

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

Natália Rodrigues de Carvalho

**ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA BIOMASSA E SEUS COMPOSTOS
(CELULOSE, HEMICELULOSE E LIGNINA)**

Sorocaba

2022

Natália Rodrigues de Carvalho

**ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA BIOMASSA E SEUS COMPOSTOS
(CELULOSE, HEMICELULOSE E LIGNINA)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis para obtenção do título de Mestre em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis

Orientação: Prof. Dr. Fabio Minoru Yamaji

Coorientação: Profa. Dra. Gabriela Tami Nakashima

Financiamento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

Sorocaba

2022

Carvalho, Natália Rodrigues de

Análise termogravimétrica da biomassa e seus compostos (celulose, hemicelulose e lignina) / Natália Rodrigues de Carvalho -- 2022.
64f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba
Orientador (a): Fabio Minoru Yamaji
Banca Examinadora: João Lúcio de Barros, Ana Larissa Santiago Hansted
Bibliografia

1. Termogravimetria. 2. Bioenergia. I. Carvalho, Natália Rodrigues de. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Natália Rodrigues de Carvalho, realizada em 17/06/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji (UFSCar)

Prof. Dr. João Lúcio de Barros (IFSP)

Profa. Dra. Ana Larissa Santiago Hansted (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis.

Dedico à minha família, amigos, à UFSCar-So, ao PPGPur e ao Grupo de Pesquisa Biomassa e Bioenergia, especialmente ao professor Fabio Yamaji por me acolher em seu laboratório e em sua grande família de orientados.

AGRADECIMENTO

Agradeço à Deus por todas as minhas conquistas até o momento e peço a sua benção para a vinda de novas.

“Eu posso ir muito além de onde estou [...]”

Celina Borges. Composição: Eros Biondini

RESUMO

CARVALHO, Natália Rodrigues de. Análise Termogravimétrica Da Biomassa E Seus Compostos (Celulose, Hemicelulose E Lignina). 2022. Dissertação de Mestrado em Nome do Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2022.

A biomassa lignocelulósica é uma das energias renováveis indicada na substituição dos combustíveis fósseis para a produção de bioenergia e mitigação das mudanças climáticas, visto sua ampla distribuição e quantidade, considerando-se os diversos tipos de biomassa e seus resíduos. No entanto, é necessário estudar o comportamento térmico da biomassa para que se adquira maior eficiência energética. Uma metodologia usual para compreender o comportamento térmico da biomassa é a análise termogravimétrica (TGA). Como a biomassa lignocelulósica possui composição complexa e heterogênea, na TGA as faixas de decomposição de seus compostos se sobrepõem em alguns pontos. Desse modo, têm sido utilizada a análise termogravimétrica dos compostos da biomassa- celulose, hemicelulose e lignina; a fim de elucidar as faixas de degradação e os parâmetros de cada constituinte isoladamente e como eles interferem na degradação térmica da biomassa *in natura*. O objetivo do trabalho foi analisar termicamente as biomassas cavaco de eucalipto e bagaço de cana-de-açúcar, bem como seus compostos – celulose, hemicelulose e lignina; a fim de compreender mais acerca dos processos de combustão e pirólise das biomassas. Foi realizada análise imediata e análise química das biomassas para obter os componentes da biomassa e analisar em termogravimetria. Os materiais analisados foram: celulose microcristalina, algodão, xilose, ligninas kraft e organosolv, cavaco de eucalipto (*in natura*, sem extrativos, holocelulose, alfacelulose, lignina) e bagaço de cana-de-açúcar (*in natura*, sem extrativos, holocelulose, alfacelulose, lignina). A curva DTG da xilose apresentou dois picos de degradação antes de 350 °C e estabilizou a degradação próximo a 400 °C, indicando menor resistência a degradação térmica. As curvas DTG do algodão, celulose microcristalina, alfacelulose de cavaco de eucalipto e alfacelulose de bagaço de cana-de-açúcar apresentaram faixa de degradação estreita e pico de degradação máxima acentuado entorno de 300-400 °C. As curvas DTG das ligninas (lignina kraft, lignina organosolv, lignina do eucalipto e lignina do bagaço) registraram uma degradação menos acentuada, abrangendo amplas faixas de temperatura- entre 270 e 560 °C, comprovando a estabilidade e resistência do material a degradação térmica. O bagaço de cana-de-açúcar demonstrou ser mais estável termicamente que o eucalipto. De maneira geral, tanto para o eucalipto como para o bagaço, as curvas TG e DTG da biomassa *in natura*, sem extrativos, holocelulose e alfacelulose foram

semelhantes, mas observa-se a omissão gradativa do pico correspondente a temperatura de deflexão antes do ponto de decomposição máxima (Tsh) e o estreitamento da base do pico de degradação máxima na curva DTG, comportamento este que provavelmente está associado a perda de compostos secundários/extrativos e da hemicelulose. Para traçar precisamente as curvas TG e DTG, bem como realizar estudos cinéticos, recomenda-se o uso de diferentes taxas de aquecimento.

Palavras-chave: Termogravimetria, Bioenergia; Degradação térmica.

ABSTRACT

CARVALHO, Natalia Rodrigues de. Thermogravimetric Analysis Of Biomass And Its Compounds (Cellulose, Hemicellulose And Lignin). 2022. Master's Dissertation on behalf of the Graduate Program in Planning and Use of Renewable Resources – Federal University of São Carlos, Sorocaba, 2022.

Lignocellulosic biomass is one of the renewable energies indicated in the replacement of fossil fuels for the production of bioenergy and mitigation of climate change, given its wide distribution and quantity, considering the different types of biomass and its residues. However, it is necessary to study the thermal behavior of biomass in order to achieve greater energy efficiency. A usual methodology to understand the thermal behavior of biomass is thermogravimetric analysis (TGA). As lignocellulosic biomass has a complex and heterogeneous composition, in TGA the decomposition ranges of its compounds overlap at some points. Thus, thermogravimetric analysis of biomass-cellulose, hemicellulose and lignin compounds has been used; in order to elucidate the degradation ranges and parameters of each constituent separately and how they interfere in the thermal degradation of in natura biomass. The objective of this work was to thermally analyze the biomass of eucalyptus wood chips and sugarcane bagasse, as well as their compounds – cellulose, hemicellulose and lignin; in order to understand more about the combustion and pyrolysis processes of biomass. Proximate analysis and chemical analysis of the biomasses were performed to obtain the components of the biomass and analyze in thermogravimetry. The materials analyzed were: microcrystalline cellulose, cotton, xylose, kraft and organosolv lignins, eucalyptus chips (in natura, without extractives, holocellulose, alphacellulose, lignin) and sugarcane bagasse (in natura, without extractives, holocellulose, alphacellulose, lignin). The xylose DTG curve showed two degradation peaks before 350 °C and stabilized the degradation near 400 °C, indicating less resistance to thermal degradation. The DTG curves for cotton, microcrystalline cellulose, alpha cellulose from eucalyptus chips and alpha cellulose from sugarcane bagasse showed a narrow degradation range and a sharp peak of maximum degradation around 300-400 °C. The DTG curves of lignins (kraft lignin, organosolv lignin, eucalyptus lignin and bagasse lignin) showed a less pronounced degradation, covering wide temperature ranges - between 270 and 560 °C, proving the stability and resistance of the material to thermal degradation. Sugarcane bagasse proved to be more thermally stable than eucalyptus. In general, for both eucalyptus and bagasse, the TG and DTG curves of in natura biomass, without extractives, holocellulose and alphacellulose were similar, but there was a gradual omission of the peak corresponding to the deflection temperature before the point of deflection. maximum decomposition (T_{sh}) and the narrowing of the base of the maximum degradation peak in the DTG curve, a behavior that is probably associated with the loss of secondary/extractive compounds and hemicellulose. To accurately plot the TG and DTG curves, as well as perform kinetic studies, it is recommended to use different heating rates.

Keywords: Thermogravimetry, Bioenergy; Thermal degradation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 BIOMASSA E BIOENERGIA.....	14
2.2 BIOMASSA VEGETAL	15
2.3 FONTES DE BIOMASSA	16
2.3.1 Eucalipto.....	16
2.3.2 Cana-de-açúcar.....	17
2.4 COMPOSIÇÃO	19
2.5 ANÁLISES	21
2.5.1 Análise química.....	22
2.5.2 Termogravimetria.....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 PREPARO DAS BIOMASSAS	28
3.2 ANÁLISE IMEDIATA	29
3.3 ANÁLISE QUÍMICA.....	29
3.3.1 Extrativos	30
3.3.2 Lignina Klason	30
3.3.3 Holocelulose.....	30
3.3.4 Alfacelose.....	31
3.4. TERMOGRAVIMETRIA	31
4 RESULTADOS	32
4.1 ANÁLISE IMEDIATA E QUÍMICA	32
4.2 TERMOGRAVIMETRIA	34
5 CONCLUSÕES/ CONSIDERAÇÕES FINAIS	54
APENDICE – A	63

1 INTRODUÇÃO

A biomassa é a energia renovável amplamente disponível e utilizada no mundo, com o intuito de reduzir o uso de fontes fósseis e conseqüentemente, mitigar as mudanças climáticas e promover a independência energética (BANU et al, 2021). O uso da biomassa lignocelulósica para geração de energia, de forma ampla e desconsiderando alguns aspectos, possui um balanço de carbono nulo, visto que o carbono liberado durante a queima foi capturado da atmosfera durante o processo de fotossíntese realizado pelas plantas (CHEN et al., 2021b).

Para garantir a eficiência energética é necessário entender o comportamento da biomassa nos processos de degradação térmica, como a combustão e a pirólise. Por meio de análises termogravimétricas da biomassa é possível estudar os parâmetros cinéticos e compreender os processos de degradação térmica da biomassa (BLÁZQUEZ et al., 2019). A análise termogravimétrica é uma técnica analítica, rápida e eficiente, que permite com pouca quantidade de amostra, traçar curvas de perda de massa em função do tempo ou temperatura, sob atmosferas inerte ou oxidante (TENORIO & MOYA, 2013; BLÁZQUEZ et al., 2019). Ao utilizar a termogravimetria, é possível aumentar a eficiência energética identificando a faixa de temperatura adequada aos processos de pirólise e combustão para cada tipo de biomassa, as fases de reações endotérmicas e exotérmicas existentes, e a perda de massa associada a qualidade do combustível (COSTA et al., 2004).

A biomassa é composta principalmente de celulose (40% a 50%), lignina (10% a 40%) e hemiceluloses (20% a 40%) (WANG et al., 2021; KAN et al, 2020; MCKENDRY, 2002; ZHENG et al., 2021). Como as faixas de temperatura da hemicelulose e celulose se sobrepõem e a decomposição da lignina compreende uma ampla faixa de temperatura (DÍEZ et al., 2020), a definição precisa de onde se inicia e termina a decomposição de cada componente da biomassa é prejudicada. Logo, o estudo térmico isolado desses compostos facilitaria na identificação das faixas de decomposição de cada componente da biomassa lignocelulósica e como eles interferem na curva termogravimétrica.

Desse modo, o objetivo do trabalho foi analisar termicamente as biomassas cana-de-açúcar e cavaco de eucalipto, bem como os principais compostos da biomassa- celulose hemicelulose e lignina, a fim de identificar os padrões de degradação dos compostos na curva termogravimétrica da biomassa, permitindo uma compreensão maior acerca dos processos de combustão e pirólise da mesma.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA E BIOENERGIA

Segundo a Organização Mundial das Nações Unidas (2019), a população mundial em 2019 de 7,7 bilhões pode crescer 10% até 2030, atingindo 8,5 bilhões; e pode aumentar ainda mais, chegando a 9,7 e 10,9 bilhões em 2050 e 2100, respectivamente. Tal rápido crescimento populacional constitui desafio à sustentabilidade (ONU, 2019).

O crescimento populacional e desenvolvimento industrial das últimas décadas aumentou a demanda por energia e consequentemente pelo uso dos combustíveis fósseis. O uso exacerbado de combustíveis fósseis leva ao esgotamento do mesmo e intensifica as emissões de CO₂, responsáveis pelo aquecimento global (KAN et al., 2020). Diante da natureza finita dos combustíveis fósseis, da insegurança energética e da mudança climática, busca-se por energias alternativas mais sustentáveis, tais como as renováveis (MACKAY, 2009; HADIAN & MADANI, 2015; PADILLA-RIVERA et al., 2019). Contudo, para ocorrer a redução das emissões atmosféricas de CO₂ é necessário adotar um consumo eficiente de bioenergia (KOOHNDHAR et al., 2021).

A Empresa de Pesquisa Energética (EPE) define energia renovável como aquela que utiliza de recursos inesgotáveis, enquadrando-se na definição a hídrica, solar, eólica, geotérmica, oceânica, de hidrogênio e de biomassa. Outro conceito importante atrelado, está o de energia limpa, utilizado para designar as fontes não geradoras de gases do efeito estufa - GEE, que incluem não somente as renováveis, mas também a nuclear.

Segundo o Centro Brasileiro de Infra Estrutura (2020), atualmente a China é o país que mais produz e investe em Energias Renováveis no mundo, possuindo o maior mercado mundial em energia eólica e solar. Em segundo lugar encontra-se os Estados Unidos, e em terceiro o Brasil, em detrimento ao grande potencial hidrelétrico do país. De acordo com a Agência Internacional de Energia (2021) e a Empresa de Pesquisa Energética (2021), 48,4% da matriz energética brasileira pertence às renováveis -ano base 2020; enquanto na matriz energética mundial apenas 13,8% -último levantamento feito em 2018. Já na matriz elétrica, mundialmente as renováveis representaram 23% do total, enquanto no Brasil representaram 84,8% da matriz. Ao tratar de pesquisa acadêmica e desenvolvimento tecnológico em bioenergia, a Alemanha lidera nos últimos trinta anos, seguida pela Itália, Espanha e Suécia (GRANDO et al., 2013; PADILLA-RIVERA et al., 2019).

Dentre as energias renováveis, a biomassa é uma das mais atrativas devido sua disponibilidade global (SAHOO et al., 2022). No Brasil, a participação das renováveis na matriz

se dá pela biomassa da cana (19,1%), hidráulica (12,6%) e lenha e carvão vegetal (8,9%) (IEA, 2021; EPE, 2021). No estudo de Baležentis et al. (2019), ao fixar demais variáveis no modelo da curva Ambiental de Kuznets (EKC), para analisar a redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE), o aumento de 1% no uso de biomassa na matriz energética de países da União Europeia reduziria 0,089% nas emissões em GEE, enquanto outras renováveis reduziria apenas 0,025%. Ainda, de acordo com IBA (2021), só o setor de base florestal, a partir dos 9,55 milhões de hectares de florestas plantadas para fins industriais e dos 6 milhões de hectares de florestas para conservação, é capaz de gerar um estoque de carbono de 4,5 milhões de CO₂ equivalente (eq).

Segundo Dhillon & Wuehlisch (2013), espera-se que a biomassa renovável desempenhe papel multifuncional, abrangendo os setores de energia, bens e serviços, conservação da biodiversidade e mitigação de impactos ambientais. Isto porque a utilização da biomassa como combustível insere-se em um cenário dinâmico, envolvendo outras fontes de energia e dependendo das inter-relações dos mais diversos segmentos produtivos (SIMIONI et al., 2018).

2.2 BIOMASSA VEGETAL

Biomassa refere-se a todo o material orgânico proveniente de plantas terrestres e aquáticas, produzido a partir do processo de fotossíntese, no qual a energia solar é armazenada em ligações químicas dos componentes estruturais da biomassa e convertida em material vegetal (MCKENDRY, 2002). Isto significa que o carbono liberado durante a queima da biomassa é proveniente da captura de CO₂ atmosférico realizado pelas plantas durante a fotossíntese, caracterizando um balanço neutro de emissões em carbono, quando considerado um manejo adequado deste recurso (CHEN et al., 2021b; SAHOO et al., 2022).

A biomassa lignocelulósica, também denominada pela sigla em inglês LCB, é uma potencial fonte de energia para a substituição dos combustíveis fósseis, proporcionando a diminuição das emissões de gases do efeito estufa -GEE, favorecendo a captura de carbono atmosférico (CO₂) e produzindo bioenergia e bioprodutos (BANU et al, 2021).

Na literatura existem várias formas de classificar a biomassa. Os diferentes tipos de biomassa utilizados para produção de energia podem ser categorizados como culturas energéticas, resíduos da colheita, esterco, resíduos orgânicos industriais e domésticos, resíduos sólidos orgânicos municipais, lodo de esgoto e resíduos agrícolas e florestais (PADILLA-RIVERA et al., 2019; KAN et al., 2020). Segundo Kan et al. (2020), a biomassa lignocelulósica pode ser classificada como: *softwood* (madeiras moles), *hardwood* (madeiras duras) e herbáceas. Enquanto para McKendry (2002) há quatro tipos principais de biomassa- plantas

lenhosas, gramíneas, plantas aquáticas e adubos. Já Nogueira (2003), classifica os biocombustíveis da madeira, também chamados dendrocombustíveis, em: combustíveis diretos da madeira – a madeira é produzida para ser utilizada direta ou indiretamente como biocombustível; combustíveis indiretos da madeira – são subprodutos da exploração florestal e do processamento industrial, podendo ser resíduos sólidos, líquidos ou gasosos; e combustíveis de madeira recuperada – madeira derivada das atividades socioeconômicas que pode ser usada direta ou indiretamente como biocombustível.

A dendroenergia envolve a biomassa energética lignocelulósica e seus subprodutos, principalmente os renováveis, com enfoques técnicos, socioeconômicos e ambientais, utilizados na produção florestal, no pré-processamento dos recursos florestais, na conversão energética, e na sua utilização (SALOMON & FILHO, 2007).

A biomassa pode produzir energia elétrica/térmica, combustível e matéria-prima química (Mc KENDRY, 2002; WANG et al., 2021). A biomassa vegetal pode ser convertida em combustíveis gasosos (biogás e gás de síntese), líquidos (bio-óleo, bioetanol) e sólidos (carvão, lenha, briquetes, blendas, pellets, biochar), utilizando técnicas termoquímicas, químicas, biológicas e físicas. (WANG et al., 2021, KAN et al., 2020; ANCA-COUCÉ et al., 2020). As características físico-químicas de cada tipo de biomassa influenciam diretamente a combustão, impactando nas emissões, no consumo de energia, nos níveis de oxigênio e na temperatura da câmara de combustão (CARDOZO et al., 2014).

