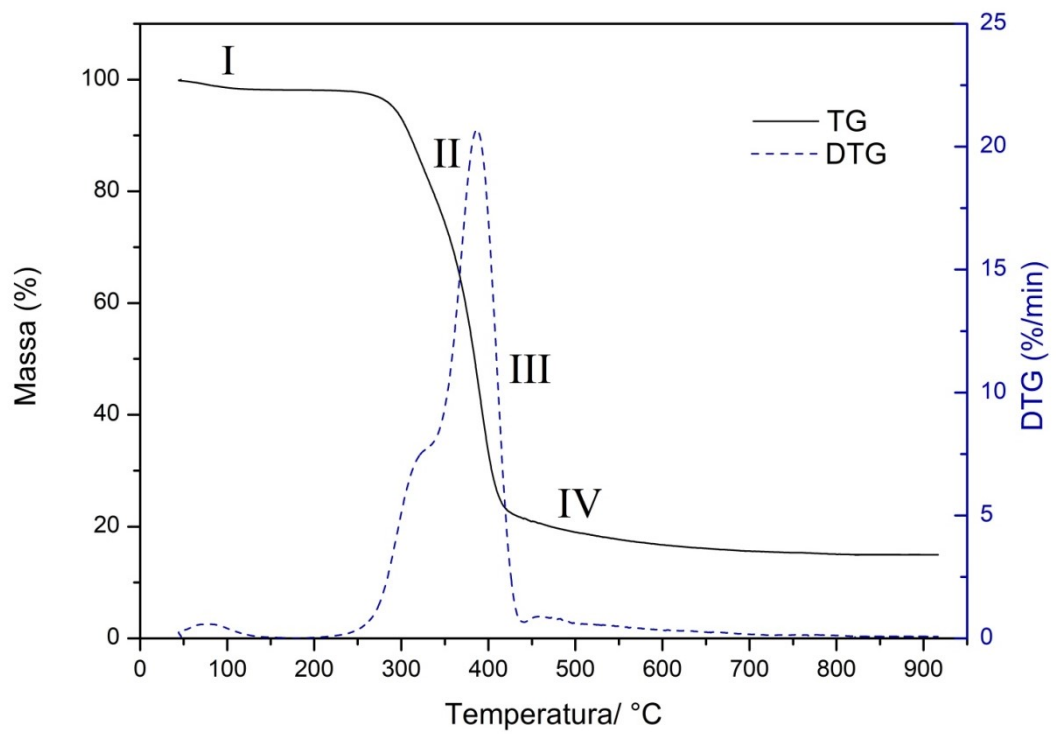
As Figuras 10 a 12 apresentam as curvas termogravimétricas (TGs) e as derivadas das curvas termogravimétricas (DTGs) obtidas na atmosfera de nitrogênio para os materiais *in natura*.

Figura 10. TG e DTG pinus.



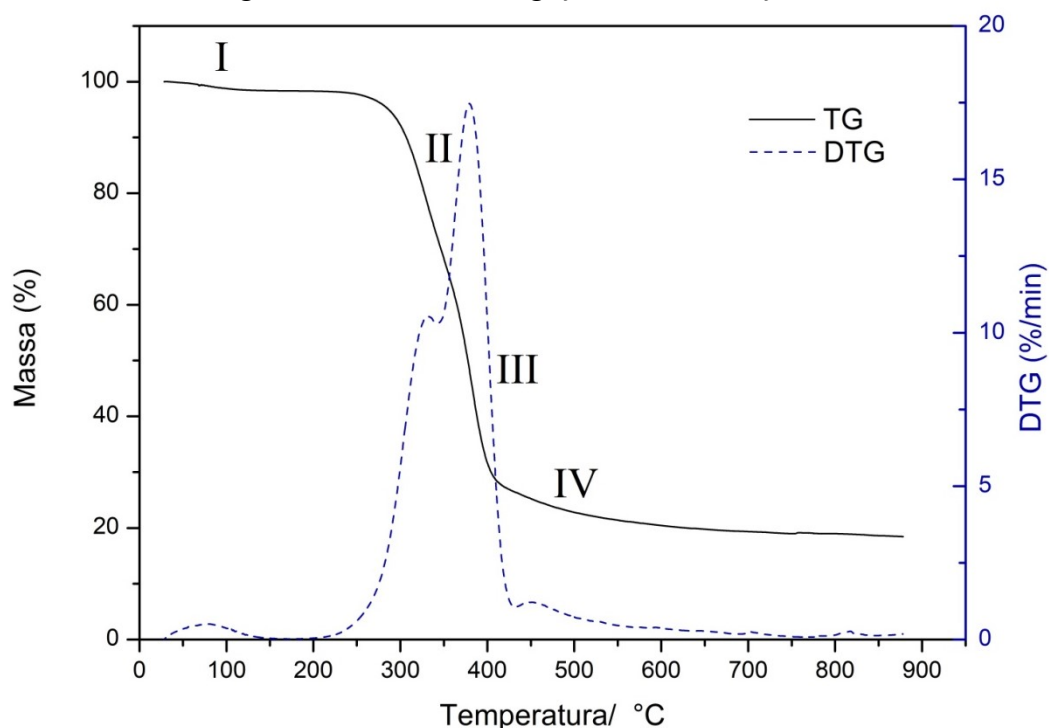
Fonte: Autoria própria.

Figura 11. TG e DTG eucalipto.



Fonte: Autoria própria.

Figura 12. TG e DTG bagaço de cana-de-açúcar.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 4 apresenta as temperaturas de onset (*Tonset*), endset (*Tendset*), inicial (*Ti*), final (*Tf*), de máxima degradação (*Tmáx*) e as perdas de massa em cada um dos eventos I a IV, demarcados nas Figuras 10 a 12.

Tabela 4. Temperaturas das análises termogravimétricas.

Biomassas	Eventos	<i>Ti</i> (°C)	<i>Tonset</i> (°C)	<i>Tmáx</i> (°C)	<i>Tendset</i> (°C)	<i>Tf</i> (°C)	Perda de massa (%)
Pinus	I	34	100	90	151	167	1
	II	167	304	353	365	384	40
	III	384	388	400	418	443	32
	IV	443	446	481	590	927	10
Eucalipto	I	47	49	78	131	185	2
	II	185	289	328	352	370	35
	III	370	378	391	411	432	41
	IV	432	451	458	602	908	7
Bagaço de cana-de-açúcar	I	29	62	73	152	187	2
	II	187	293	330	358	369	41
	III	369	374	383	399	417	30
	IV	417	427	444	569	878	9

O evento I representa a perda de água do material, que variaram de 1 a 2 %, até uma temperatura de 180 °C, isso porque, a biomassa é hidrofílica e, portanto, tende a absorver água (SJÖSTRÖM, 1993).

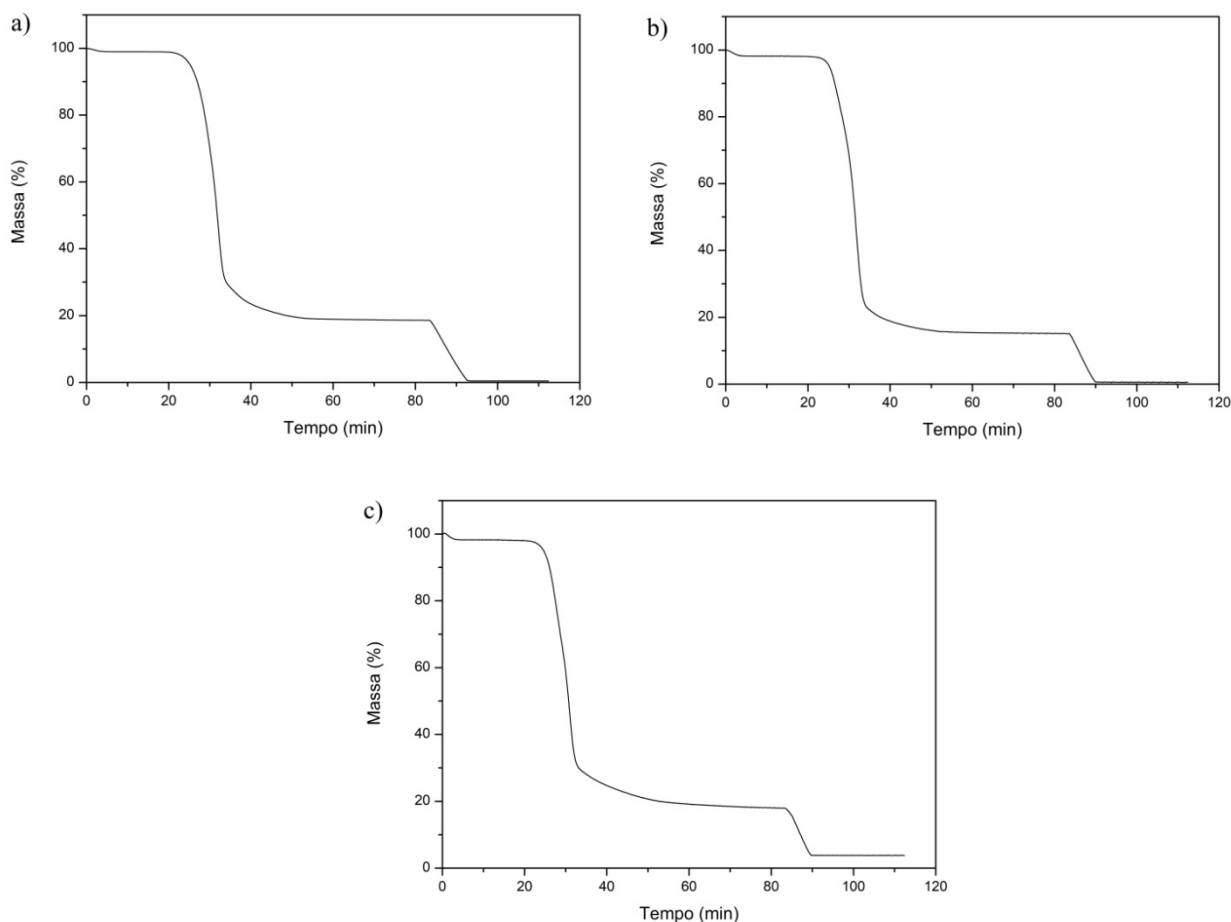
O evento II, que variou na faixa de temperatura de 180 a 380 °C, entre as três biomassas, representa a perda de massa correspondente as polioses e celulose, sendo as polioses as primeiras a se degradarem. A perda de massa nesse intervalo foi proporcional ao teor de polioses presentes no material. O eucalipto que tem menor teor de polioses (14,42 %) apresentou uma menor perda de massa no intervalo (35 %), enquanto o pinus e o bagaço de cana-de-açúcar que tiveram teores de polioses de 25,79 e 32,97 % apresentaram perdas de 40 e 41 %, respectivamente. Quando observada a temperatura de *onset*, pode-se verificar que o eucalipto, material com maior teor de materiais voláteis (85,73 %) resultou em uma menor temperatura de ignição (289 °C).

O evento III representa o intervalo onde os materiais têm a maior taxa de degradação. Observa-se que o eucalipto, material com maior teor de celulose (53,33 %) teve a maior perda de massa nesse evento, e parte da lignina também inicia sua degradação. O evento IV representa o término da degradação da lignina, que ocorre em maiores temperaturas. O eucalipto teve a menor perda de massa e tem o menor teor de lignina (20,71 %).

Segundo Cai et al. (2017) a análise imediata pode ser feita a partir de um método de análise termogravimétrica, um método rápido e fácil, entretanto, quando comparado aos procedimentos descrito na ASTM, apresenta a diminuição na exatidão dos resultados, devido a amostragem.

A Figura 13 apresenta as curvas termogravimétricas (TGs) do material *in natura* com a programação feita para obtenção da análise imediata.

Figura 13. Análise imediata por termogravimetria: a) Pinus, b) Eucalipto e c) Bagaço de cana-de-açúcar.



Fonte: Autoria própria.

A partir das curvas termogravimétricas (TGs) podemos observar os valores obtidos na análise imediata, como os materiais voláteis, carbono fixo e cinzas (Tabela 5).

Tabela 5. Análise imediata por termogravimetria.