2.3 FONTES DE BIOMASSA

Neste tópico aprofundou-se a revisão de literatura para eucalipto e cana-de-açúcar, as duas fontes de biomassa que foram objetos de estudo deste trabalho.

2.3.1 Eucalipto

O interesse por biomassa florestal cultivada tem aumentado em função do alto potencial renovável e produtivo, bem como à insegurança proporcionada por outras fontes de energia, tornando-se uma das fontes de energia renovável mais promissoras no Brasil (BRITO, 2007; LOPES et al., 2016). De acordo com o Relatório de 2021 da Indústria Brasileira de Árvores, o Brasil possui 9,55 milhões de hectares plantados para fins industriais, fornecendo matéria-prima sustentável para produção de painéis de madeira, pisos laminados, celulose, nanocelulose, papel, lignina, biomassa, carvão vegetal e energia. Os gêneros mais cultivados no território brasileiro são o *Eucalyptus* sp. e o *Pinus* sp., atingindo respectivamente o valor de 7,47 (78%) e 1,7 (18%) milhões de hectares plantados (SCALET et al., 2014; IBÁ, 2021). Os estados que

se destacam no setor de florestas plantadas são: Minas Gerais - 2,3 M ha; São Paulo - 1,55 M ha; Mato Grosso do Sul - 1,14 M ha; Paraná - 1,01 M ha; Rio Grande do Sul - 0,88 M ha; e Santa Catarina - 0,69 M ha (IBÁ, 2021). Além dos benefícios econômicos, as florestas podem gerar mais de 1,5 milhões de postos de trabalho diretos e indiretos para a sociedade e ajudar no controle das emissões de gases do efeito estufa devido o potencial estimado de 4,5 milhões de estoque de CO₂ eq (IBÁ, 2021). Segundo Foelkel (2016) os plantios de eucalipto conseguem sequestrar entre 35 e 60 t.ha.⁻¹ano⁻¹ de CO₂.

Diante da dificuldade de garantir o suprimento da demanda por madeira nos diversos segmentos, novas técnicas de cultivo estão sendo desenvolvidas (EMBRAPA, 2008; ROCKWOOD, 2008). As florestas energéticas, por exemplo, são maciços florestais que empregam técnicas de plantio, manejo e melhoramento genético visando uma maior produção de energia por área em menor espaço de tempo, tendo as espécies de eucalipto como as mais indicadas para o cultivo (NOGUEIRA & LORA, 2003; OLIVEIRA et al., 2021). As florestas energéticas diminuem a pressão na demanda por madeira evitando o desmatamento de florestas nativas e auxiliam na mitigação das mudanças climáticas, visto que possuem balanço neutro de carbono (CUNHA et al., 2021).

O Brasil se destaca mundialmente pela alta produtividade em madeira de eucalipto – 36,8 m³.ha⁻¹ (IBÁ, 2021); e pela sua utilização bioenergética (OLIVEIRA et al., 2021). Essa alta produtividade deve-se ao clima favorável e as técnicas de manejo e melhoramento desenvolvidas (CUNHA et al., 2021).

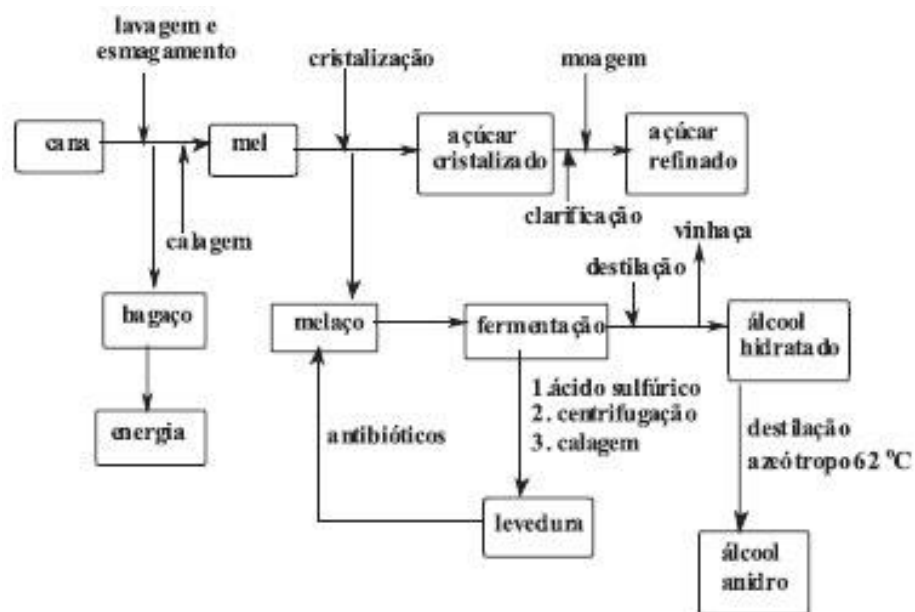
De acordo com Brun (2017), apesar de não haver restrições de espécies para fins energéticos, existem características intrínsecas da madeira, como massa específica, poder calorífico e carbono fixo, que direcionam a escolha da espécie ideal para essa finalidade. A partir da caracterização da biomassa, por exemplo, é possível determinar a umidade, as propriedades químicas, físicas, mecânicas e geométricas, melhorando a eficiência energética da produção (GONÇALVES et al., 2007). Segundo Protásio et al. (2020), as características determinantes nos clones de eucalipto para fins de combustão são produtividade energética, densidade energética, taxa máxima de combustão, teores de extrativos solúveis em acetona e teor de voláteis.

2.3.2 Cana-de-açúcar

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (IEA, 2021). A cana-de-açúcar gera como produtos açúcar, etanol e energia para o mercado (POLTRONIERE et al., 2021). Na Figura 1, retirada do trabalho de Rodrigues (2011), é apresentado de forma simplificada o

processo produtivo da cana-de-açúcar. No setor sucroenergético extrai-se da cana um caldo rico em sacarose (mel) que é destinado à produção de açúcar e etanol; o processamento da cana gera como resíduo o bagaço de cana, um material lignocelulósico fibroso que pode ser considerado um subproduto quando aproveitado para geração de energia térmica e elétrica em caldeiras (BARBOSA, s.d.). Segundo Rodrigues (2011), de 1 tonelada de cana é possível produzir cerca de 57 kg de açúcar, 50,6 l de etanol, 140 kg de bagaço e 140 kg de resíduos secos. O açúcar é destinado a indústria alimentícia; o etanol é utilizado como combustível e como matéria-prima em indústrias de bebidas e cosméticos; o bagaço é utilizado nas próprias usinas para geração de energia; e o resíduo de fermento é consumido pela indústria de ração animal (RODRIGUES, 2011).

FIGURA 1- ESQUEMA SIMPLIFICADO DA TRANSFORMAÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR EM AÇÚCAR E ETANOL



Fonte: (RODRIGUES, 2011)

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (2021), a cana-de-açúcar possui grande potencial no setor de biocombustíveis, visto a produção de etanol e seus subprodutos. A estimativa de produção total de cana-de-açúcar para safra 2021/2022 é de 8.264,4 mil ha ou de 568.430,2 mil toneladas colhidas, com uma produção estimada de 33,9 milhões de toneladas de açúcar e de 24,8 bilhões de litros de etanol; a região centro-sul é a que mais se destaca na produção, sendo os principais estados produtivos: São Paulo, Goiás, Minas Gerais e Mato

Grosso do Sul (CONAB, 2021). Segundo Hofsetz & Silva (2012), a cada 1 tonelada de cana é gerado aproximadamente 0,3 toneladas do resíduo de bagaço de cana, este resíduo pode ser reaproveitado em usinas para geração de energia. Desse modo, tendo em vista a estimativa de produção de cana-de-açúcar para a safra 2021/2022, no Brasil será gerado em torno de 170.529,06 mil toneladas de bagaço.

Analogamente às florestas energéticas, desenvolveu-se melhoramento e sistemas de produção da cana para geração de energia. Um exemplo é a cana-energia, variedade desenvolvida a partir de eventos de introgressão genética (transferência ou introdução permanente de genes) entre híbridos de cana-de-açúcar que apresentavam características genéticas de baixa fibra e alta sacarose e híbridos de cana-de-açúcar e espécies silvestres, principalmente *Saccharum spontaneum* L., que apresentavam alto teor de fibra e baixo teor de sacarose. Isto proporcionou uma planta com maior concentração de fibra que sacarose e com produtividade de biomassa duas vezes maior que a cana-de-açúcar, que pode estar relacionada a presença de grande quantidade de perfilhos e de um sistema radicular vigoroso contendo rizomas (CRUZ et al., 2021; POLTRONIERE et al., 2021). Os principais açúcares encontrados nos clones de cana-energia, avaliados por Fanelli et al. (2020), foram a glicose (43-47%), xilose (26-30%) e arabinose (1,7-2,53%).

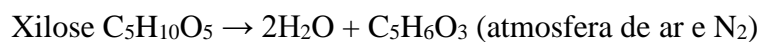
2.4 COMPOSIÇÃO

A composição química principal da biomassa vegetal ou lignocelulósica é de celulose, (40-50% em massa), hemiceluloses (20-40% em massa) e lignina (10-40% em massa) (WANG et al., 2021; KAN et al., 2020; MCKENDRY, 2002; ZHENG et al., 2021). Também há na biomassa os compostos secundários, como pequenas quantidades de extrativos (ceras, gorduras, óleos, proteínas, aminoácidos, pectinas) e cinzas (minerais inorgânicos, como Ca, K, Fe, Mg, Mn, Al, Si etc.) (WANG et al., 2011; WANG et al., 2014; STEFANIDIS et al., 2014; ZHENG et al., 2021; VAZ JÚNIOR & SOARES, 2014). A composição da biomassa pode variar de acordo com a espécie, tipo de solo, clima, cultivo etc. (VAZ JÚNIOR & SOARES, 2014). Para aprimorar o entendimento pirolítico da biomassa e aumentar a eficiência de usinas termoquímicas é importante entender o comportamento e as propriedades químicas e físico-químicas dos constituintes da biomassa – celulose, hemiceluloses e lignina (SHEN et al., 2010). Segundo Foelkel (2016), os compostos que mais interferem no poder calorífico da biomassa são: 1º Lignina – pois possui entre 60% e 64% de carbono elementar na composição; 2º Teor de carbono; e 3º Teor de extrativos graxos (ceras, óleos e resinas). Aprofundando o conhecimento acerca de cada componente da biomassa, melhora-se a otimização da separação

da celulose, hemicelulose e lignina, proporcionando a geração de bioprodutos de alto valor (XIAO et al., 2020).

A celulose, fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_m$, é um polissacarídeo semicristalino com unidades de D- glicose e β -1,4-glicosídeo ligados, possuindo regiões mais ordenadas (cristalinas) e menos ordenadas (amorfas) (KAN et al., 2020; LIN et al., 2021; MARTÍN-LARA et al, 2017). A celulose é insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos, enquanto as hemiceluloses são mais fáceis de serem hidrolisadas (LIN et al., 2021). O eucalipto é a espécie lenhosa que está sendo mais utilizada para a produção de celulose, principalmente nas regiões tropicais por apresentar rápida taxa de crescimento, alta produtividade e plasticidade, quando comparado com outras espécies lenhosas (OHRA-AHO et al., 2018; PÉREZ-CRUZADO et al., 2011; PURSER et al., 2021).

As hemiceluloses, fórmula química $(C_5H_8O_4)_m$ onde m representa o grau de polimerização, são polissacarídeos heterogêneos, amorfos e ramificados, compostos por açúcares (pentoses- manose, xilose e arabionose; e hexoses- glicose e galactose) e ácidos metilglucurônico e galaturônico (MCKENDRY, 2002; LIN et al., 2021; MARTÍN-LARA et al, 2017). Os principais polissacarídeos da madeira de eucalipto são a celulose e as xilanas (OHRA-AHO et al., 2018). O xilano é uma pentose e, assim como as demais hemiceluloses, possui menor estabilidade térmica que a celulose; tal estabilidade diminui com a presença dos grupos laterais nas xilanas (SHEN et al., 2010; OHRA-AHO et al., 2018). Logo, as hemiceluloses, decompõe-se termicamente com mais facilidade que a celulose devido sua estrutura amorfa (LIN et al., 2021). Segundo Felsner (2001), a decomposição térmica da xilose pode ser descrita pelas equações abaixo:



A celulose é o composto orgânico mais abundante na natureza, em segundo lugar está a lignina (SANTOS et al., 2014). A lignina trata-se de uma macromolécula tridimensional, de grande massa molecular, altamente reticulada, insolúvel em água, heterogênea, tendo como precursores primários álcoois (monolignóis) p-cumaril, coniferil e sinapil, os quais estão ligados em entre si por ligações do tipo CO (β -O-4', 4-O-5' e α -O-4') e ligações CC (estruturas fenilcumarana e resinol, 5-5' e β -1') (EL-SAYED & MOSTAFA, 2014; WATKINS et al., 2015; LAURICHESSE & AVÉROUS, 2014; RALPH et al., 2004; WĄDRZYK et al., 2021). Desses

monolignóis originam-se as subestruturas fenólicas p-hidroxifenil (H – álcool cumarílico), guaiacil (G - álcool coniferílico) e siringil (S - álcool sinapil) (LAURICHESSE & AVÉROUS, 2014).

Segundo Lint et al. (2021), a lignina possui mais resistência a degradação que a celulose e a hemicelulose; sua complexa estrutura reticulada torna a resistente a degradação térmica. Tal complexidade está relacionada às ligações entre as unidades constitucionais (C3C6), formadas durante o processo de polimerização / lignificação (MONTEIRO et al., 2004). A estrutura e proporção relativa de cada ligação varia em função da origem da lignina e da metodologia de extração empregada (YUAN et al., 2013). Existem diversos métodos de extração da lignina, tais como kraft, soda, organosolv, Klason. O método mais eficiente de separação das fibras da madeira na produção de papel e celulose é o kraft, contudo, certa quantidade de lignina residual permanece na suspensão de fibras celulósicas, tornando a polpa escura e necessitando a fase de branqueamento no processo produtivo (IBARRA et al., 2005). Segundo Ibarra et al. (2005), a lignina residual se assemelha mais à lignina da madeira moída do que a lignina kraft. Logo, frações nativas de lignina preservam-se na pasta celulósica, enquanto a lignina kraft possui uma modificação mais forte. Ao contrário da lignina Kraft, a lignina de polpação acetossolve (vertente da organosolv) apresenta teor de pureza mais alto, menor percentual de degradação, baixo teor de sólidos inorgânicos e ausência de compostos de enxofre (RODRIGUES et al., 2020).

Até pouco tempo, a lignina era vista apenas como um resíduo indesejável na produção de papel e celulose, sendo reaproveitada no processo por meio da queima direta e geração de energia, ou utilizada para aplicações de baixo valor agregado (SANTOS et al., 2014). Ao longo dos anos tem sido estudado aplicações mais nobres para a lignina, tal como a substituição de produtos da indústria petroquímica (emulsificantes, tintas, pisos sintéticos, aglutinantes, termoendurecíveis, dispersantes, tintas etc.), permitindo o desenvolvimento de uma economia circular e sustentável (WATKINS et al., 2015; JOHN et al., 2022).

2.5 ANÁLISES

A composição dos diferentes tipos de biomassa é heterogênea, por isso a necessidade do desenvolvimento de tecnologias inovadoras e eficazes na determinação das características do material, visando o melhor aproveitamento da biomassa, desde a utilização energética até o desenvolvimento de novos produtos (VAZ JÚNIOR & SOARES, 2014). Diante da alta heterogeneidade da biomassa, é importante realizar coletas representativas, bem como a padronização dos métodos utilizados para preparo e execução de análises, de modo que os

resultados reflitam as verdadeiras propriedades de cada biomassa (VAZ JÚNIOR & SOARES, 2014).

2.5.1 Análise química

Afim de identificar a aplicabilidade de cada biomassa, realizam-se técnicas analíticas de determinação da composição química (JÚNIOR & SOARES, 2014). Na biomassa, lignina, hemicelulose e celulose se organizam em estruturas complexas e únicas, contudo, para gerar produtos de maior valor agregado, é necessário isolar essas frações lignocelulósicas (TARASOV et al., 2018) de forma eficiente. Para fins energéticos a composição e estrutura da biomassa também são importantes, visto que influenciam de forma significativa a eficiência energética. Os processos de fracionamento da biomassa mais utilizados são de hidrólise, polpação e bioconversão (TARASOV et al., 2018).

Na produção de celulose, o processo kraft é o mais utilizado por ser um processo de cozimento contínuo, ter mínimas perdas químicas (95% a 97% de recuperação dos reagentes) e máxima eficiência energética (ALVES et al., 2015). Segundo Júnior & Brito (2008), o processo kraft é um processo de polpação química derivado do processo soda e foi criado por C. F. Dahl em 1879; é composto pelas etapas: preparação da madeira, polpação, lavagem e depuração, branqueamento; os agentes de deslignificação são o sulfeto de sódio (Na_2S) e o hidróxido de sódio (NaOH). A polpação Kraft produz uma polpa de qualidade com altos níveis de alvura e é um método aplicável à maioria dos tipos de madeira (JÚNIOR & BRITO, 2008).

2.5.2 Termogravimetria

Segundo Cavalheiro (1995), as técnicas termo analíticas são utilizadas para medir a variação de uma propriedade física de um material em função do tempo ou temperatura. Essas técnicas são nomeadas conforme a propriedade física analisada e a técnica relacionada, conforme Tabela 1 adaptada de Cavalheiro et al. (1995) e Lever et al. (2014).