Biomassas	Materiais Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)
Pinus	$81,30 \pm 0,11$	$0,33 \pm 0,07$	$18,37 \pm 0,04$
Eucalipto	$84,84 \pm 0,04$	$0,24 \pm 0,09$	$14,92 \pm 0,05$
Bagaço de cana-de-açúcar	$81,69 \pm 0,07$	$3,61 \pm 0,27$	$14,70 \pm 0,34$

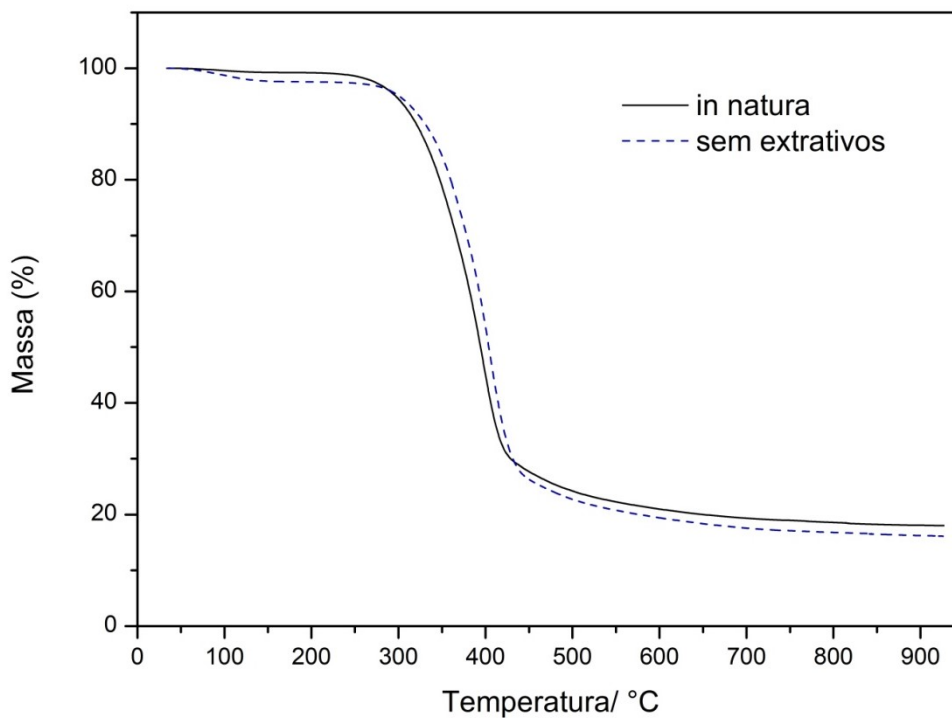
Os procedimentos realizados pela norma ASTM resultaram, para o pinus, teores de materiais voláteis de $83,84 \pm 0,15$ %, $15,96 \pm 0,13$ % de carbono fixo e $0,21 \pm 0,02$ % de cinzas. A diferença encontrada para os teores de materiais voláteis e de carbono fixo entre a

análise feita pela termogravimetria e a análise convencional pode ser considerada alta. O valor de 15,96 % é baixo quando comparado com outros estudos como o Silva et al. (2015) que encontraram teores de carbono fixo de 18,61 % e Pelanda et al. (2015) que obtiveram teores de 17,85 % e com a análise termogravimétrica que verificou o valor de $18,37 \pm 0,04$ %. Essa diferença pode ser explicada pelo tipo de metodologia utilizada na determinação do teor de carbono fixo, uma vez que a norma se utiliza da diferença dos valores de materiais voláteis e cinzas.

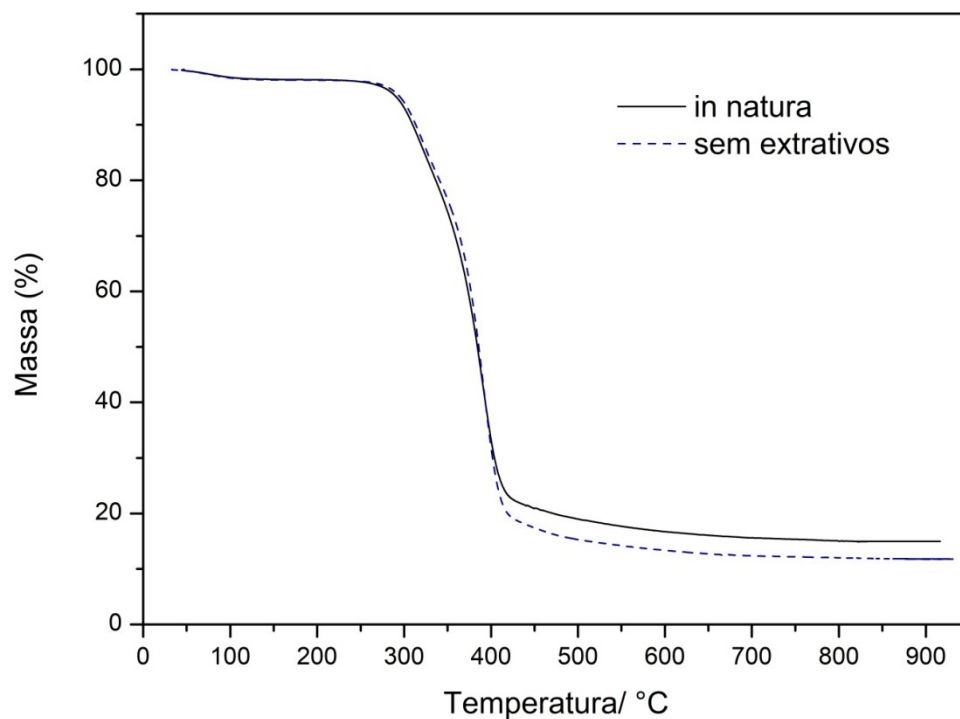
Para o eucalipto, quando comparado os valores de materiais voláteis de $85,73 \pm 0,11$ %, $13,87 \pm 0,16$ % de carbono fixo e $0,40 \pm 0,05$ % de cinzas, obtidos pelo procedimento convencional, apresentaram semelhança. No entanto, foram estatisticamente diferentes. E, para o bagaço de cana-de-açúcar o teor de carbono fixo ($14,40 \pm 0,07$ %) foi estatisticamente igual, enquanto os materiais voláteis de $81,12 \pm 0,14$ % e $4,48 \pm 0,15$ % de cinzas, resultaram em valores similares, mas estatisticamente diferentes.