TABELA 1 - PROPRIEDADES FÍSICAS MEDIDAS E TÉCNICAS RELACIONADAS, EM ANÁLISE TÉRMICA

Propriedade Física	Técnica Relacionada	Sigla Usada	Notas da sigla técnica
Calor	Calorimetria de varrimento		
Massa	Termogravimetria	TG	Estudo da variação de massa em função do tempo ou temperatura
	Determinação isobárica de variação de massa	-	
	Determinação de Gás-envolvido	EGD	
	Análise de gás envolvido	EGA	São determinadas natureza e/ou quantidade de gás/vapor
	Termoanálise de emissão	ETA	Liberação e medição do gás radioativo retido no interior da amostra
	Análise temoparticulada	TPA	Desprendimento de partículas
Temperatura	Termometria	-	Determinação por curva de aquecimento / resfriamento
	Análise Térmica Diferencial	DTA	Medição da diferença de temperatura entre uma substância e o material de referência (termicamente inerte) em função da temperatura, sob uma programação controlada de temperatura
Pressão	Termomanometria		Detecção da evolução do gás por alteração da pressão

	Termobarometria		Estudo da pressão exercida por uma amostra densa nas paredes de uma célula com volume constante
Estrutura	Termoderectometria Termospectrometria		Estudo da natureza composicional da amostra
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial	DSC	Mede a diferença entre as taxas de fluxo de calor em uma amostra e um material de referência
Dimensões	Termodilatometria	TD	Medidas das dimensões
Características Mecânicas	Análise termomecânica	TMA	Medição de deformações
	Análise termomecanométrica	DMA	Determinação dos módulos (armazenamento / perda)
Características Acústicas	Termossonimetria	-	Estudo do som emitido
	Termoacustimetria	-	Estudo do som absorvido
Características Ópticas	Termoptometria	-	Grupo de técnicas em que uma característica óptica é estudada
	Termonimetria	TL	Medição da luz emitida
Características Elétricas	Termoanálise dielétrica	DEA	Medição da constante/perda dielétrica
	Corrente Termicamente Estimulada	TSC	Medição da corrente elétrica
Características Magnéticas	Termomagnetometria	-	Frequentemente combinada com TGA

Fonte: Adaptada de Cavalheiro et al. (1995) e Lever et al. (2014).

Os processos de pirólise e combustão dos materiais lignocelulósicos podem ser compreendidos a partir de curvas termogravimétricas (TG) (BLÁZQUEZ et al., 2019). De

acordo com a nomenclatura publicada pela ICTAC -International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (2014): “Análise Térmica (TA) é o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, à medida que amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada.” A Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica analítica que permite traçar a curva de perda de massa em função do tempo ou temperatura (curva TG), bem como analisar a relação entre massa e temperatura (curva DTG), sob atmosfera inerte (por exemplo nitrogênio) ou oxidante (oxigênio ou ar) (TENORIO & MOYA, 2013; BLÁZQUEZ et al., 2019; POSTAWA et al., 2022). De acordo com Rambo et al. (2015), a derivada termogravimétrica (DTG) apresenta as informações mais acentuadas e melhora a resolução do termograma, facilitando a interpretação dos resultados das análises termogravimétricas.

A pirólise é um processo que ocorre em atmosfera inerte, no qual a biomassa é convertida em frações gasosa, líquida (óleo ou alcatrão) e sólida (carvão) (BLÁZQUEZ et al., 2019). Enquanto, a combustão ocorre na presença de oxigênio, sendo o carbono oxidado a dióxido de carbono e o hidrogênio oxidado a água, resultando na geração de cinzas residuais e liberação de calor, caracterizando uma reação de oxidação exotérmica (FERREIRA et al., 2016). Segundo Browne (1958), a pirólise e a combustão da madeira podem ser descritos em 4 zonas:

- Zona A (até 200 °C) - ocorre desidratação da camada superficial da madeira; forma-se vapor d'água e por vezes, traços de dióxido de carbono, ácidos fórmicos e acético, e glioxal; reações de oxidação exotérmica;
- Zona B (200 à 280 °C) – a pirólise permanece lenta; formam-se gases não combustíveis; reações endotérmicas presentes;
- Zona C (280 à 500 °C) - inicia-se a pirólise ativa de forma repentina e exotérmica; são formados gases e vapores combustíveis (monóxido de carbono, metano, formaldeído, ácidos fórmico e acético, metanol e posteriormente hidrogênio); o resíduo da zona transforma-se em carvão vegetal; pode ocorrer combustão com chamas se os gases forem inflamados;

Zona D (acima de 500 °C) – resíduos compostos principalmente de carbono; reações secundárias vigorosas com produtos altamente pirolíticos e inflamáveis, como a reação do carbono com o dióxido de carbono e vapor d'água formando monóxido de carbono, hidrogênio e formaldeído.

As rotas termoquímicas da biomassa consideradas mais eficientes são a combustão, pirólise, gaseificação e liquefação (KAN et al., 2020). A torrefação e a hidrotermia também são outros processos de conversão térmica utilizados (BRIDGWATER, 2003; CHEN et al, 2020;

CHEN et al., 2021a). A conversão termoquímica tem como benefícios baixo tempo de reação, recuperação eficiente de nutrientes e possibilidade de trabalho com diversos resíduos (CHEN et al., 2021b).

Os resultados de TG são afetados pelos parâmetros experimentais e por isso, o operador deve ter cuidado durante os ensaios para não comprometer a natureza, precisão e exatidão dos resultados e assim, tornar possível a reprodução dos mesmos (CAVALHEIRO, 1995; MATOS et al., 2000). Segundo El-Sayed & Mostafa (2014), as taxas de degradação térmica e energia de ativação são influenciadas pela taxa de aquecimento, pela atmosfera do ensaio e pelo tipo de amostra utilizada. Outros parâmetros de influência são os de origem instrumental e que na maioria dos casos, não podem ser controlados pelo operador, tais como: geometria do forno, tipo de porta amostra, condutividade térmica dos materiais do forno, etc. (CAVALHEIRO, 1995). A quantidade de energia dos materiais varia conforme composição química, granulometria, densidade aparente, parâmetros do ensaio (razão de aquecimento, atmosfera, tempo e faixa de temperatura), e diminui com a presença de umidade e minerais (EL-SAYED & MOSTAFA, 2014). Maiores massas de amostra deslocam as transições para temperaturas superiores (CAVALHEIRO, 1995). Aumentando a taxa de aquecimento, a principal perda de massa ocorrerá a temperaturas superiores devido principalmente ao tipo de ligação presente nos compostos analisados (CAVALHEIRO, 1995; ZANATTA et al., 2013). Amostras mais adensadas também elevam as temperaturas de perda de massa, devido maior dificuldade em se decompor (CAVALHEIRO, 1995). Enquanto que se o gás da atmosfera for igual aos produtos de decomposição da amostra e, ou o fluxo de gás for aumentado, as transições serão retardadas e as temperaturas de perda de massa diminuirão (CAVALHEIRO, 1995).

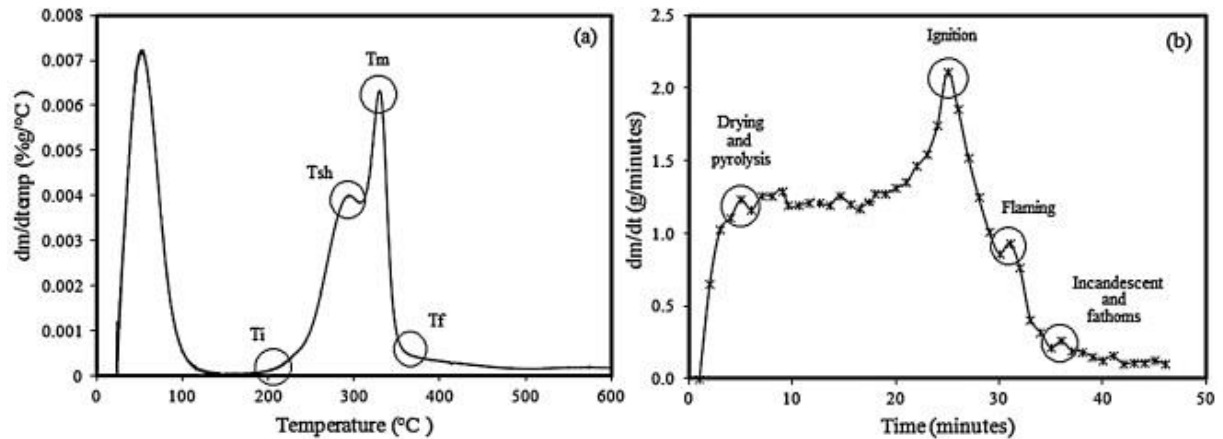
Segundo Ionashiro et al. (2014), os três modos de programas mais utilizados em TGA são:

1. Análise termogravimétrica isotérmica – registro da massa da amostra em função do tempo, mantendo-se temperatura constante;
2. Análise termogravimétrica quase-isotérmica – aquecimento ou resfriamento da amostra mantendo a massa constante ou a variação de massa não atingindo o valor máximo preestabelecido. Ao atingir esse parâmetro, a temperatura deve permanecer constante até estabilização da massa ou a variação de massa atingir um valor mínimo determinado;
3. Análise termogravimétrica dinâmica – aquecimento da amostra, em ambiente com mudança de temperatura predeterminada e preferencialmente numa razão de aquecimento linear.

O método isotérmico é o mais utilizado em TGA, pois incluem vantagens como utilização de poucas amostras, possibilidade de estudar os mecanismos de decomposição térmica e calcular diversos parâmetros cinéticos sob diferentes temperaturas, ausência de erros por indução térmica e tempo experimental inferior comparado a outras análises de caracterização térmica da biomassa (EL-SAYED & MOSTAFA, 2014; CONESA & SOLER, 2017).

Os parâmetros que podem ser analisados a partir do ensaio de TG da biomassa são: T_i – temperatura inicial de decomposição; W_{ti} – porcentagem de massa restante até o início da decomposição; T_{onset} – trata-se do início extrapolado do evento térmico e é mais utilizada nas análises termograviméticas pela facilidade de identificação em relação à temperatura inicial; m_{Tonset} – porcentagem de massa restante até atingir T_{onset} ; T_{sh} – temperatura de deflexão antes do ponto de decomposição máxima; W_{tsh} - massa restante até a temperatura de deflexão; T_m – temperatura de decomposição máxima; W_{tm} – massa restante até a temperatura de máxima decomposição; T_f - temperatura onde ocorre a estabilização da decomposição da biomassa; e W_{tf} - massa final onde ocorre a estabilização da decomposição térmica da biomassa; $T_{off-set}$ ou $endset$ – é o final do evento térmico extrapolado; $m_{Toff-set}$ – é a massa restante até atingir a $T_{off-set}$ (TENORIO & MOYA, 2013; PEREIRA, 2013). T_f também foi denominada na literatura como temperatura de burnout ou temperatura de queima, onde a taxa de perda de massa diminui de forma consistente para menos de 1%/min (EL-SAYED & MOSTAFA, 2014). A Figura 1, retirada do artigo de Tenorio & Moya (2013), em (a) ilustra cada parâmetro que pode ser identificado nas curvas de TG e em (b) as fases da decomposição térmica da biomassa- Drying and pyrolysis (secagem), Ignition (Ignição), Flaming (), Incandescent (Incandescência).

FIGURA 2 - DIFERENTES PARÂMETROS PRESENTES DURANTE A ANÁLISE DE TG PARA *A. ACUMINATA* (A) E DIFERENTES ESTÁGIOS DURANTE O TESTE DE QUEIMA DE *T. oblonga* A 60% EM MC (B).



Fonte: (TENORIO & Moya, 2013)

Além dos estudos do comportamento da degradação térmica da biomassa e de parâmetros cinéticos, de acordo com Díez et al. (2020), a combinação de análise termogravimétrica e predição de modelos cinéticos, chamada de metodologia TGA-PKM, permite a determinação rápida, fácil e menos onerosa das frações lignocelulósicas das biomassas, se comparada aos métodos químicos usuais.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para analisar o comportamento térmico das biomassas e seus compostos, foram analisados materiais considerados padrões dos compostos de biomassa, as biomassas in natura, e materiais resultantes de processos de análises químicas das biomassas. Foram utilizados como padrões o algodão e a celulose microcristalina para representar a celulose, a xilose puríssima para hemicelulose e as ligninas kraft e organosolv para representar a lignina. As biomassas analisadas foram: bagaço de cana-de açúcar – proveniente de uma usina de cana; e cavado de eucalipto – proveniente de indústria de painéis de madeira. As biomassas foram preparadas para análises químicas conforme as normas e a cada etapa foram retiradas amostras para realizar a termogravimetria, obtendo as biomassas nas seguintes condições: in natura- possui todos os compostos em sua originalidade; biomassa após processo de extrativos – biomassa sem extrativos; holocelulose – composta de celulose e hemicelulose; alfacelulose – não contém as hemiceluloses; e lignina klason insolúvel. A seguir é detalhado cada procedimento metodológico:

3.1 PREPARO DAS BIOMASSAS

As amostras de bagaço de cana-de-açúcar e cavaco de eucalipto foram previamente trituradas em moinho tipo Willey MA – 340 e secas em estufa, na temperatura de 105 ± 2 °C,

até estabilização do peso das amostras. E a umidade base seca das biomassas foi determinada em balança determinadora de umidade.

3.2 ANÁLISE IMEDIATA

A análise imediata foi realizada em duplicata. Os cadinhos foram previamente calcinados para evitar contaminações nas amostras. Pesou-se 1,5 g de material para cada repetição, em cadinho com tampa. Os cadinhos foram colocados em mufla a 900 °C por 10 minutos, sendo 3 minutos com a tampa da mufla aberta e 7 minutos com a tampa fechada. Após, os cadinhos foram condicionados em dessecador por 30 minutos e realizou-se a pesagem (de CARVALHO et al., 2021). O cálculo dos teores de voláteis foi feito de acordo com a equação 1:

$$TV = (m_i - m_f) \div m_i \times 100 \quad (1)$$

sendo: TV: teor de voláteis (%); m_i : massa inicial (g); m_f : massa final (g).

Em seguida realizou-se a análise de cinzas. Os cadinhos foram colocados na mufla à 600 °C por 6 h (até peso constante). O cálculo dos teores de cinzas foi realizado de acordo com a equação 2:

$$TC = (m_2 - m_1) \div m \times 100 \quad (2)$$

sendo: TC: teor de cinzas (%); m : massa da amostra isenta de umidade (g); m_1 : massa do cadinho (g); m_2 : massa do cadinho mais o resíduo após período em mufla (g).

O teor de carbono fixo (TCF) foi obtido de acordo com a Equação 3:

$$TCF = 100 - (TV + TC) \quad (3)$$

sendo: TCF: teor de carbono fixo (%); TC: teor de cinzas (%); TV: teor de voláteis (%).

3.3 ANÁLISE QUÍMICA

Em seguida foi realizada a análise química, que inclui: extrativos, lignina klason, holocelulose, alfacelulose e cinzas.

3.3.1 Extrativos

O teor de extrativos foi determinado via Soxhlet - ciclohexano/etanol e água quente; conforme TAPPI T 204 cm-97, tendo o fluxo ajustado para ocorrer no mínimo 24 ciclos num período de 4 a 5 horas. Após esse período as amostras foram secas em estufa a 60 °C por 24 horas e pesadas para determinação do teor de extrativos totais.

3.3.2 Lignina Klason

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado baseado na norma ASTM D1106-96. A análise foi realizada em duplicata, para cada repetição foi pesado 1 g de material seco e sem extrativos, condicionado em béquer com 15 ml de solução aquosa de ácido sulfúrico (H₂SO₄) a temperatura de 10 a 15 °C. A mistura foi macerada e mantida a banho de gelo a 2 °C. Em seguida, a mistura com o material completamente disperso foi vedada e mantida sob agitação a 20 °C, durante 2 horas. Após esse período, adicionou-se 200 ml de água destilada e a mistura do béquer em um Erlenmeyer de 500 ml, completou-se o volume com água destilada até atingir a marcação de 300 ml, obtendo-se uma solução diluída de 3% de H₂SO₄ que foi fervida por 4 horas, mantendo-se volume constante. Repetiu-se o banho de gelo por 30 minutos e realizou-se a filtração a vácuo da solução, tomando o cuidado de lavar a solução com água destilada até atingir pH neutro. O papel filtro foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas e pesado em balança analítica para calcular o teor de lignina Klason.

3.3.3 Holocelulose

Teor de Holocelulose foi determinado baseado na norma ASTM D1104-56. A análise foi realizada em duplicata para cada tratamento. Para cada repetição foram pesados 3 g de material sem extrativos que foram acondicionados em Erlenmeyer de 500 ml, contendo 120 ml de água destilada, 2,5 g de clorito de sódio a 80% e 1 ml de ácido acético glacial. O recipiente foi tampado e aquecido em banho-maria a 70 °C sob agitação constante. Foram feitas duas adições de 2,5 g de clorito de sódio e 1 ml de ácido acético glacial passados 1 e 2 horas de análise. Após a última adição, o recipiente manteve-se em aquecimento e agitação por mais 3 horas, totalizando 5 horas de experimento. Em seguida, foi feito o banho de gelo por 30 minutos e realizou-se a filtração a vácuo da solução, tomando o cuidado de lavar a solução com água destilada até atingir pH neutro. O papel filtro foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas e pesado em balança analítica para o cálculo de holocelulose.

3.3.4 Alfacelose

Teor de alfacelulose foi determinado baseada na norma ASTM D1103-60. A análise foi realizada em duplicata para cada tratamento. Para cada repetição foram pesados 1 g de holocelulose e adicionado 10 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 17,5%. A mistura ficou em repouso por 2 minutos e macerada por 8 minutos. Após foi feita outra adição de 10 ml da solução de 17,5% NaOH. Passado mais 20 minutos de repouso, foi adicionado 40 mL de água destilada e realizada a filtração a vácuo, tomando o cuidado de lavar a solução com água destilada até atingir pH neutro. O papel filtro foi seco em estufa a 60 °C por 18 horas e pesado em balança analítica para calcular o teor de alfacelulose.

3.4. TERMOGRAVIMETRIA

Os ensaios termogravimétricos (TGA) foram realizados no Laboratório de Pesquisa Biomassa e Bioenergia, localizado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), campus Sorocaba, utilizando Analisador Termogravimétrico Pyris 1 TGA (Perkin Elmer), na faixa de temperatura de 30 até 950 °C e taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹, sob fluxo contínuo de nitrogênio gasoso (N₂) de alta pureza 99,999% a 20ml.min⁻¹, com cadinho de platina (ZANATTA et al., 2016; de CARVALHO et al., 2021). Posteriormente, os dados dos ensaios foram utilizados para gerar as curvas termogravimétricas (TG) e as derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) no programa Origin Pro Versão 8.5. A Tabela 1 mostra a relação de materiais analisados em análise termogravimétrica (TGA).

TABELA 2 - MATERIAIS ANALISADOS EM ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Materiais	Origem	mi (mg)
Algodão	algodão disponível no comércio	4,663466
Celulose Microcristalina P.A.	Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.	4,113312
D (+) Xilose Puríssima (Hemicelulose)	Dinâmica Química Contemporânea Ltda.	4,504288
Lignina Oragnosolv	Lignina extraída de cavaco de eucalipto pelo processo kraft	4,411383

Lignina extraída do bagaço de cana-de açúcar pelo		
Lignina Kraft	processo organosolv	4,594811
Bagaço in natura	Resíduo agrícola	4,522459
Bagaço sem extrativos	Resíduo agrícola	4,673395
Holocelulose do Bagaço	Resíduo agrícola	4,315348
Alfacelulose do Bagaço	Resíduo agrícola	4,535866
Lignina do Bagaço	Resíduo agrícola	4,570200
Eucalipto in natura	Resíduo florestal	4,322328
Eucalipto sem extrativos	Resíduo florestal	4,695791
Holocelulose do Eucalipto	Resíduo florestal	4,208675
Alfacelulose do Eucalipto	Resíduo florestal	4,217484
Lignina do Eucalipto	Resíduo florestal	4,381079

De acordo com a fabricante Labsynth, a celulose microcristalina P. A. é um produto comercial para análises de aspecto sólido e coloração branca, inodoro, pH (5 : 40) entre 5,0 – 7,0 e solúvel em água. A Xilose ($C_5H_{10}O_5$) e a Maltose ($C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$) são açúcares puros, adquiridos também comercialmente para análises. Enquanto que as ligninas são provenientes de processo de extração química, uma é proveniente de polpação kraft de empresa de papel e celulose, e outra de polpação organosolv segundo metodologia descrita por Rodrigues et al (2020).

4 RESULTADOS

4.1 ANÁLISE IMEDIATA E QUÍMICA

Na Tabela 3 são apresentados os resultados de umidade e análise imediata, e na Tabela 4 a análise química para as biomassas bagaço de cana-de-açúcar e cavaco de eucalipto.

TABELA 3 – UMIDADE E ANÁLISE IMEDIATA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E EUCALIPTO

Material	Análise Imediata			
	U (%)	TV (%)	TCF (%)	TC (%)
Bagaço de Cana-de-Açúcar	9,90	79,37 ± 0,93	16,31 ± 0,03	4,33 ± 0,90
Cavaco de Eucalipto	11,20	82,18 ± 1,04	17,04 ± 1,39	0,78 ± 0,35

*Média ± desvio padrão

TABELA 4 – ANÁLISE QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E EUCALIPTO

Material	Análise Química				
	Extrativos (%)	Lignina (%)	Holocelulose (%)	Hemicelulose (%)	Alfacelulose (%)
Bagaço de Cana-de-Açúcar	12,75 ± 0,44	11,87 ± 1,12	62,88 ± 0,83	27,64 ± 3,18	35,23 ± 3,18
Cavaco de Eucalipto	11,43 ± 0,58	16,09 ± 1,48	65,75 ± 0,82	25,96 ± 2,38	39,79 ± 2,38

*Média ± desvio padrão

Observa-se que as umidades dos materiais estão adequadas para uso energético ($U < 35\%$) (FOELKEL, 2016). O bagaço de cana-de-açúcar apresentou maiores teores de cinzas, extrativos e hemicelulose, enquanto que o cavaco de eucalipto apresentou maiores teores de voláteis, carbono fixo, lignina, holocelulose e alfacelulose. Os teores de Holocelulose (65,75%) e cinzas (0,78%) do cavaco de eucalipto foram próximos aos encontrados por Medeiros et al. (2016) para *Eucalyptus urugrandis*, no trabalho o autor teve como resultados: 6,51% de extrativos totais, 26,70% de lignina, 66,12% de holocelulose e 0,67% de cinzas. Para o bagaço, os teores de carbono fixo (16,31%), extrativos (12,75%) e hemicelulose (27,64%) foram

próximos aos encontrados na literatura. Silva et al. (2021), analisou três variedades de bagaço de cana-de-açúcar e encontrou teor de voláteis entorno de 84%, carbono fixo de 14% e cinzas entorno de 2%. No trabalho de Rodrigues et al. (2020), o bagaço de cana-de-açúcar apresentou 14,44% de teor de extrativo totais, 20,09% de lignina klason total, 79,48% de holocelulose, 28,01% de hemicelulose, 51,47% de alfacelulose e 2,07% de cinzas.

4.2 TERMOGRAVIMETRIA

Na Figura 3 são mostradas as curvas termogravimétricas e na Figura 4 as curvas derivadas da termogravimetria para cada componente principal da biomassa: a celulose representada pelo algodão e a celulose microcristalina; a lignina representada pela lignina resultante de processo de extração Kraft e de extração organosolv; e a hemicelulose representada pela xilose. No Apêndice A são apresentados os parâmetros das curvas termogravimétricas dos materiais analisados sob forma de dados numéricos.

FIGURA 3 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG) DOS COMPONENTES DA BIOMASSA

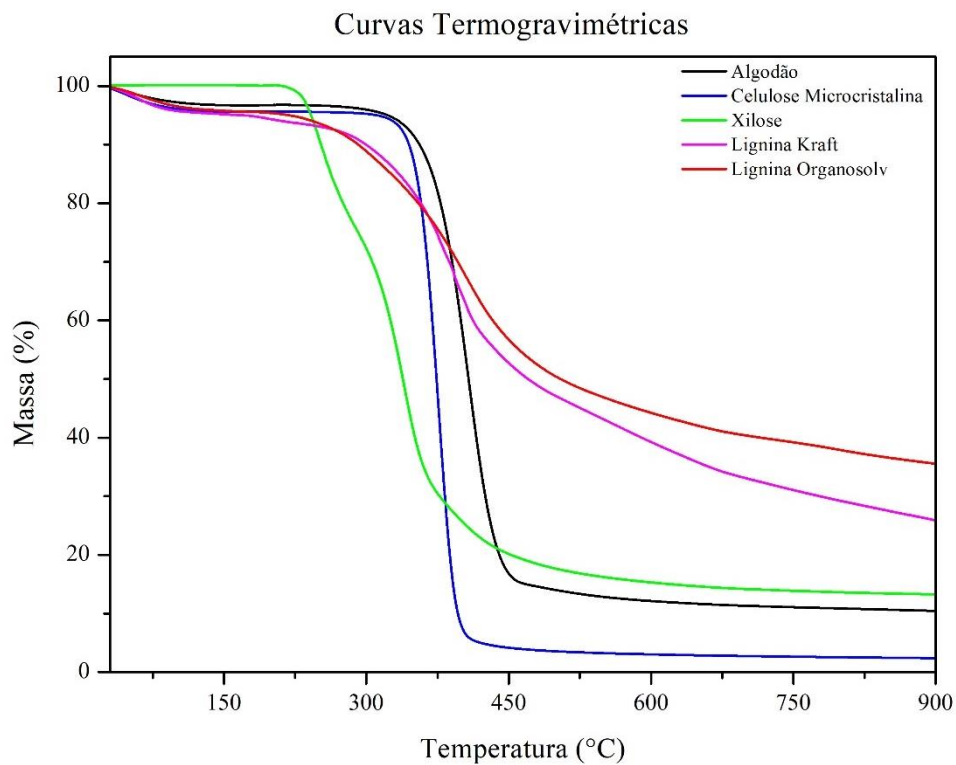
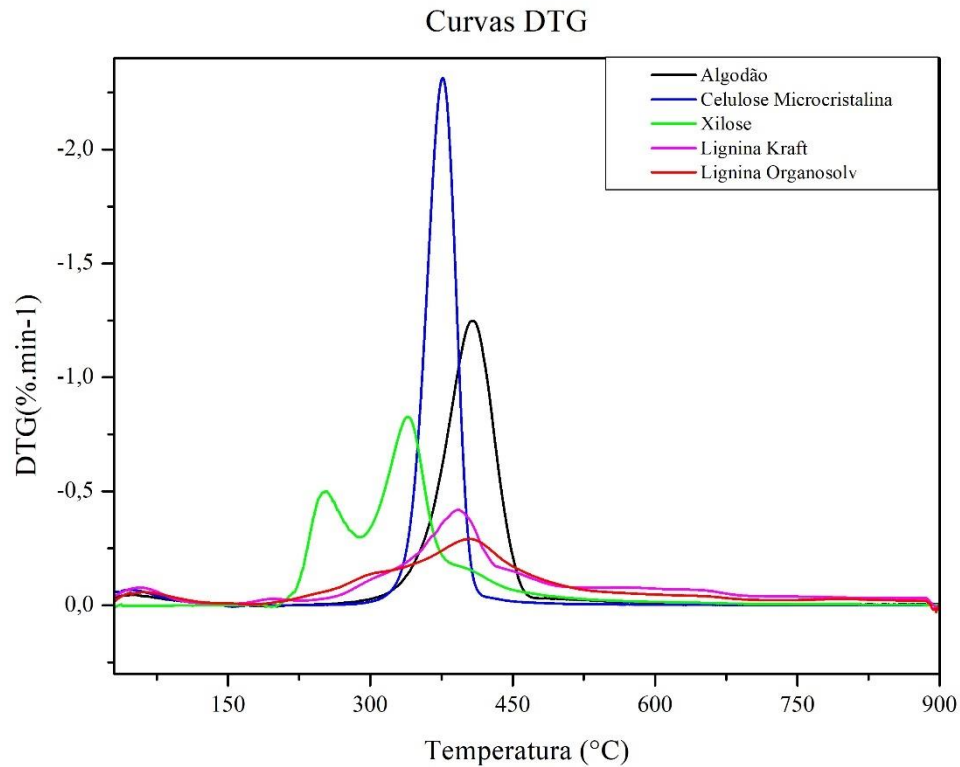


FIGURA 4 - CURVAS DERIVADAS DA TERMOGRAVIMETRIA (DTG) DOS COMPONENTES BIOMASSA



Observa-se que a perda de umidade para todos os materiais iniciou próxima à 50 °C, indicada pelo pico nas curvas DTG até 100 °C. As ligninas (lignina do bagaço, lignina do cavaco, lignina kraft e organosolv) apresentaram menores delta Y e maiores amplitudes da faixa de degradação, isto indica a resistência das ligninas a degradação térmica, resultando numa maior massa residual. Observa-se, também, que apenas bagaço in natura, cavaco de eucalipto in natura, cavaco de eucalipto sem extrativos, xilose, lignina kraft e lignina organosolv apresentaram temperatura de deflexão antes do ponto de decomposição máxima. De maneira geral, os parâmetros de temperatura foram superiores para bagaço em relação aos do eucalipto, quando comparado o mesmo composto, ou seja, o bagaço de cana-de-açúcar apresentou-se mais estável termicamente que o eucalipto.

Segundo Matos et al. (2000), a identificação de compostos intermediários em curvas termogravimétricas depende da razão de aquecimento e da natureza da amostra. As curvas termogravimétricas de biomassas lignocelulósicas, em atmosfera inerte, possuem tipicamente três fases bem definidas: fase 1- até 250 °C ocorre a liberação de umidade na forma de vapor;

fase 2- na faixa de 250 a 400 °C ocorre perda de massa pela decomposição de carboidratos (hemicelulose e celulose); e fase 3- acima de 400 °C ocorre perda contínua de massa associada a degradação da lignina até a estabilização de massa, restando apenas a formação de carvão e cinzas (BROWNE et al., 1958; RAMBO et al., 2015; GUO et al., 2020; de CARVALHO et al., 2021). Já Postawa et al. (2022), sugere 4 fases: desidratação – temperaturas até 120 °C que corresponde a perda de umidade da amostra; pirólise ativa – entre 120 e 340 °C, onde ocorre mudança de massa mais rápida correspondente a decomposição de compostos orgânicos menos resistentes a degradação térmica, como os açúcares hemicelulose e celulose; pirólise passiva – de 340 a 480 °C – perda de massa deve-se principalmente pela lignina e carbono fixo; e pirólise residual – a quantidade final de carvão é formada e ocorre a decomposição de coprodutos gerados nas etapas anteriores. Quanto aos extrativos, a degradação ocorre entre 200 e 400 °C, mas não é possível distingui-los das demais frações lignocelulósicas da biomassa (DÍEZ et al., 2020).

Observa-se pela Figura 3 que as curvas do algodão e da celulose microcristalina apresentaram perdas de massa mais abruptas, seguida de xilose. Enquanto que as curvas das ligninas kraft e organosolv registraram uma degradação menos acentuada, abrangendo amplas faixas de temperatura- entre 270 e 560 °C. A partir disto foi possível inferir que as ligninas possuem maior estabilidade e resistência à degradação térmica do que a holocelulose (celulose e hemiceluloses). Na Figura 4 observa-se que os picos de degradação máxima da xilose iniciaram-se em temperaturas inferiores às do algodão, celulose microcristalina e lignina. Observa-se também que a base das curvas do algodão e celulose microcristalina são mais estreitas do que as da xilose e das ligninas, o que indica uma degradação mais rápida e proeminente.

Afim de elucidar o comportamento da degradação térmica de cada um dos componentes da biomassa analisados, a seguir é discutido individualmente as curvas termogravimétricas. Abaixo é apresentada a análise termogravimétrica (curvas TG e DTG) em função da temperatura para Celulose Microcristalina – Figura 5; e do Algodão – Figura 6.

FIGURA 5 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E DERIVADA DA TERMOGRAVIMETRIA (DTG) DA CELULOSE MICROCRISTALINA

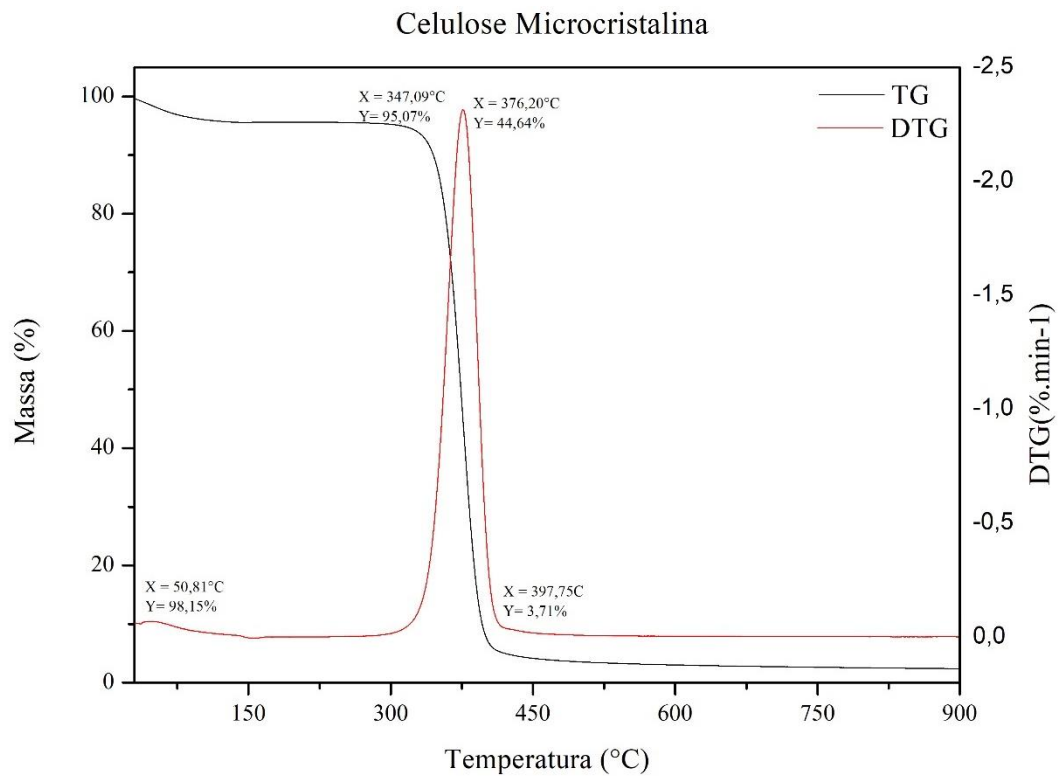
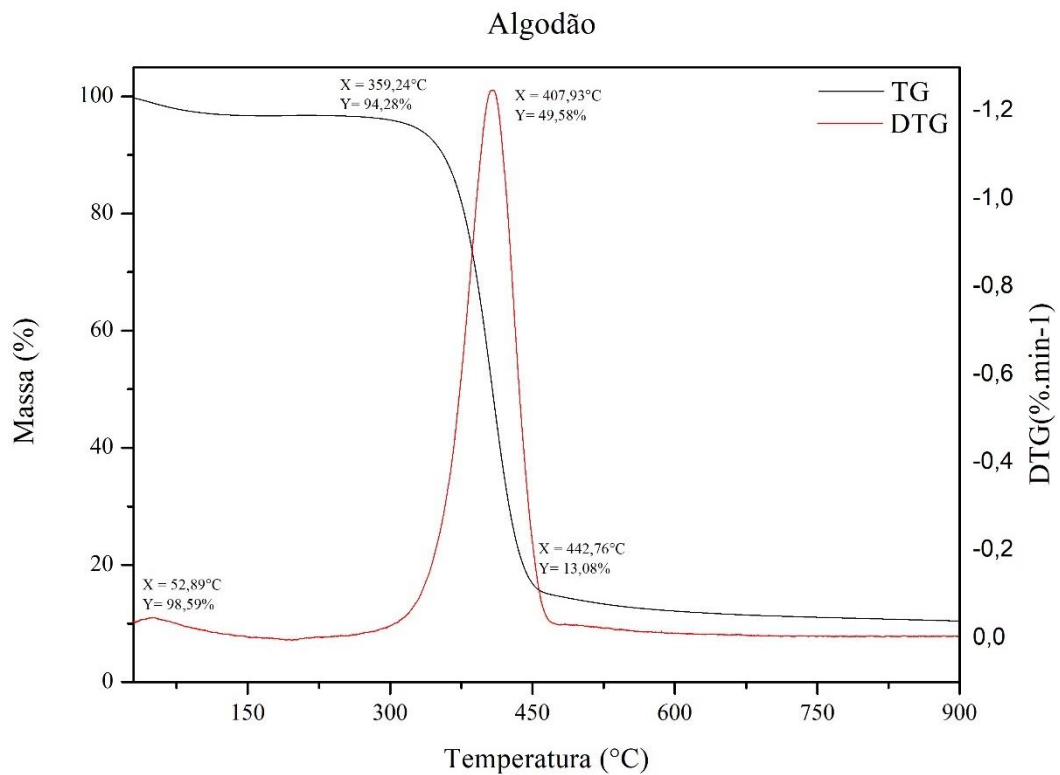


FIGURA 6 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E DERIVADA DA TERMOGRAVIMETRIA (DTG) DO ALGODÃO



De acordo com Díez et al. (2020), a faixa de temperatura de degradação da celulose é estreita, assim como a encontrada neste trabalho (Fig. 5 e 6). Analisando as Figuras 5 e 6, a celulose microcristalina e o algodão começaram a degradar à 347,09 e 359,24 °C (Temperatura on-set), sofreram degradação máxima à 376,20 e 407,93 °C (Temperatura de decomposição máxima – Tm), correspondente ao pico da curva DTG, e estabilizaram a degradação térmica à 397,75 e 442,76 °C, respectivamente (Temperatura final de degradação – Tf; ou Temperatura off-set ou Temperatura de burnout). No trabalho de Anca-Couce et al. (2020) a taxa máxima de decomposição na média foi atingida à $328,3 \pm 9,2$ °C. Segundo Chen et al. (2021^a), a decomposição da celulose é inativa a temperaturas inferiores à 300 °C, é partir de 300 °C que a perda de massa se acentua. Isso ocorre porque nesta temperatura a celulose sofre transformação térmica, tornando-se ativa e facilitando o processo de degradação (CHEN et al., 2021^a; CHEN et al., 2021b). Deste modo, comprova-se que o principal componente da biomassa que sofre degradação na faixa de 300-400 °C é a celulose.