As Figuras 14 a 16 apresentam as curvas termogravimétricas (TGs) dos materiais *in natura* e sem extrativos.

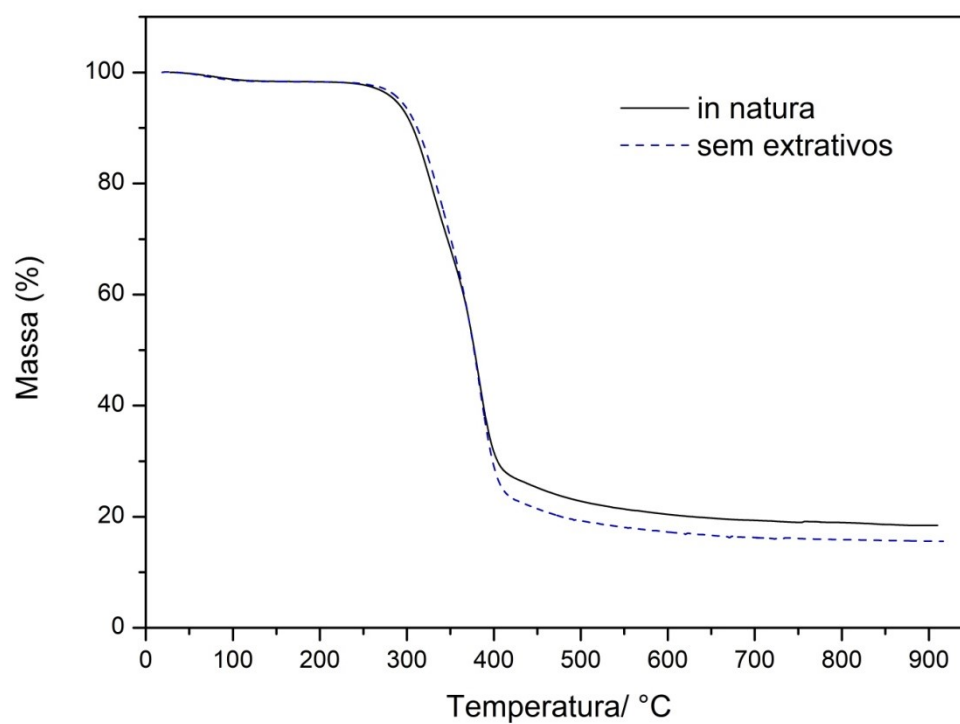
Figura 14. TG pinus *in natura* e sem extrativos.



Fonte: Autoria própria.

Figura 15. TG eucalipto *in natura* e sem extrativos.

Fonte: Autoria própria.

Figura 16. TG bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e sem extrativos.

Fonte: Autoria própria.

Quando comparadas as TGs do material *in natura* e sem extrativos pode-se perceber que a ausência de extrativos interferiu no comportamento térmico, aumentando a temperatura do início da degradação para o pinus, eucalipto e bagaço de cana-de-açúcar (Figuras 14, 15 e 16, respectivamente). As temperaturas de *onset* foram de 306 para 324 °C para o pinus, de 289 para 292 °C para o eucalipto e de 292 para 299 °C para o bagaço de cana-de-açúcar.

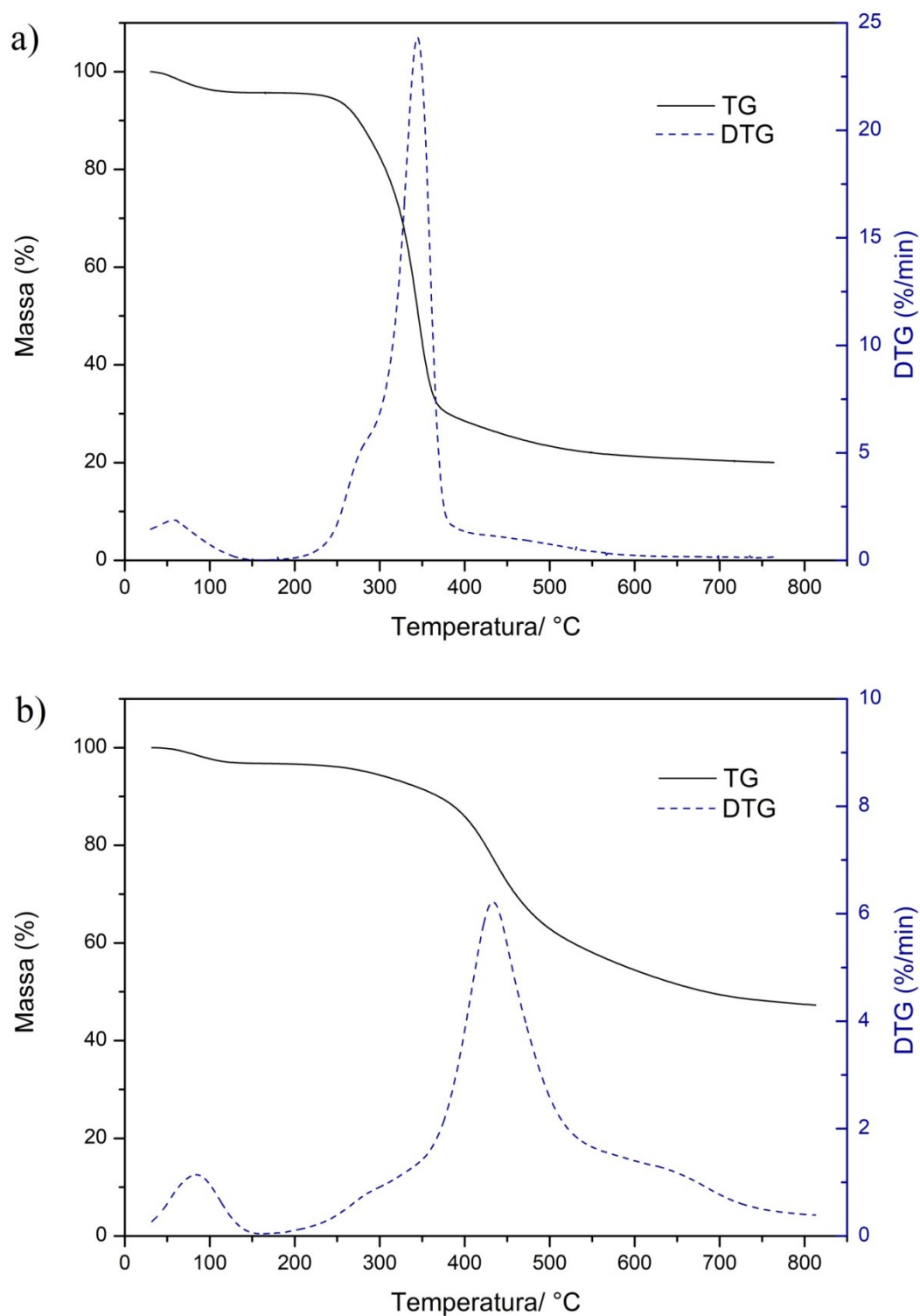
Esse comportamento também foi verificado por Poletto (2016a). Isso porque, os extrativos são componentes de baixa massa molar e volatizam em temperaturas mais baixas, o que acelera o processo de degradação e, isso ocorrendo em um componente da madeira, pode acelerar a degradação dos demais componentes, reduzindo sua estabilidade térmica (POLETTO, 2006a; SHEBANI et al., 2008).