Na Figura 7 encontra-se a análise termogravimétrica da lignina kraft e na Figura 8 da lignina organosolv.

FIGURA - 7 CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E DERIVADA DA TERMOGRAVIMETRIA (DTG) DA LIGNINA KRAFT

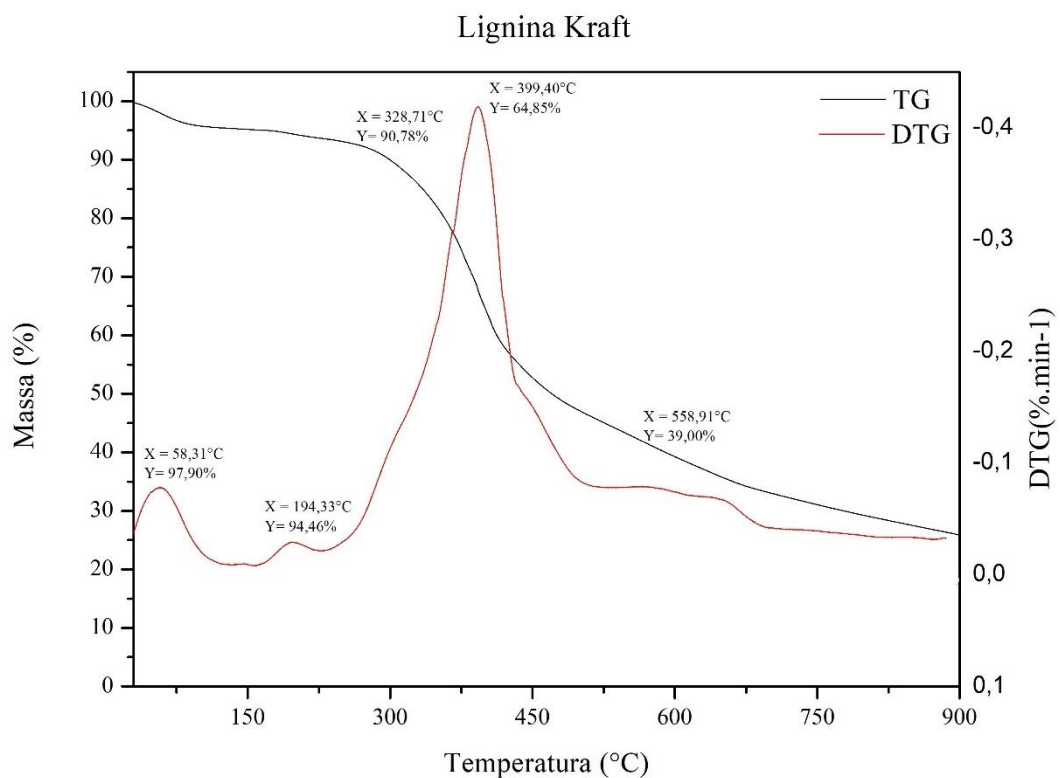
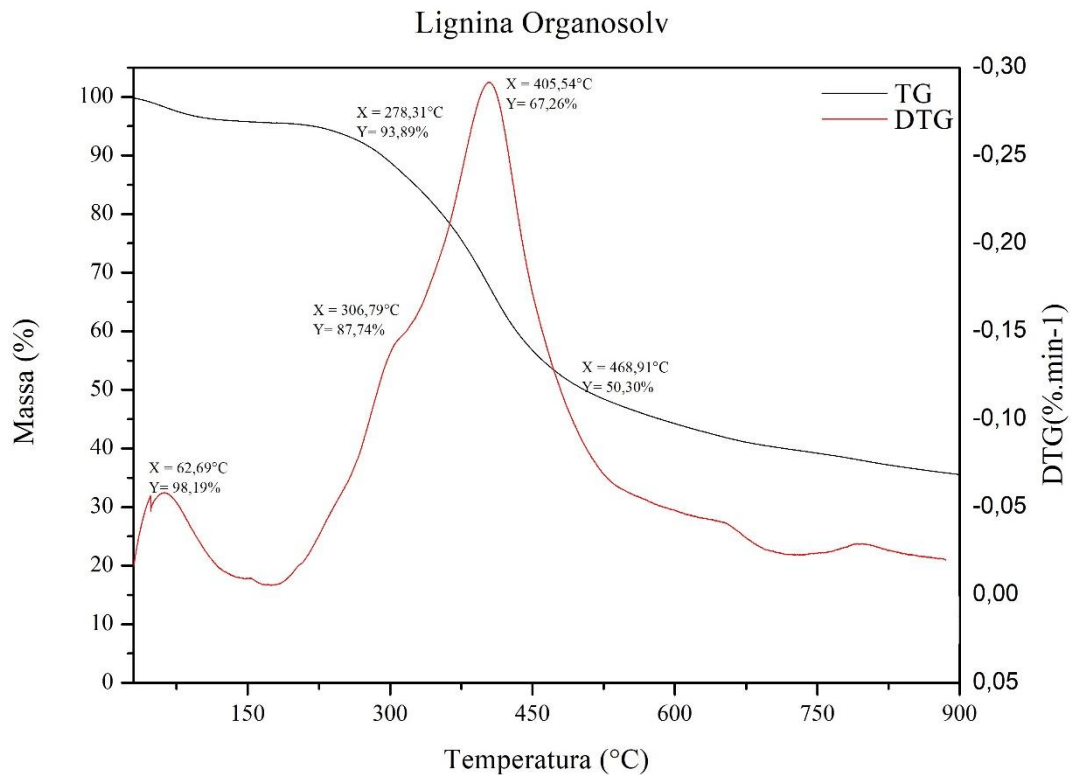


FIGURA 8 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E DERIVADA DA TERMOGRAVIMETRIA (DTG) DA LIGNINA ORGANOSOLV



As curvas DTG da lignina kraft e organosolv apresentaram ondulações e sugerem mais de um pico de decomposição. As ligninas kraft e organosolv iniciaram a degradação térmica (T_i) à 328,71 e 278,31 °C, apresentaram ponto de flexão antes da decomposição máxima (T_{sh}) à 194,33 e 306,76 °C, atingiram ponto de degradação máxima T_m em 399,40 e 405,54 °C, e estabilizaram a perda de massa (T_f) à 558,91 e 468,91 °C, respectivamente. No trabalho de Kristanto et al. (2021), as curvas DTG da lignina apresentaram múltiplos picos sobrepostos a 270 °C, 310 °C e 380 °C, à taxa de aquecimento de 5 °C/min; esses picos, seguidos pela decomposição do carvão vegetal, corresponderiam aos quatro estágios da pirólise da lignina, revelando a importância da utilização de taxas de aquecimento mais baixas para evitar efeitos significativos de histerese térmica.

Segundo El-Sayed & Mostafa, (2014), a taxa de degradação da lignina é mais lenta e ocorre em uma faixa de temperatura mais ampla, podendo compreender de 180 a 900 °C. Isto ocorre devido à presença de grupos funcionais à base de oxigênio com estabilidades térmicas diferentes umas das outras. A lignina inicia-se a decomposição entre 150 e 275 °C, e está relacionada degradação dos grupos hidroxila localizados no grupo benzila; até 250 °C, a lignina sofre degradação exotérmica, e posteriormente, a lignina apresenta flutuações em análises de

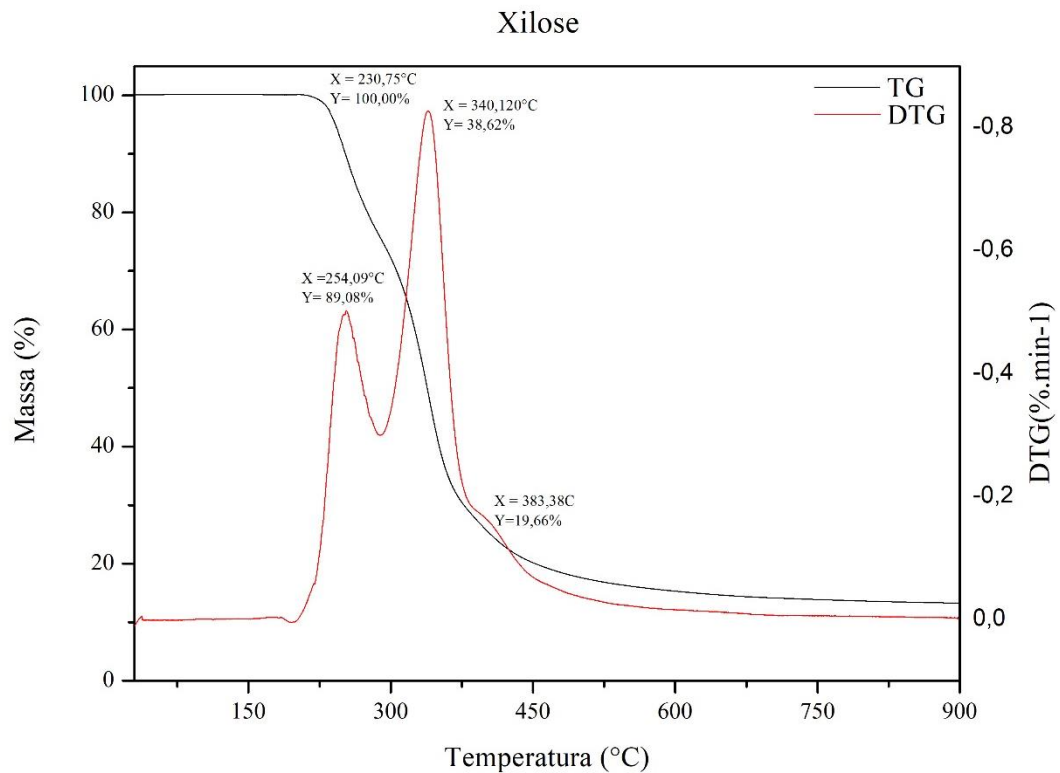
Termogravimetria / Calorimetria Diferencial de Varredura (TGA / DSC), indicando diferentes fases das reações de pirólise com várias entalpias de reações (KRISTANTO et al., 2021).

De acordo com o estudo cinético de Díez et al. (2020), a lignina possui energia de ativação inferior à celulose e às hemiceluloses indicando facilidade em degradar-se termicamente, contudo, os baixos fatores pré-exponenciais encontrados para a lignina provocam uma menor taxa de reação, refletindo numa ampla faixa de temperatura de degradação térmica e em alta temperatura de degradação completa. Pode-se, então, associar maiores teores de lignina a maiores poder calorífico e maior tempo de queima da biomassa.

A lignina organosolv apresentou maior temperatura de degradação máxima e massa residual, indicando ser mais estável termicamente que a lignina kraft. Segundo Watkins et al. (2015) e Rodrigues et al. (2020), o comportamento químico e físico da lignina varia conforme ao material de origem e à metodologia de extração aplicada. Isto devido à alta complexidade desse composto, não havendo ainda métodos de extração totalmente livres de alterações na estrutura e composição da lignina in natura. A lignina kraft é a mais fortemente modificada em relação à lignina da madeira moída, apresentando modificações como alta razão S/G, deslocamento de bandas em análises espectrometria FT-IR devido abundância de unidades fenólicas e liberação de alguns compostos derivados de lignina não observados em outras amostras de lignina estudadas (IBARRA et al., 2005). Isto explica a variação de comportamento das curvas TG e DTG entre as ligninas Kraft e Organosolv; a lignina organosolv é menos modificada e se aproxima mais da lignina original, conferindo mais resistência a degradação térmica.

Na Figura 9 é apresentada a curva TG e DTG da Xilose em função da temperatura, representando as hemiceluloses.

FIGURA 9 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E DERIVADA DA TERMOGRAVIMETRIA (DTG) DA XILOSE



Observa-se pela figura 9 que a Xilose apresentou dois picos de degradação na curva DTG, o primeiro à 254,09 °C (Tsh) e o segundo à 340,12°C (Tm); Ti ocorreu à 230,75 °C e Tf à 383,38 °C. Na literatura, o xilano é utilizado como modelo para representar a degradação das hemiceluloses por ser o composto mais presente (CHEN et al., 2021a). Zanatta et al. (2013), utilizou a xilose para simular a degradação térmica das hemiceluloses em TGA, os autores observaram que a degradação da hemicelulose ficou concentrada na faixa de temperatura de 208 a 447 °C, atingindo taxa de degradação máxima à 236 °C e massa residual média de 16,26% ao final dos ensaios. No presente trabalho, a faixa de degradação e a massa residual está próxima para a xilose – faixa de temperatura entre 230-380 °C e massa residual de 13,23%, porém, a taxa de degradação máxima foi à 340,12 °C. Já no trabalho de Felsner (2001), nas análises termogravimétricas sob atmosfera de N₂ e taxa de aquecimento de 10°C/min, a xilose apresentou dois picos na curva DTG, um a 215 °C (Tsh) e Tm à 314°C (Tm). Segundo Chen et al. (2021a), as hemiceluloses apresentam maior perda de peso à 250 °C por terem uma estrutura heterogênea, amorfa e mais ramificada, sendo mais instável termicamente que a celulose e a lignina.

Segundo Felsner (2001), a estabilidade térmica dos monossacarídeos influencia-se pela conformação cíclica do anel - se é furanose ou piranose; e os di e trissacarídeos pelo tipo de ligação glicosídica entre as unidades de monossacarídeos. A xilose é um monossacarídeo de conformação cíclica (Felsner, 2001). O trabalho de Felsner (2001) sugeriu a seguinte ordem de estabilidade térmica: para monossacarídeos - glicose > xilose > ribose > frutose; para di e trissacarídeos - trealose > melizitose > sacarose = maltose = melibiose > turanose.

Na Figura 10 é apresentada a curva termogravimétrica e na Figura 11 a curva derivada da termogravimetria da biomassa cavaco de eucalipto (in natura, sem extrativos, holocelulose, alfacelulose e lignina) em função da temperatura.

FIGURA 10 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG) DA BIOMASSA CAVACO DE EUCALIPTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

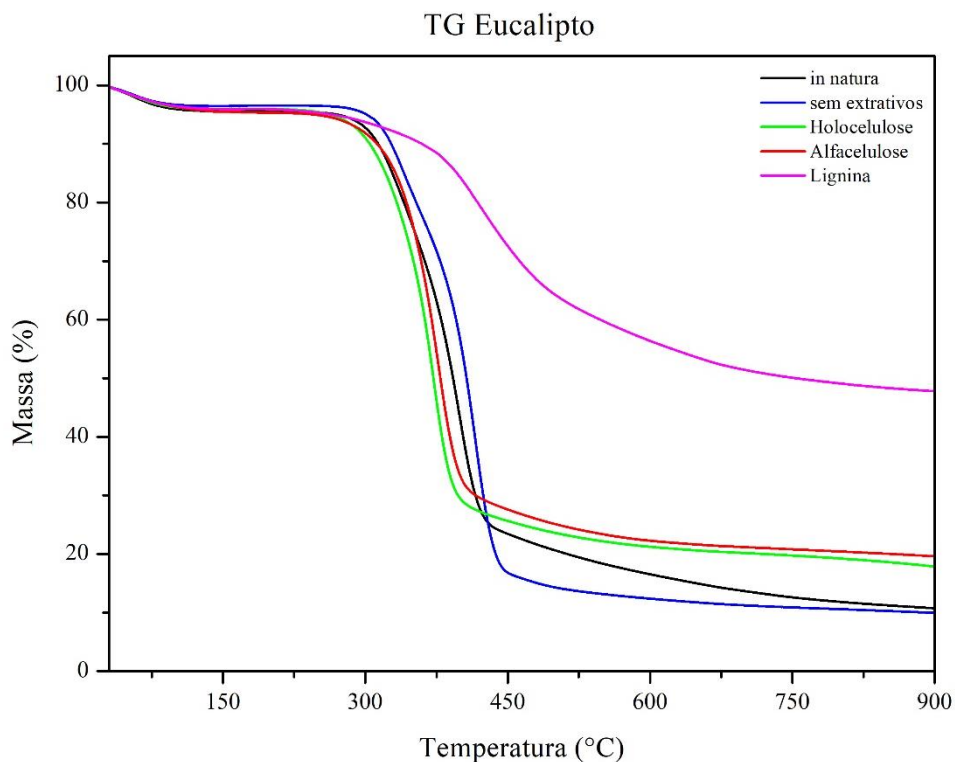
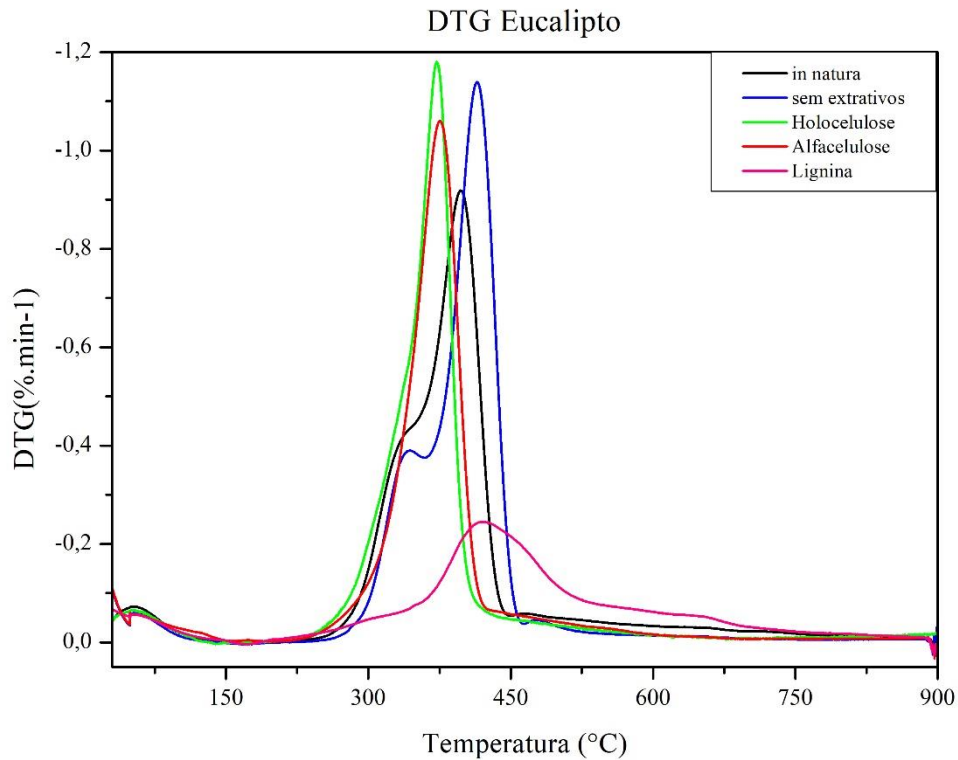


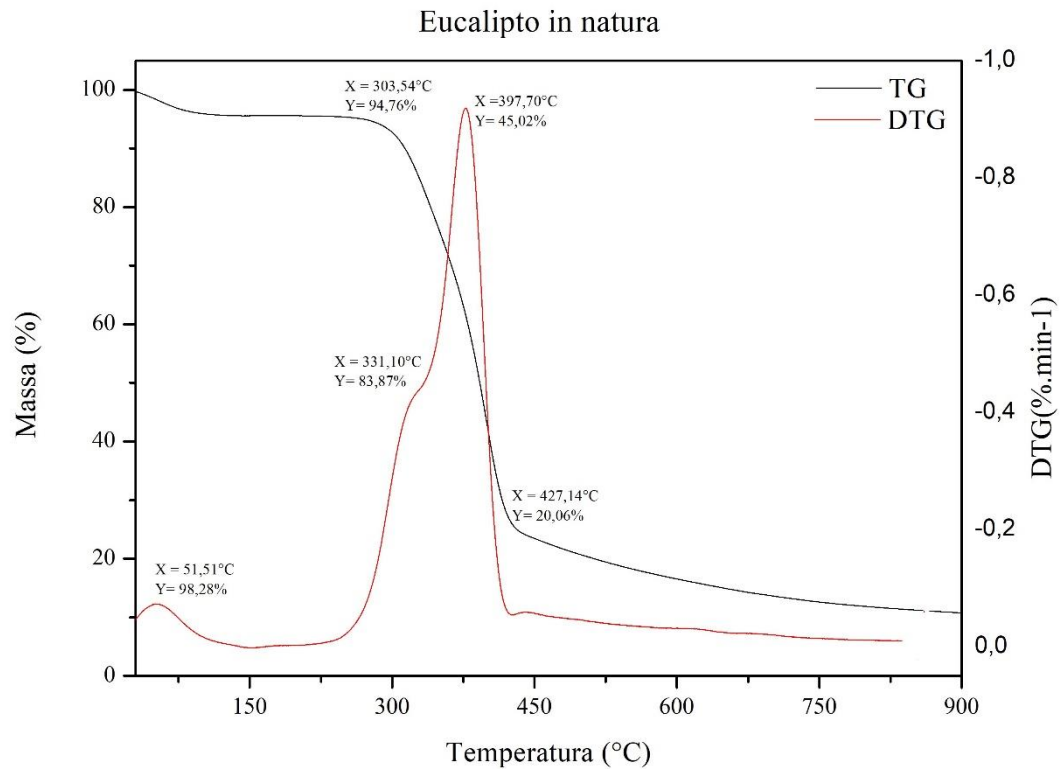
FIGURA 11 - CURVAS DERIVADAS DA TERMOGRAVIMETRIA (DTG) DA BIOMASSA CAVACO DE EUCALIPTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA



Analisando as figuras 10 e 11, nota-se semelhança entre as curvas da biomassa de cavaco de eucalipto in natura e sem extrativos; uma diferença que pode ser observada é que a curva DTG do eucalipto sem extrativos está mais deslocada a direita e as temperaturas dos parâmetros analisados foram superiores aos do eucalipto in natura. Houve uma diferença notável entre as curvas da biomassa sem extrativos e a holocelulose; a curva DTG da holocelulose é mais estreita e não apresenta pico intermediário antes do pico de degradação máxima. Já as curvas da holocelulose e alfacelulose apresentaram comportamento semelhante. A termogravimetria da lignina apresentou o comportamento esperado descrito pela literatura, ou seja, a degradação térmica da lignina abrange uma ampla faixa de temperatura e a degradação máxima ocorre em temperaturas mais elevadas.

A Figura 12 mostra a curva termogravimétrica (TG) e Derivada da Termogravimetria (DTG) do eucalipto in natura em função da temperatura.

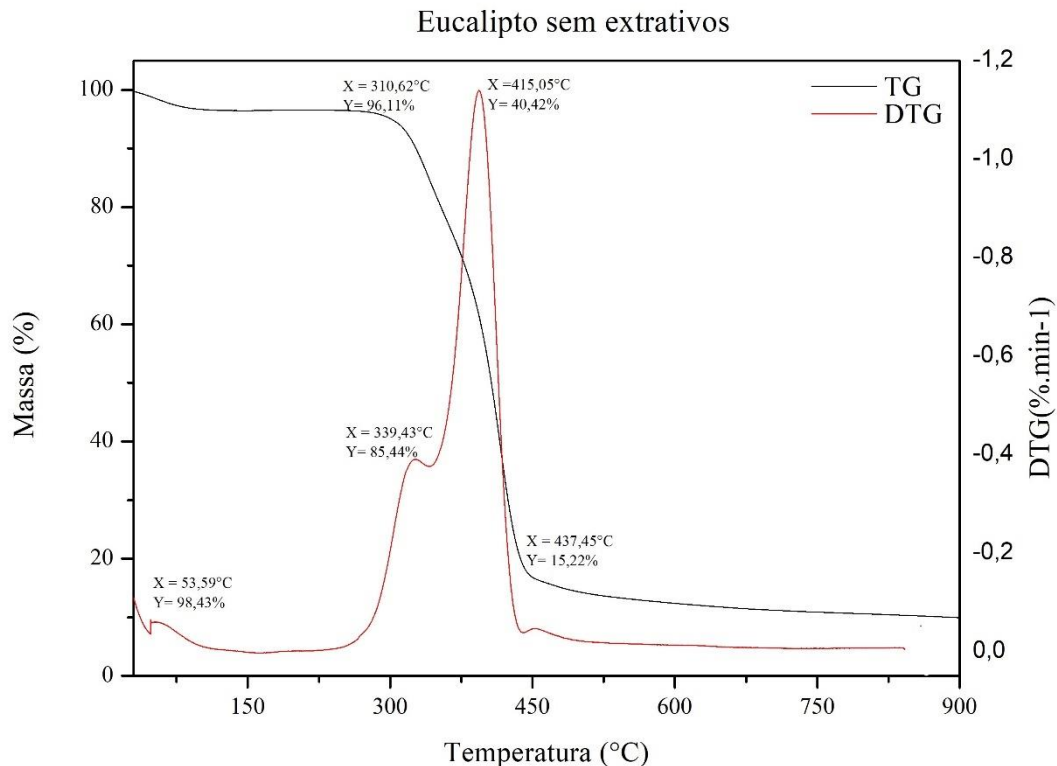
FIGURA 12 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E DERIVADA DA TERMOGRAVIMETRIA (DTG) DO EUCALIPTO *IN NATURA* EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA



Pode se dizer que a curva do eucalipto in natura é o resultado da soma/sobreposição das curvas do eucalipto sem extrativos, da holocelulose, da alfacelulose e da lignina. O eucalipto in natura inicia a perda de massa a temperatura de 51,51 °C (Ti) correspondente a umidade do material. A degradação então inicia-se a 303,54 °C (Tonset), onde extrativos, hemicelulose e celulose começam a se degradar. O pico à 331,20 °C pode estar associado a perda de massa de extrativos e hemiceluloses, tendo em vista que os extrativos degradam-se entre 200-400 °C (DÍEZ et al. 2020) e que a termogravimetria da xilose do presente trabalho apresentou picos de degradação a 254,09 e 340,12 °C, enquanto que o pico máximo a 397,70 °C pode estar mais relacionado a perda de massa da celulose e início da degradação da lignina. Em 427,14 °C a porcentagem de perda de massa começa estabilizar (Toff-set), restando ao final carbono e cinzas.

Na Figura 13 é apresentada a curva termogravimétrica (TG) e Derivada da Termogravimetria (DTG) do eucalipto sem extrativos em função da temperatura.

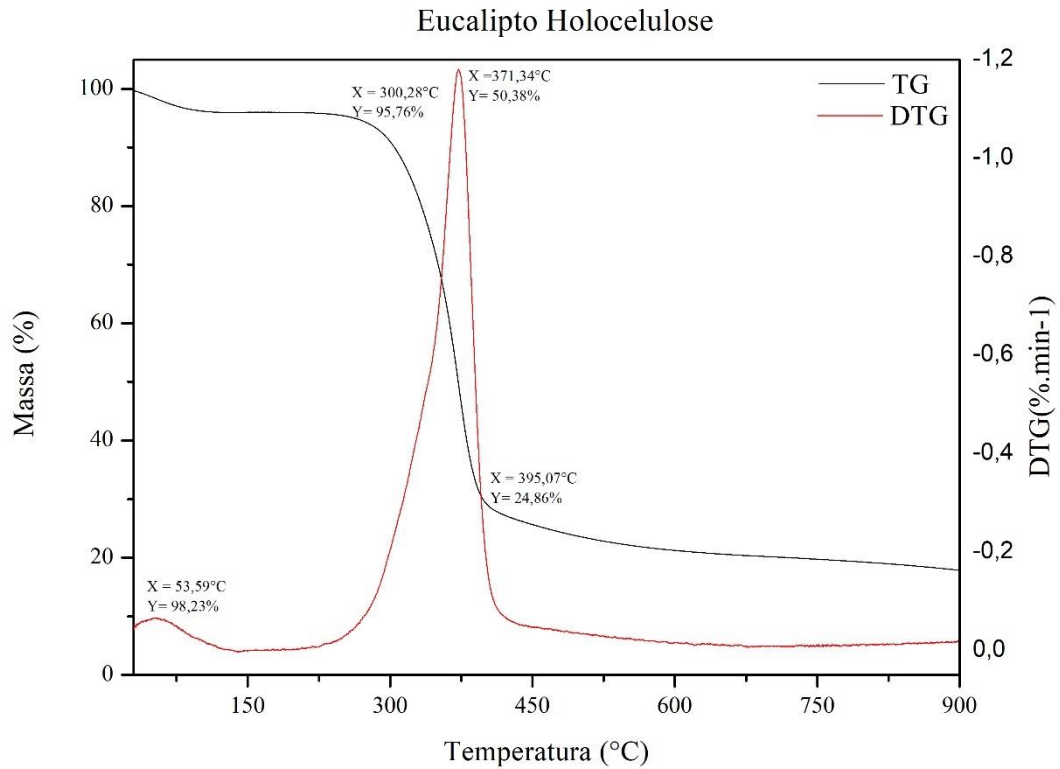
FIGURA 13 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E DERIVADA DA TERMOGRAVIMETRIA (DTG) DO EUCALIPTO SEM EXTRATIVOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA



O comportamento das curvas TG e DTG do eucalipto sem extrativos é semelhante às curvas do eucalipto in natura. Entretanto, observa-se um pequeno deslocamento à direita nos picos de degradação (DTG) do eucalipto sem extrativos em relação ao eucalipto in natura. A degradação inicial do eucalipto in natura foi 303,54°C (Tonset) e 310,62 °C para eucalipto sem extrativos. O pico foi 331,20 °C e 339,43 °C, o pico máximo foi 397,70 °C e 415,05 °C para o eucalipto in natura e eucalipto sem extrativos, respectivamente. A estabilização (Toff-set) foi 427,14 °C e 437,45 °C respectivamente. Os resultados mostram que a retirada dos extrativos resultou num material mais estável. Houve um ganho de 2,48% no pico máximo indicando a maior estabilidade do material. As temperaturas T_i , Tonset e $T_{máx}$ aumentaram notavelmente em relação ao eucalipto in natura, da mesma forma foi observado no trabalho de Elmas & Yilgor (2020) para *Pinus sylvestris* que o tratamento sem extrativos apresentou temperatura inicial de degradação superior.

Na Figura 14 é apresentada curva termogravimétrica (TG) e Derivada da Termogravimetria (DTG) da holocelulose de eucalipto em função da temperatura.

FIGURA 14 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E DERIVADA DA TERMOGRAVIMETRIA (DTG) DA HOLOCELULOSE DE EUCALIPTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA



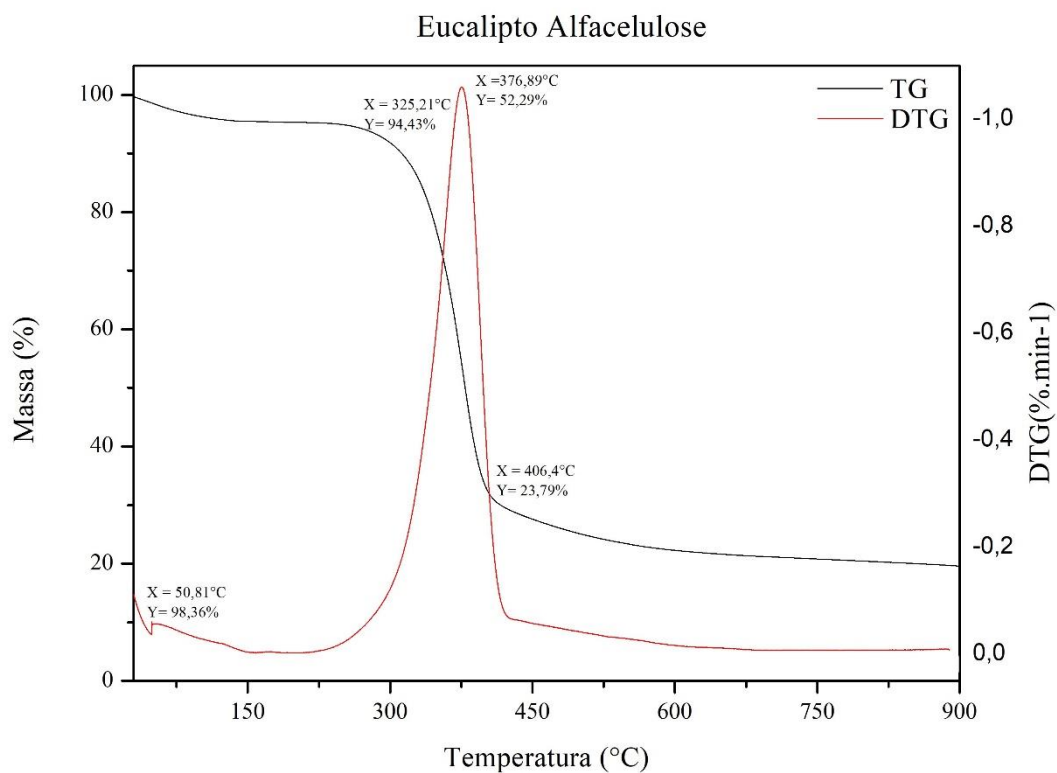
Das curvas DTG do eucalipto in natura e sem extrativos para a curva da Holocelulose (Fig. 14), observa-se que não há mais a presença de um pico intermediário, isto indica que durante a obtenção da holocelulose, algum composto é perdido. A holocelulose, composta de celulose e hemicelulose, apresentou a menor $T_{máx}$ de degradação e deve-se justamente por conter a hemicelulose que apresenta facilidade de decomposição térmica (ELMAS & YILGOR, 2020). Porém, não foi detectado o pico de degradação da hemicelulose; a curva DTG da Holocelulose deveria apresentar um pico intermediário ou algum indício da decomposição da hemicelulose; se for observado detalhadamente a curva DTG da Holocelulose, ela apresenta uma leve curvatura a esquerda e possui uma base mais larga quando comparado a curva DTG da alfacelulose (Fig.15), este comportamento pode estar associado a decomposição da hemicelulose.

Já comparando a termogravimetria da holocelulose (Fig. 14) com a da alfacelulose (Fig. 15), existe semelhança entre elas e entre as curvas do algodão e celulose microcristalina, que

se trata da presença de uma faixa de degradação estreita e pico de degradação proeminente entorno de 300 °C, momento em que a celulose se torna ativa à degradação térmica.