Pode-se também observar na TG do material sem extrativos uma diminuição do teor de carbono fixo, material restante após o término da análise, em relação ao material *in natura*, o que indica de provávelmente parte do carbono fixo foi retirado com a extração dos extrativos.

Segundo Nakashima (2017), o teor de carbono fixo está diretamente relacionado ao poder calorífico superior. O que pode explicar a diminuição do PCS obtido no material sem extrativos observado nos três materiais. A relação entre os extrativos e o PCS também foi observada por Demirbas (2005). Jenkins (1989) verificou que o aumento de 1 % de carbono acarreta no aumento de 0,39 MJ/kg do poder calorífico superior.

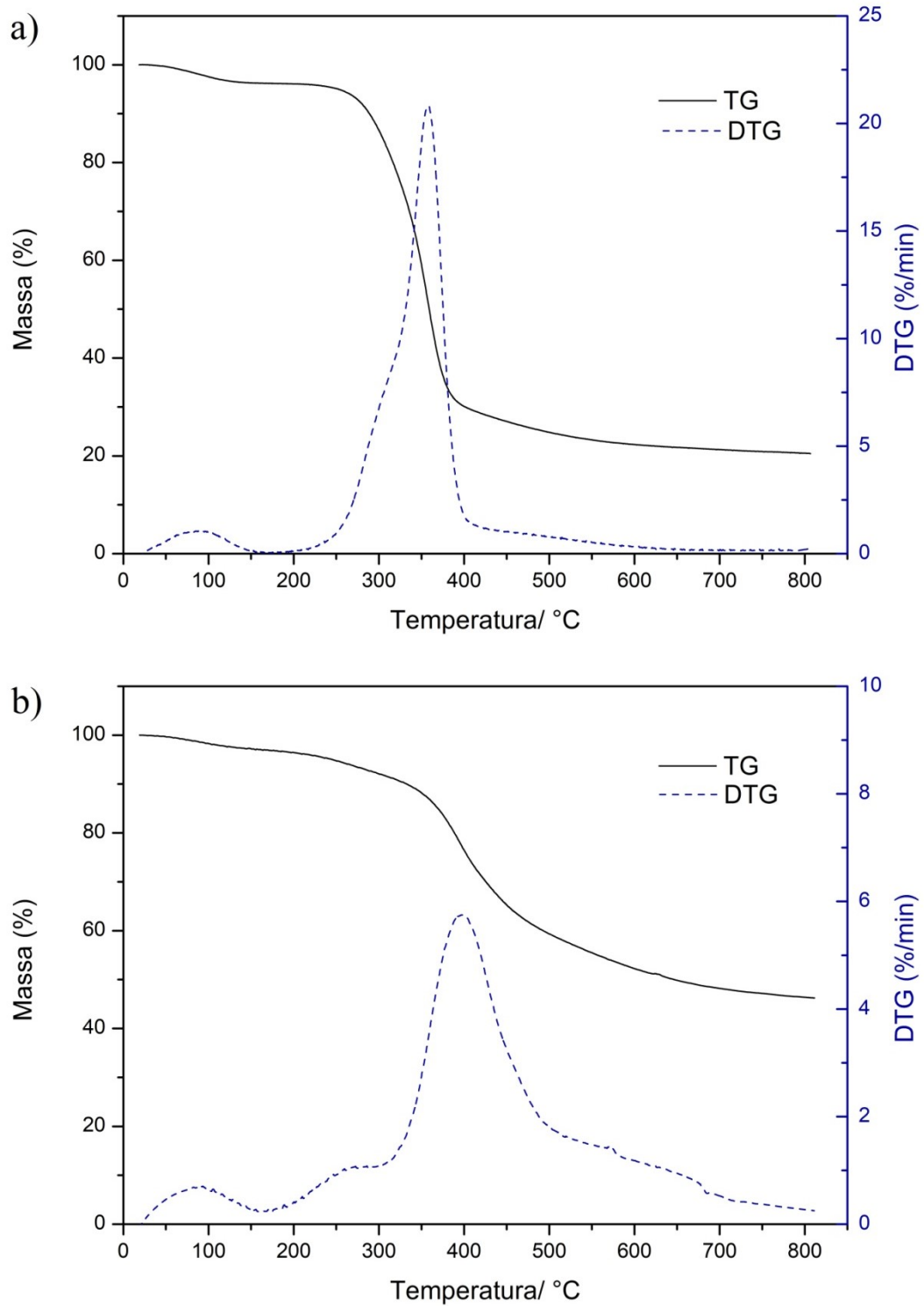
As Figuras 17 a 19 apresentam as TGs e DTGs obtidas em atmosfera de nitrogênio dos componentes das biomassas, holocelulose e lignina, os quais foram obtidos a partir dos procedimentos para a determinação de suas concentrações. Haykiri-Acma, Yaman e Kucukbayrak (2010) mostraram que a pirólise dos componentes isolados quimicamente resulta em valores próximos da literatura, que utiliza compostos purificados.