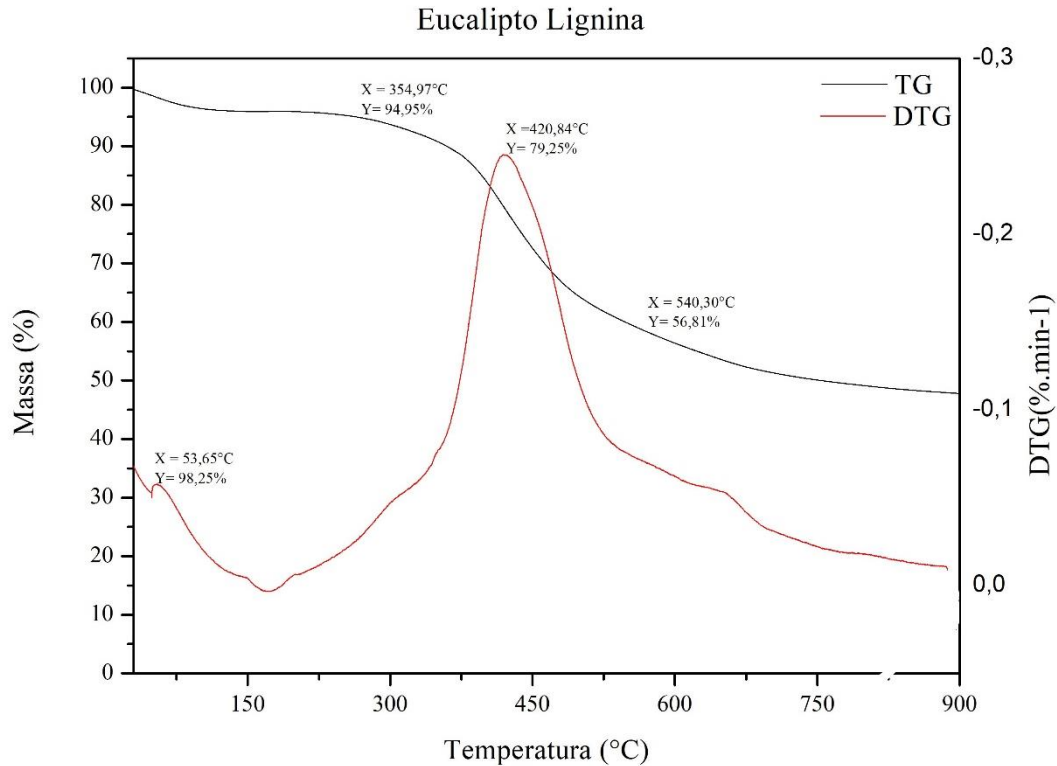
Na Figura 15 encontra-se a análise termogravimétrica da alfacelulose e na Figura 8 da lignina de cavaco de eucalipto.

FIGURA - 15 CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E DERIVADA DA TERMOGRAVIMETRIA (DTG) DE ALFACELULOSE DE EUCALIPTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA



O comportamento termogravimétrico da alfacelulose (Fig. 15) é semelhante ao da holocelulose, porém, a faixa de degradação é mais estreita e o pico de degradação é mais proeminente. As temperaturas T_i , T_{onset} , $T_{máx}$, T_{offset} da termogravimetria da alfacelulose foram superiores às encontradas da holocelulose, fato que pode estar atrelado à ausência de hemicelulose - composto que se decompõe termicamente mais fácil e a temperaturas inferiores.

FIGURA 16 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E DERIVADA DA TERMOGRAVIMETRIA (DTG) DA LIGNINA DO EUCALIPTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA



A termogravimetria da lignina do eucalipto assemelha-se a termogravimetria das ligninas kraft e organosolv, apresentando oscilações, ampla faixa de degradação e baixo delta Y. A lignina de eucalipto apresentou a maior Temperatura de degradação Máxima ($T_{máx} = 420,84 \text{ °C}$) e o menor delta Y (delta Y = 52,34%); a perda de massa começou a se estabilizar em temperaturas superiores a 500 °C, deste modo, confirma-se o que é dito na literatura quanto a resistência da lignina a degradação térmica devido sua alta complexidade estrutural.

Na Figura 17 é apresentada a curva termogravimétrica e na Figura 18 a curva derivada da termogravimetria da biomassa bagaço de cana-de-açúcar (in natura, sem extrativos, holocelulose, alfacelulose e lignina) em função da temperatura.

FIGURA 17 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG) DA BIOMASSA BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

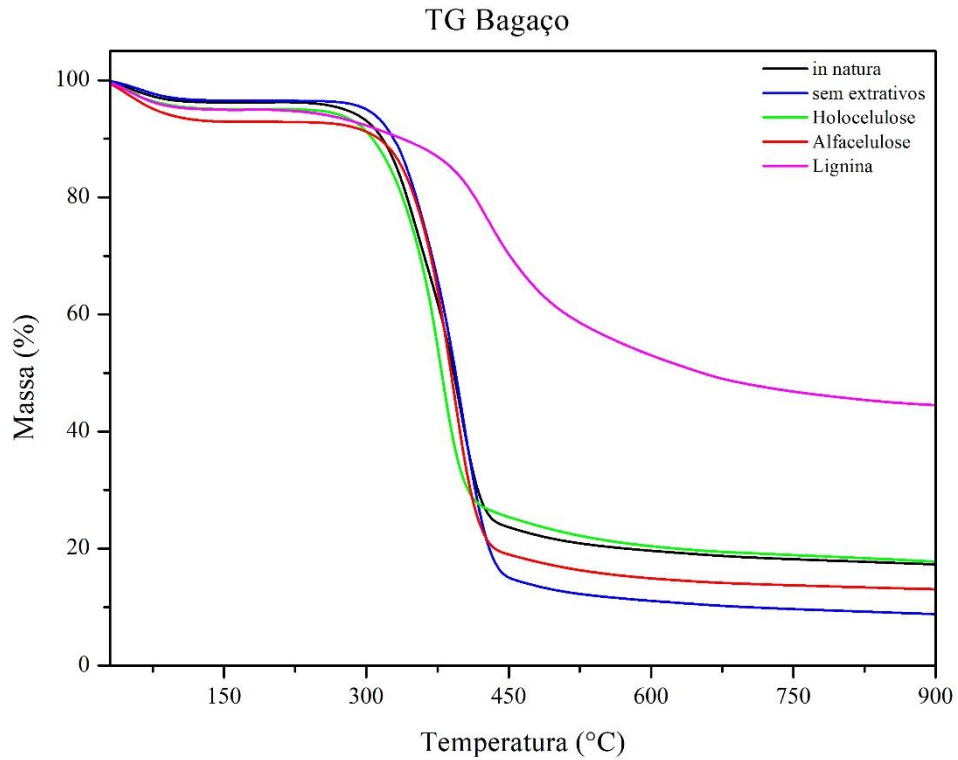
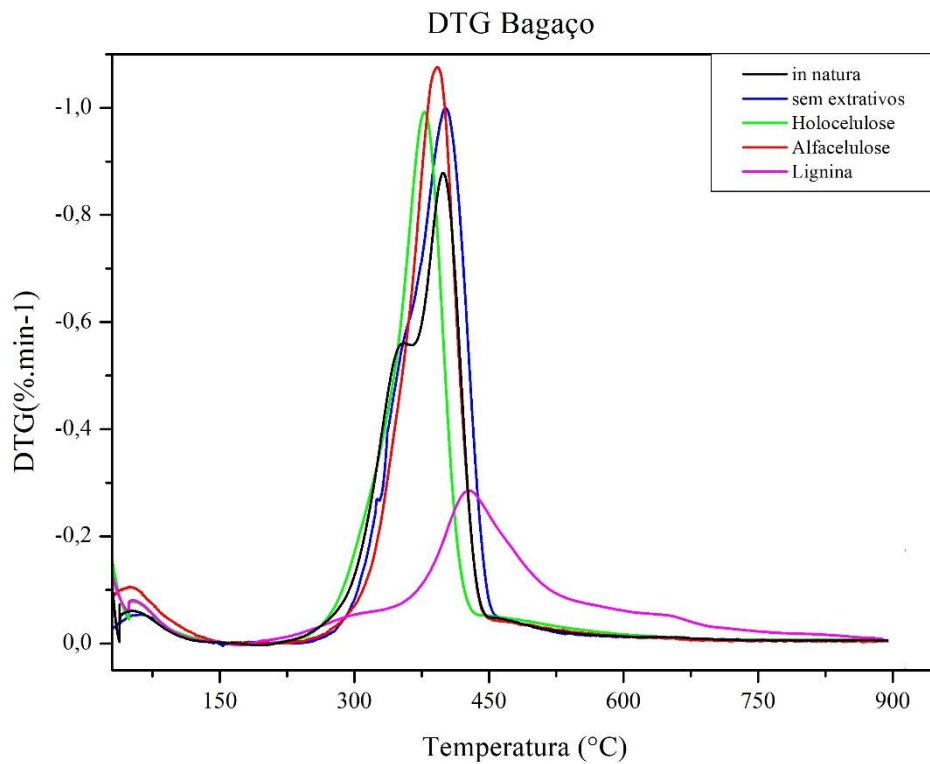
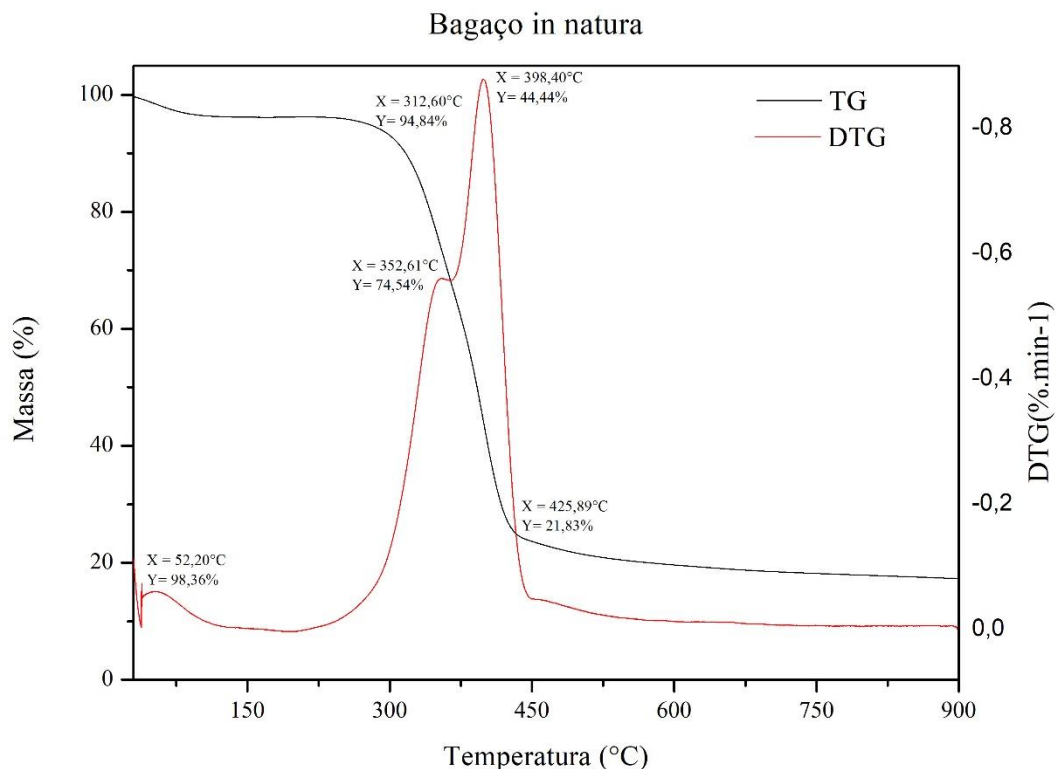


FIGURA 18 - CURVAS DERIVADAS DA TERMOGRAVIMETRIA (DTG) DA BIOMASSA BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA



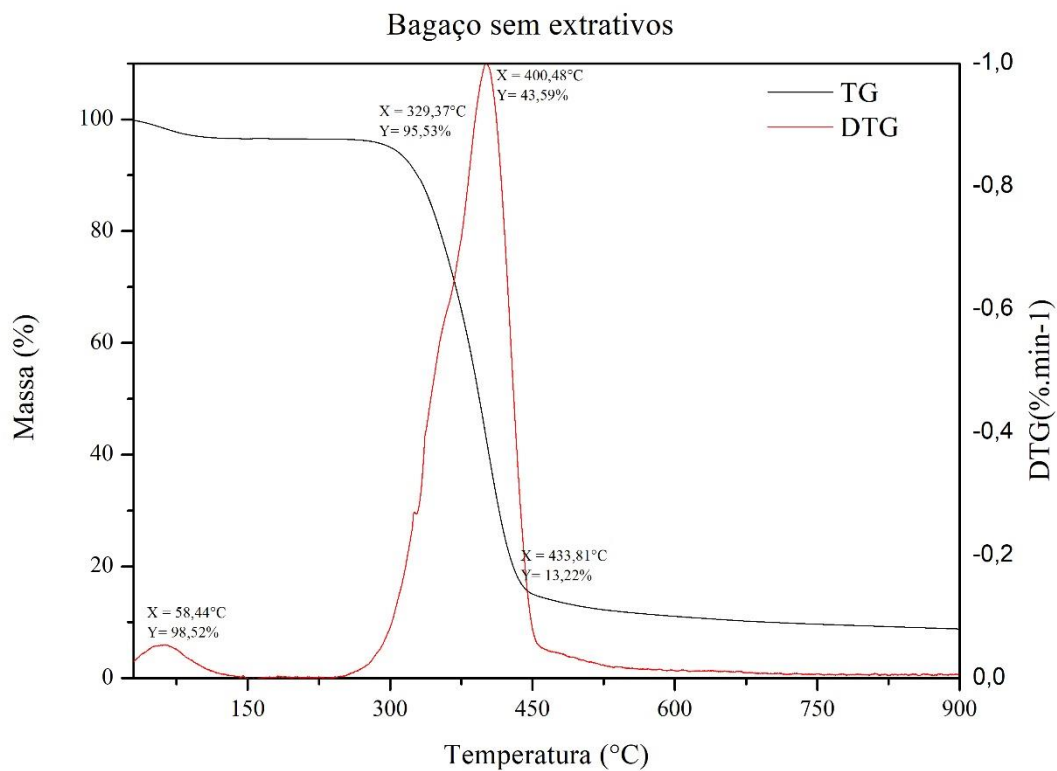
Analisando as curvas TG (Fig. 17) e DTG (Fig. 18) do bagaço de cana-de-açúcar sob as condições in natura, sem extrativos, holocelulose, alfacelulose e lignina, pode-se observar que o bagaço in natura apresentou comportamento intermediário em relação aos seus compostos. As curvas DTG do bagaço in natura, bagaço sem extrativos e holocelulose apresentaram comportamento semelhante; a diferença que pode ser observada entre elas é a omissão gradativa do pico correspondente a temperatura de deflexão antes do ponto de decomposição máxima (Tsh) – o pico é visível na curva DTG do bagaço in natura; na curva DTG o pico diminui e torna-se uma curvatura leve; e na curva DTG da holocelulose do bagaço observa-se apenas uma inclinação leve à esquerda. Nota-se, também, que o pico de degradação máxima da holocelulose está mais à esquerda, o da alfacelulose no centro e o do bagaço sem extrativos mais à direita. Este comportamento provavelmente deve-se a perda de compostos secundários e da hemicelulose. Quanto à curva DTG da alfacelulose, não houve mais a presença do ponto de Tsh, apenas a presença do pico de degradação máxima, comportamento semelhante aos padrões de celulose observados nas curvas do algodão e celulose microcristalina analisados anteriormente. A termogravimetria da lignina apresentou comportamento semelhante as outras ligninas analisadas. A Figura 19 mostra a curva termogravimétrica (TG) e Derivada da Termogravimetria (DTG) do bagaço de cana-de-açúcar in natura em função da temperatura.

FIGURA 19 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E DERIVADA DA TERMOGRAVIMETRIA (DTG) DO BAGAÇO *IN NATURA*



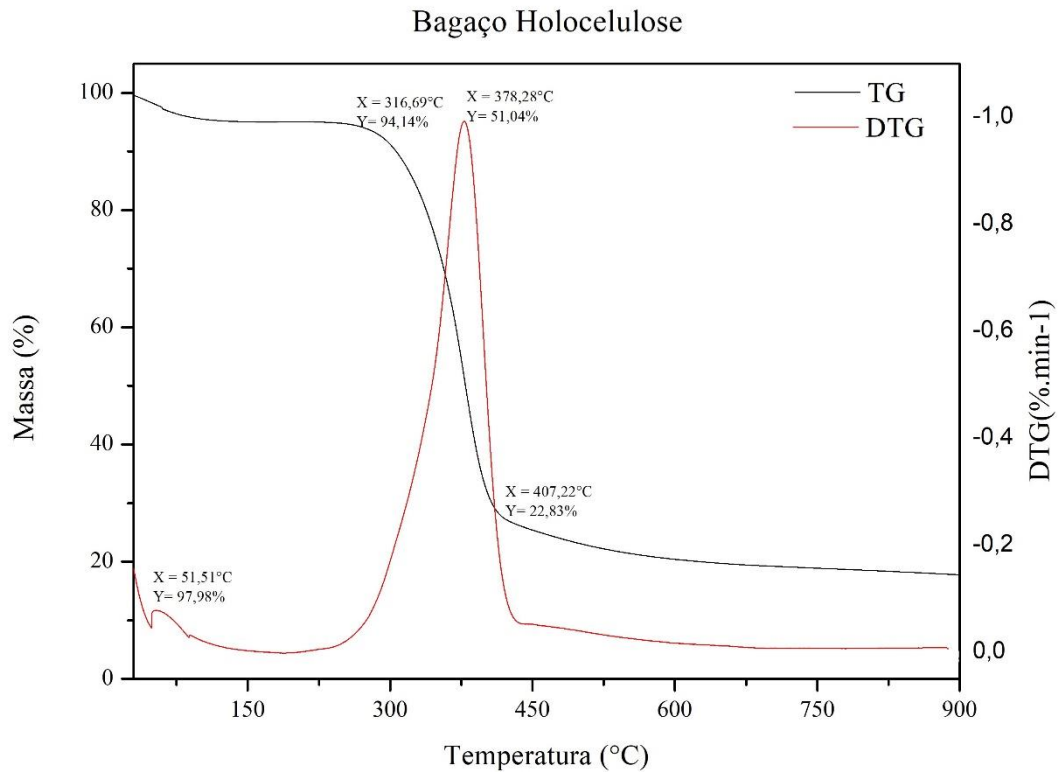
O bagaço in natura apresentou pico inicial a 52,20 °C correspondente a perda de umidade; a 312,60 °C iniciou a degradação (Tonset); a 352,61 °C apresentou pico Tsh associado a decomposição da hemicelulose; a 400,48 °C atingiu a taxa de degradação máxima (Tmáx) correspondente a degradação da celulose e início da degradação da lignina; e a 425,89 °C começou a estabilizar a perda de massa (Toffset). No trabalho de Zanatta et al. (2016), o bagaço de cana-de-açúcar degradou-se na faixa de temperatura de 270 a 480 °C e atingiu Tmáx a 384°C. A Figura 20 mostra a curva termogravimétrica (TG) e Derivada da Termogravimetria (DTG) do bagaço de cana-de-açúcar sem extrativos em função da temperatura.