Figura 17. TG e DTG a) holocelulose e b) lignina do pinus.



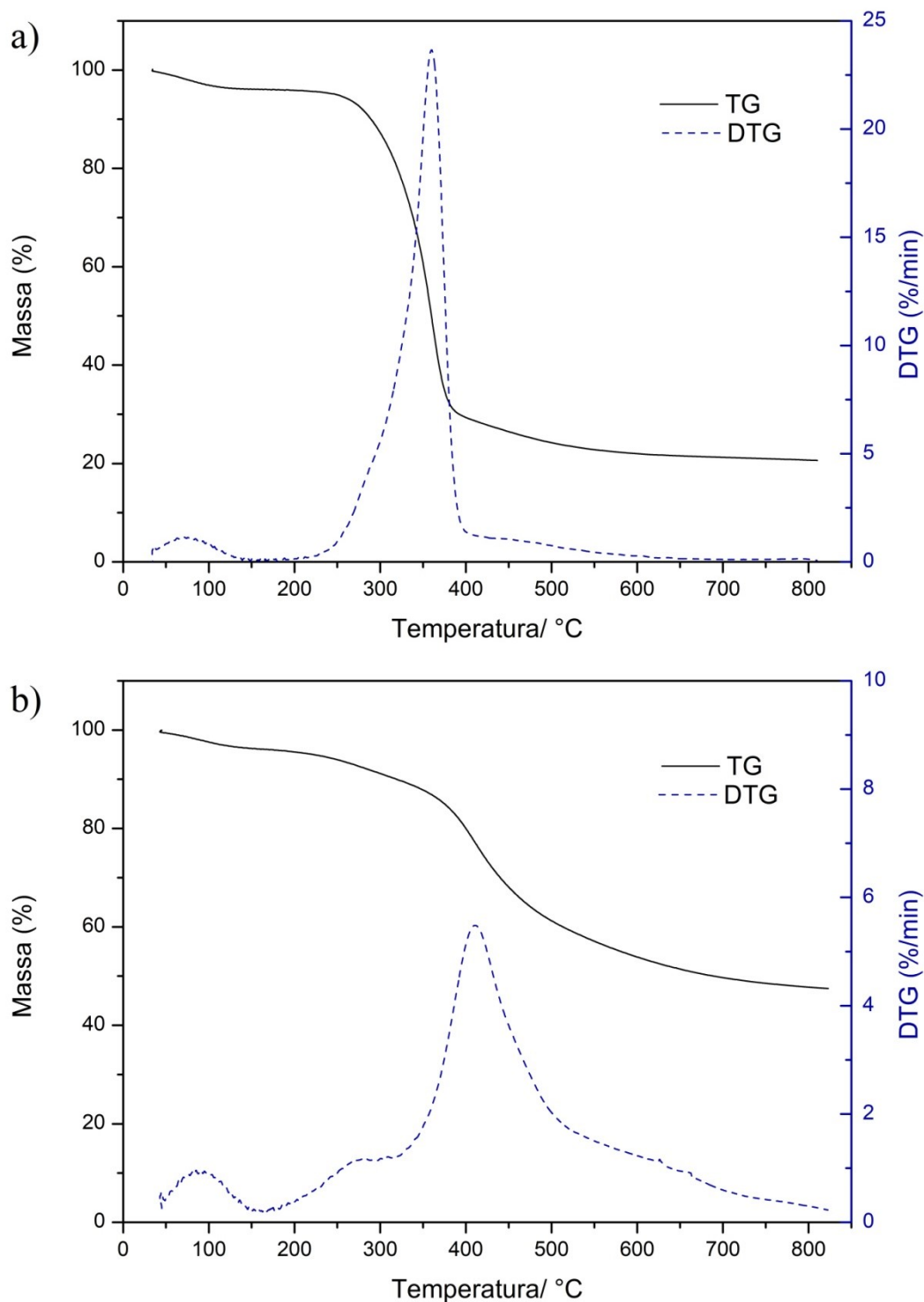
Fonte: Autoria própria.

Figura 18. TG e DTG a) holocelulose e b) lignina do eucalipto.



Fonte: Autoria própria.

Figura 19. TG e DTG a) holocelulose e b) lignina do bagaço de cana-de-açúcar.



Fonte: Autoria própria.

Observando-se as curvas das holoceluloses (Fig. 17a, 18a e 19a), pode-se perceber que os picos das DTGs ficaram em menores temperaturas, comparadas com as biomassas, e ainda houve o aumento na taxa de degradação, de 17 a 21 $\%.\text{min}^{-1}$, para as biomassas *in natura*, para 21 a 24 $\%.\text{min}^{-1}$, para a amostra isolada. Para a lignina a taxa de perda de massa por

tempo é menor que para a biomassa, sendo entre 5 a 6 $\% \cdot \text{min}^{-1}$. Com isso, pode-se entender a influência de cada componente no comportamento final da biomassa.

As TGs das ligninas (Fig. 17b, 18b e 19b) apresentaram uma massa restante de 46,12, 46,24 e 47,51 %, para o pinus, eucalipto e bagaço de cana-de-açúcar, respectivamente. Esses valores foram próximos ao analisado por Yang et al. (2007), o qual obtiveram um resíduo de 45,7 % da lignina. Entre os componentes da biomassa, a lignina é o mais estável termicamente e sua decomposição acontece mais lentamente, com baixa taxa de perda de massa. Este comportamento auxilia na manutenção da temperatura e proporciona uma contribuição energética sustentada durante a combustão (PIRES, 2013). A cinética da pirólise da lignina é mais lenta (YU et al., 2017) e a razão de aquecimento utilizada pode ter sido elevada para sua total degradação térmica.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir:

- A influência da composição química na degradação térmica da biomassa, podendo interferir em sua estabilidade térmica, como diferença nas taxas de degradação e temperatura de perda de massa;
- A presença de extrativos na biomassa fez com que o processo de degradação se iniciasse em temperaturas mais baixas e aumentou o poder calorífico em relação ao material sem extrativos;
- A análise termogravimétrica possibilitou verificar a degradação dos constituintes, dos quais as poliozes foram as primeiras a iniciarem sua degradação térmica, depois a celulose e a lignina apresentaram uma maior estabilidade térmica;
- Os valores obtidos da análise imediata a partir das curvas termogravimétricas indicaram uma proximidade aos valores encontrados nos procedimentos normativos, podendo ser utilizada como uma técnica rápida para caracterização;
- Todos os materiais têm potencial para geração de energia.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E872-13**: Standard Test Method for Volatile Matter in The Analysis Of Particulate Wood Fuels. 2016. 3p.

_____. **D1102-13**: Standard Test Method for Ash in Wood. 2016. 2 p.

_____. **E711-04**: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter. 8p.

_____. **E1721-09**: Standard Test Method for Determination of Acid-Insoluble Residue in Biomass. 2012. 3p.

_____. **D1110-13**: Standard Test Methods for Water Solubility of Wood. 2016.

_____. **D1106-13**: Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood. 2016. 2p.

_____. **D1104-56**: Method of Test for Holocellulose in Wood. 1978.

_____. **D1103-60**: Method of Test for Alpha-Cellulose in Wood. 1997.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - ANEEL. **Matriz de Energia Elétrica**. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.cfm>> Acesso: 10 jan. 2018.

ALÓ, L. L.; KONISHI, P. A.; BELINI, G. B.; SILVA, J. P.; MARTINS, M. P.; NAKASHIMA, G. T.; CARASCHI, J.C.; YAMAJI, F. M. Briquetes de Bagaço de Cana-de-Açúcar e Pó de Lixa de *Eucalyptus spp*: Caracterização e Equilíbrio Higroscópico. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 2, 2017.

BRASIL, D. S.; MARTINS, M. P.; NAKASHIMA, G. T.; YAMAJI, F. M. Use of sugarcane bagasse and candeia waste for solid biofuels production. **Floresta**, v. 45, n. 1, p. 185-192, 2015.

CAI, J.; HE, Y.; YU, X.; BANKS, S. W.; YANG, Y.; ZHANG, X.; YU, Y.; LIU, R.; BRIDGWATER, A. V. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 309-322, 2017.

CARNEIRO, A. C. O.; CAVALCANTE, R. S.; CASTRO, R. V. O.; CASTRO, A. F. N. M.; PIMENTA, A. S.; PINTO, E. M.; ALVES, I. C. N. Estudo da decomposição térmica da madeira de oito espécies da região do Seridó, Rio Grande do Norte, **Revista Árvore**, v. 37, p 1153-1163, 2013.

CASTRO, A. F. N. M.; CASTRO, R. V. O.; CARNEIRO, A. DE C. O.; SANTOS, R. C.; CARVALHO, A. M. M. L.; TRUGILHO, P. F.; MELO, I. C. N. A. Correlations between age,

wood quality and charcoal quality of eucalyptus clones. **Revista Árvore**, v. 40, n. 3, p.551-560, 2016.

CIFLORESTAS - CENTRO DE INTELIGÊNCIA EM FLORESTAS. **Pinus**. Disponível em: <<http://www.ciflorestas.com.br/texto.php?p=pinus>> Acesso em: 02 ago. 2017.

_____. **Eucalipto**. Disponível em: <<http://www.ciflorestas.com.br/texto.php?p=eucalipto>> Acesso em: 18 jan 2018.

CEPAGRI - CENTRO DE PESQUISAS METEOROLÓGICAS E CLIMÁTICAS APLICADAS À AGRICULTURA. **Clima dos municípios Paulistas - Sorocaba**. Disponível em: <http://www.cpa.unicamp.br/outras-informacoes/clima_muni_584.html> Acesso: 25 set. 2017.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Perfil do Setor do Açúcar e do Etanol no Brasil - Edição para a safra 2014-2015**. Brasília, 63 p. 2017.

DELMER, D. P.; AMOR, Y. Cellulose Biosynthesis. **The Plant Cell**, v. 7, p. 987-1000, 1995.

DEMIRBAS, A. Recent advances in biomass conversion technologies. **Energy Edu Sci Technology**, 6, p. 19-40, 2000.

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

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

_____. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. **Progress in energy and combustion in science**, v. 31, p. 171-192, 2005.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, p. 1-22, 2017.

DINIZ, J.; CARDOSO, A. DE L.; STAHL, J. A.; VILLETTI, M. A.; MARTINS, A. F. Poder calorífico da casca de arroz, caroço de pêssego, serragem de eucalipto e de seus produtos de pirólise. **Ciência e Natura**, v. 26, p. 25-32, 2004.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Projeção da demanda de energia elétrica para os próximos 10 anos (2017-2026)** - Nota Técnica DEA 001/17. 95 p. Rio de Janeiro: EPE, 2017.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, ultra structure and reactions**. New York: Walter de Gruyter. p. 26-105, 1989.

GARCIA, D. P.; CARASCHI, J. C.; VENTORIM, G. Decomposição térmica de pellets de madeira por TGA. **Holos**, Ano 32, v. 1, p. 327-339, 2016.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. **Fuel**, v. 117, p. 1139–1147, 2014.

GOLDEMBERG, J.; MOREIRA, J. R. **Política energética no Brasil**. Estudos Avançados. v. 19, p. 215-228, 2005.

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; KUCUKBAYRAK S. Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 759-764, 2010.

HANSTED, A. L. S.; NAKASHIMA, G. T.; MARTINS, M. P.; YAMAMOTO, H.; YAMAJI, F. M. Comparative analyses of fast growing species in different moisture content for high quality solid fuel production. **Fuel**, v. 15, p. 180-184, 2016.

IBÁ - INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório Ibá 2017**. 80 p. 2017.

JACINTO, R. C.; BRAND, M. A.; CUNHA, A. B.; SOUZA, D. L.; SILVA, M. V. Utilização de resíduos da cadeia produtiva do pinhão para a produção de pellets para geração de energia. **Floresta**, v. 47, n. 3, p.353-363, 2017.

JENKINS, B.M. Physical properties of biomass. In: KITANI, O.; HALL C. W. **Biomass Handbook**, New York: Gordon and Breach, 1989, Capítulo 5.2, p. 860-891.

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

JUIZO, C. G. F.; LIMA, M. R.; SILVA, D. A. Qualidade da casca e da madeira de nove espécies de Eucalipto para produção de carvão vegetal. **Agrária - Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 12, n. 3, p. 386-390, 2017.

KIM, K. H.; KIM, J.; CHO, T.; CHOI, J. W. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). **Bioresource Technology**, v. 118, p. 158-162, 2012.

MARAFON, A. C.; SANTIAGO, A. D.; AMARAL, A. F. C.; BIERHALS, A. N.; PAIVA, H. L.; GUIMARAES, V. S. **Uso da Biomassa para a geração de energia**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 30 p, 2016. (Embrapa Tabuleiros Costeiros. Documentos, 211).

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

MME, MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanco Energético Nacional 2017 (BEN)**. 61 p. 2017.

MÜLLER-HAGEDORN, M.; BOCKHORN, H.; KREBS, L.; MÜLLER, U. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 68-69, p. 231-249, 2003.

NAKASHIMA, G. T.; MARTINS, M. P.; SILVA, D. A.; CHRISOSTOMO, W.; YAMAJI, F. M. Aproveitamento de resíduos vegetais para a produção de briquetes. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 34, p. 22-29, 2014.

NAKASHIMA, G. T.; MARTINS, M. P.; HANSTED, A. L. S.; YAMAMOTO, H.; YAMAJI, F. M. Sugarcane trash for energy purposes: Storage time and particle size can improve the quality of biomass for fuel?. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 641-648, 2017.

NONES, D. L.; BRAND, M. A.; CUNHA, A. B.; CARVALHO, A. F.; WEISE, S. M. K. Determinação das propriedades energéticas da madeira e do carvão vegetal produzido a partir de *Eucalyptus benthamii*. **Floresta**, v. 45, n. 1, p. 57-64, 2015.

OMACHI, I. H.; RODRIGUES, L. G.; STOLF, M.; CANNAVAL, R.; SOBREIRO, R. Produção de biomassa florestal para exportação: o caso da Amcel. **Biomassa & Energia**, v. 1, n. 1, p. 29-36, 2004.

PADILLA, E. R. D.; PIRES, I. C. S. A.; YAMAJI, F. M.; FANDIÑO, J. M. M. Produção e Caracterização Físico-Mecânica de Briquetes de Fibra de Coco e Palha de Cana-de-Açúcar. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 5, p. 1334-1346, 2016.

PAULA, L. E. DE R.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, v. 17, n. 2, p. 237-246, 2011.

PELANDA, K. A.; POTULSKI, D. C.; SILVA, D. A. D.; FERRAZ, F. A. Avaliação das possíveis implicações do uso de diferentes biomassas florestais como biocombustível em geradores de vapor. **Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v. 6, p. 112-121, 2015.

PETTERSEN, R. C. The Chemical Composition of Wood. In: ROWELL, R. M. **The Chemistry of Solid Wood**. Washington, DC: American Chemical Society, 1984, Capítulo 2, p. 57-126.

PIRES, A. A. F. **Resíduos lignocelulósicos para biocombustível sólido: caracterização e termogravimetria aplicada**. 2013. 98 p. (Dissertação - Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2013.

POLETO, M. Effect of extractive content on the thermal stability of two wood species from Brazil. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 18, p. 435-442, 2016a.

_____. Thermal degradation and morphological aspects of four wood species used in lumber industry. **Revista Árvore**, v.40, p. 941-948, 2016b.

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

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, v. 75, p. 987-998, 1996.

DEVELOPMENT CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2008. ISBN 3-90005107-0

R STUDIO. RStudio: Integrated development environment for R (Version 0.96.122) [Computer software]. Boston, MA, 2012.

SALDARRIAGA, J. F.; AGUADO, R.; PABLOS, A.; AMUTIO, M.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA). **Fuel**, v. 140, p. 744-751, 2015.

SANTOS, R. C.; CARNEIRO, A. C. O.; TRUGILHO, P. F.; MENDES, L. M.; CARVALHO, A. M. M. L. Análise Termogravimétrica em clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal. **Cerne**, v. 18, n. 1, p.143-151, 2012.

SETZER, J. **Atlas climático e Ecológico do Estado de São Paulo**. Comissão Interestadual da Bacia Paraná-Uruguai, p. 61, 1996.

SILVA, D. A.; NAKASHIMA, G. T.; BARROS, J. L.; DA RÓZ, A. L.; YAMAJI, F. M. Caracterização de biomassas para a briquetagem. **Floresta**, v. 45, p. 713-722, 2015.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry. Fundamentals and applications**. Califórnia: Academic Press, 1993.

SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. **Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking**. Berlin: Springer-Verlag, 1998.

SHEBANI, A. N.; Van REENEN, A. J.; MEINCKEN, M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. **Thermochimica Acta**, v. 471, p. 43-50, 2008.

TEIXEIRA, C. M.; MARTINS, M. P.; YAMAMOTO, H.; CHRISOSTOMO, W.; YAMAJI, F. M. Caracterização Química de Resíduos de Eucalyptus sp. de Floresta de Curta Rotação para a Produção de Bioenergia. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 5, p. 1693-1701, 2016.

TROMBETA, N. DE C.; CAIXETA FILHO, J. V. Potencial e Disponibilidade de Biomassa de Cana-de-açúcar na Região Centro-Sul do Brasil: indicadores agroindustriais. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 55, n. 03, p. 479-496, 2017.

UNICA - UNIÃO DAS INDÚSTRIAS CANAVIEIRAS. **Área cultivada com cana-de-açúcar**. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-area-inep.php?idMn=34&tipoHistorico=6>>, acesso em: 18 jan 2018.

VANLOO, S.; KOPPEJAN, J. **Handbook of Biomass Combustion and Co-Firing**. 1. ed. London: Earthscan, 2008.

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

WHETTEN, R.; SEDEROFF, R. Lignin Biosynthesis. **The Plant Cell**, v. 7, p. 1001-1013, 1995.

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

YU, D.; XU, M.; SUI, J.; LIU, X.; YU, Y.; CAO, Q. Effect of coal particle size on the proximate composition and combustion properties. **Thermochimica Acta**, v. 439, p. 103-109, 2005.

YU, J.; PATERSON, N.; BLAMEY, J.; MILLAN, M. Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Fuel**, v. 191, p. 140–149, 2017.