FIGURA 20 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E DERIVADA DA TERMOGRAVIMETRIA (DTG) DO BAGAÇO SEM EXTRATIVOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA



A curva DTG do bagaço de cana-de-açúcar sem extrativos (Fig. 20) não apresenta ponto de deflexão (Tsh) antes do pico de degradação máxima em relação ao bagaço in natura, isto pode estar associado à ausência dos extrativos que começam a se decompor à 200 °C (DÍEZ et al. 2020). A Figura 21 mostra a curva termogravimétrica (TG) e Derivada da Termogravimetria (DTG) da holocelulose do bagaço de cana-de-açúcar em função da temperatura.

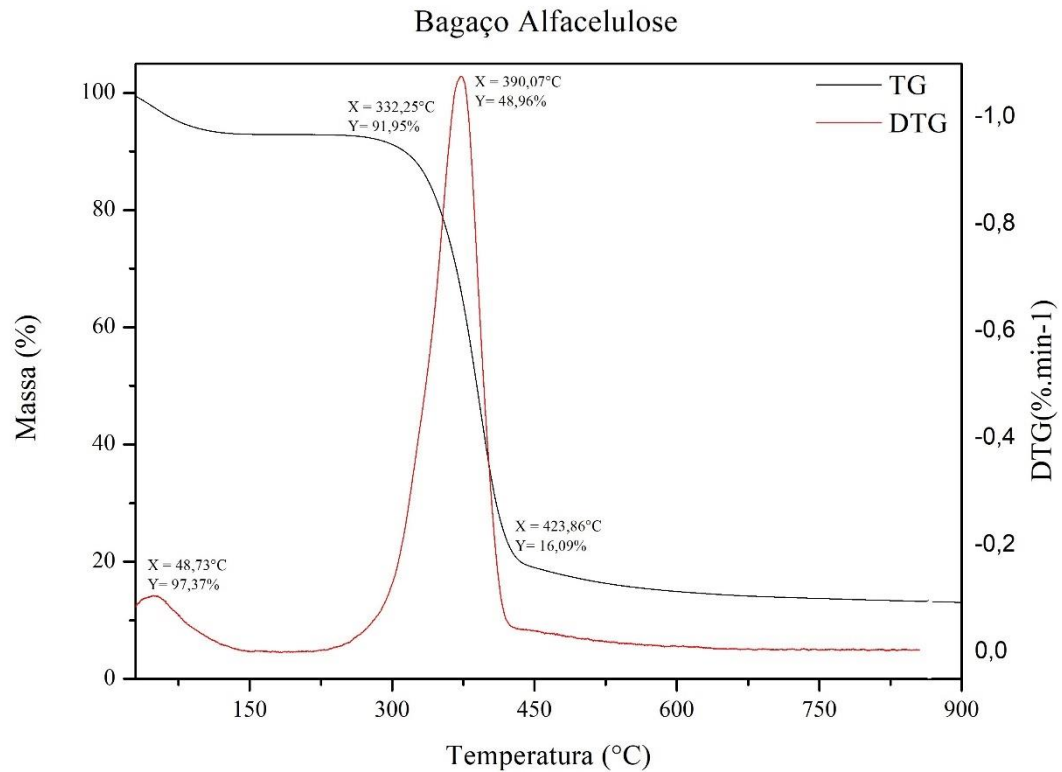
FIGURA 21 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E DERIVADA DA TERMOGRAVIMETRIA (DTG) DA HOLOCELULOSE DO BAGAÇO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA



Da curva DTG do bagaço sem extrativos para a curva da Holocelulose (Fig. 21), observa-se que não há mais a curvatura à esquerda, isto indica que durante a obtenção da holocelulose, algum composto é perdido. Assim como ocorreu para a holocelulose do eucalipto, a holocelulose do bagaço não apresentou pico intermediário e apresentou a menor $T_{máx}$ de degradação e deve-se também por conter a hemicelulose, composto de menor resistência a degradação térmica (ELMAS & YILGOR, 2020). Se observado detalhadamente a curva DTG da Holocelulose, ela apresenta uma leve curvatura a esquerda e possui uma base mais larga quando comparado a curva DTG da alfacelulose (Fig.22), este comportamento pode estar associado a decomposição da hemicelulose

A Figura 22 mostra a curva termogravimétrica (TG) e Derivada da Termogravimetria (DTG) da alfacelulose do bagaço de cana-de-açúcar em função da temperatura.

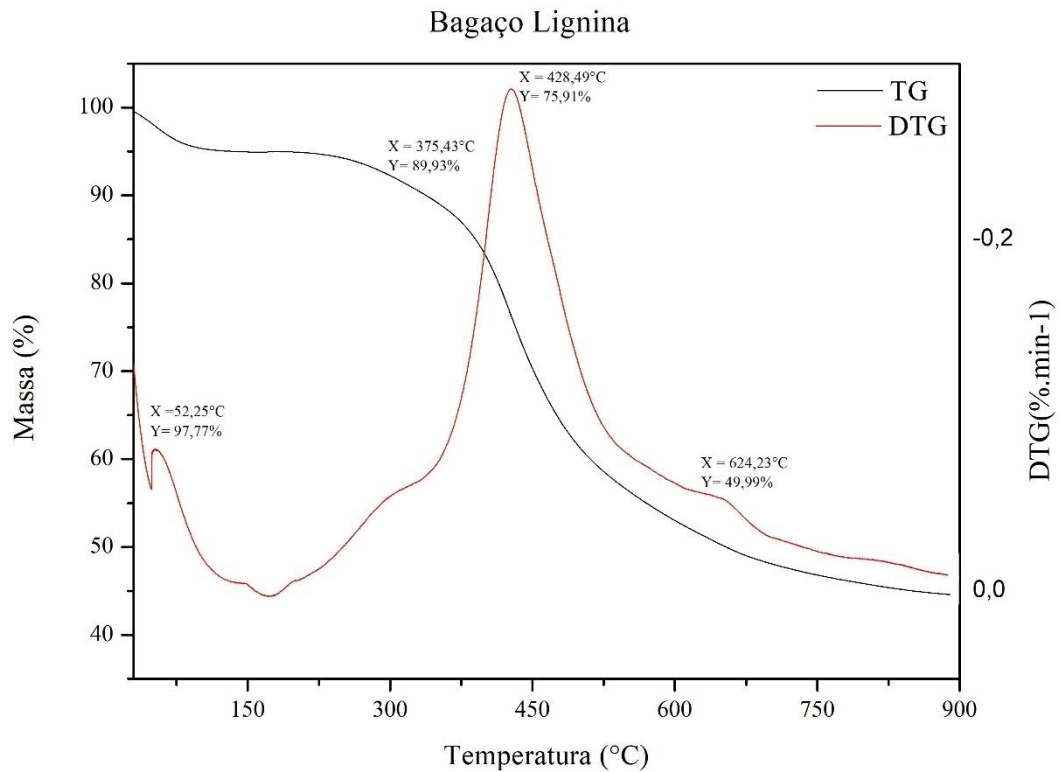
FIGURA 22 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E DERIVADA DA TERMOGRAVIMETRIA (DTG) DA ALFACELULOSE DO BAGAÇO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA



Assim como ocorreu com a alfacelulose da biomassa de eucalipto, o comportamento termogravimétrico da alfacelulose (Fig. 22) foi semelhante ao da holocelulose, porém, a faixa de degradação foi mais estreita e o pico de degradação foi mais proeminente. As temperaturas T_i , T_{onset} , $T_{máx}$, T_{offset} da termogravimetria da alfacelulose foram superiores às encontradas da holocelulose, fato que pode estar atrelado à ausência de hemicelulose - composto que se decompõe termicamente mais fácil e a temperaturas inferiores. A temperaturas T_{onset} , $T_{máx}$, T_{offset} da alfacelulose do bagaço foram superiores as obtidas para o eucalipto.

A Figura 23 mostra a curva termogravimétrica (TG) e Derivada da Termogravimetria (DTG) da lignina do bagaço de cana-de-açúcar em função da temperatura.

FIGURA 23 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E DERIVADA DA TERMOGRAVIMETRIA (DTG) DA LIGNINA DO BAGAÇO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA



A termogravimetria da lignina do bagaço assemelha-se a termogravimetria das ligninas kraft e organosolv, apresentando oscilações, ampla faixa de degradação e baixo delta Y. A lignina do bagaço apresentou a maior Temperatura de degradação Máxima ($T_{m\acute{a}x} = 428,49\text{ }^{\circ}\text{C}$) e o menor delta Y (delta Y = 55,58%); a perda de massa começou a se estabilizar em temperaturas superiores a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, deste modo, confirma-se o que é dito na literatura quanto a resistência da lignina a degradação térmica devido sua alta complexidade estrutural.

5 CONCLUSÕES

As análises térmicas dos compostos da biomassa permitiram compreender melhor o comportamento da termogravimetria da biomassa em si. Todos os materiais apresentaram pico na curva DTG entorno de $50\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondente a perda de umidade. A curva DTG da xilose apresentou dois picos de degradação em temperaturas inferiores a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_{sh} = 230,75\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{m\acute{a}x} = 340,12\text{ }^{\circ}\text{C}$) e estabilizou a degradação antes de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando que o composto possui menor resistência a degradação térmica. As curvas DTG do algodão, celulose microcristalina, alfacelulose de cavaco de eucalipto e alfacelulose de bagaço de cana-de-açúcar

apresentaram faixa de degradação estreita e pico de degradação máxima acentuado entorno de 300-400 °C, faixa de temperatura em que a celulose sofre transformação térmica e torna-se ativa. As curvas DTG das ligninas (lignina kraft, lignina orgnosolv, lignina do eucalipto e lignina do bagaço) obedeceram ao comportamento esperado na literatura, que é a apresentar ampla faixa de temperatura de decomposição, possuir oscilações na curva, T_{máx} a temperaturas superiores aos demais compostos e menor delta Y, comprovando a estabilidade e resistência do material a degradação térmica.

De maneira geral, tanto para o eucalipto como para o bagaço, as curvas TG e DTG da biomassa *in natura*, sem extrativos, holocelulose e alfacelulose foram semelhantes, mas observa-se a omissão gradativa do pico correspondente a temperatura de deflexão antes do ponto de decomposição máxima (T_{sh}) e o estreitamento da base do pico de degradação máxima na curva DTG, comportamento este que provavelmente está associado a perda de compostos secundários/extrativos e da hemicelulose. Nas biomassas *in natura*, ocorre a perda de umidade próximo a 50 °C, inicia-se a degradação (Tonset) a 312-350 °C, apresentam T_{sh} próximo a 330-350 °C associada a perda de compostos menos resistentes a degradação térmica (extrativos e hemicelulose), T_{máx} entorno de 397-398 °C associado a degradação da celulose e início da degradação da lignina e T_{off-set} a 426-428 °C, etapa correspondente ao final da decomposição da lignina, estabilização da perda de massa e formação de carbono e cinzas.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, D1103-60 (1977), Standard Test Method of test for alpha-cellulose in wood, **ASTM International, Withdrawn**, 1985.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, D1104-56 (1978), Standard Test Method of Test for Holocellulose in Wood, **ASTM International, Withdrawn**, 1985.
- ANCA-COUCE, A. et al. Biomass pyrolysis TGA assessment with an international round robin, **Fuel**, 276 (2020), 118002.
- CHEN, W.-H.; ENG, C. F.; LIN, Y.-Y.; BACH, Q.-V.; ASHOKKUMAR, V.; SHOW, P.-L. Two-step thermodegradation kinetics of cellulose, hemicelluloses, and lignin under isothermal torrefaction analyzed by particle swarm optimization, **Energy Conversion and Management** 238 (2021a) 114116.
- COSTA, T.M.S.; MARTINELLI, J.R.; MATOS, J.R. Análise Térmica aplicada a estudos de ecoeficiência do bambu para processos de carbonização. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIA DOS MATERIAIS, 16., 2004, Belo Horizonte: Dias de Souza, 2004, p.7
- BANU, J.R; PREETHI; KAVITHA, S.; TYAGI, V. K.; GUNASEKARAN, M.; KARTHIKEYAN, O. P.; KUMAR, G. Lignocellulosic biomass based biorefinery: A successful platform towards circular bioeconomy, **Fuel** 302 (2021) 121086.
- BALEŽENTIS, T.; STREIMIKIENE, D.; ZHANG, T.; LIOBIKIENE, G. The role of bioenergy in greenhouse gas emission reduction in EU countries: An Environmental Kuznets Curve modelling. Resources, **Conservation & Recycling** 142 (2019) 225–231 BARBOSA, M. T. B. P. Bagaço de Cana-Energia: Caracterização Química, Ultraestrutural e Processamento no Contexto de Biorrefinaria, CTBE – Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol, s.d.
- BLÁZQUEZ, G.; PÉREZ, A.; IÁÑEZ-RODRÍGUEZ, I.; MARTÍNEZ-GARCÍA, M.; CALERO, M. Study of the kinetic parameters of thermal and oxidative degradation of various residual materials, **Biomass and Bioenergy** 124 (2019) 13–24.
- BRITO, J. O. The use of wood as energy. **Estud. Avançados**, v. 21, n. 59, pp. 185-193, 2007, doi: 10.1590/S0103-40142007000100015.
- BROWNE, F. L. Theories of the combustion of wood and its control A Survey of the Literature, U.S. **Forest Prod. Lab. Rep.** 2136, Madison, WI (1958). Disponível em: https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Theories%20of%20the%20combustion%20of%20wood%20and%20its%20control&publication_year=1958&author=F.L.%20Browne. Acesso em: 31 Jul 2021.
- BRUN, E. J.; BERSCH, A. P.; PEREIRA, F. A.; SILVA, D. A.; DE BARBA, Y. R.; JUNIOR, J. R. D. Caracterização energética da madeira de três materiais genéticos de Eucalyptus sp. **Floresta**, v. 48, n. 1, p. 87-92, jan./marc. 2018, doi: 10.5380/rev.v48i1.51673.
- CARDOZO, E.; ERLICH, C.; ALEJO, L.; FRANSSON, T. H. Combustion of agricultural residues: An experimental study for small-scale application, **Fuel**, V. 115, 2014, P. 778-787
- CASTRO, A. F. N. M. et al. Quantification of forestry and carbonization waste. **Renewable Energy**, v. 103, p. 432 e 438, 2017, doi: 10.1016/j.renene.2016.11.050.
- CAVALHEIRO, E. T. G. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas, **Química Nova**, 18 (3), (1995).

- CENTRO BRASILEIRO DE INFRA ESTRUTURA- CBIE. Quais os países com a maior capacidade instalada de energia renovável?, **site CBIE**. Disponível em: <https://cbie.com.br/artigos/quais-os-paises-com-a-maior-capacidade-instalada-de-energia-renovavel/>. Acesso em 20 Jul 2021.
- CHEN, W.-H.; ENG, C. F.; LIN, Y.-Y.; BACH, Q.-V.; ASHOKKUMAR, V.; SHOW, P.-L. Two-step thermodegradation kinetics of cellulose, hemicelluloses, and lignin under isothermal torrefaction analyzed by particle swarm optimization, **Energy Conversion and Management** 238 (2021)a 114116.
- CHEN, W.-H.; LINA, B.-J.; LIN, Y.-Y.; CHU, Y.-S.; UBANDO, A. T.; SHOW, P. L.; ONG, H. C.; CHANG, J.-S.; HO, S.-H.; CULABA, A. B.; PÉTRISSANS, A.; PÉTRISSANS, M. Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges, **Progress in Energy and Combustion Science** 82 (2021)b 100887.
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento, Acomp. safra brasileira de cana-de-açúcar, Brasília, v. 8 – Safra 2021-22, n. 3, Terceiro levantamento, p. 1-63, Novembro 2021, ISSN 2318-7921.
- CONESA, J. A.; SOLER, A. Decomposition kinetics of materials combining biomass and electronic waste, **J. Therm. Anal. Calorim.**, 128 (2017), pp. 225.
- CRUZ, L. P.; PACHECO, V. S.; SILVA, L. M.; ALMEIDA, R. L.; MIRANDA, M. T.; PISSOLATO, M. D.; MACHADO, E. C.; RIBEIRO, R. V. Morpho-physiological bases of biomass production by energy cane and sugarcane: A comparative study, **Industrial Crops and Products**, V. 171, 2021, 113884
- CUNHA, T. Q. G.; SANTOS, A. C.; NOVAES, E.; HANSTED, A. L. S.; YAMAJI, F. M.; SETTE JR, C. R. Eucalyptus expansion in Brazil: Energy yield in new forest frontiers, **Biomass and Bioenergy**, V.144, 2021, 105900
- DE CARVALHO, N. R.; DE BARROS, J. L.; DA SILVA, D. A.; NAKASHIMA, G. T.; YAMAJI, F. M. Caracterização Física E Química Da Biomassa Usada Como Combustível Sólido Em Uma Caldeira, **Quim. Nova**, v. 44, n. 1, p. 35-40, 2021.
- DÍEZ, D.; URUEÑA, A.; PIÑERO, R.; BARRIO, A.; TAMMINEN, T. Determination of Hemicellulose, Cellulose, and Lignin Content in Different Types of Biomasses by Thermogravimetric Analysis and Pseudocomponent Kinetic Model (TGA-PKM Method), **Processes** 2020, 8, 1048; doi:10.3390/pr8091048.
- DHILLON, R. S.; WUEHLISCH, von W. Mitigation of global warming through renewable biomass, **Biomass e Bioenergy**, v. 48, p. 75–89, 2013, doi: 1016/j.biombioe.2012.11.005.
- ELMAS, G. M.; YILGOR, N. Chemical and thermal characterizations of *Pinus sylvestris* and *Pinus pinaster*, **Bio Resources**, 15(2), 2604-3620
- EL-SAYED, S. A.; MOSTAFA, M. E. Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG), **Energy Conversion and Management** 85 (2014) 165–172.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Florestas energéticas na matriz de agroenergia brasileira. Brasília: Embrapa, 2008, 14 p.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. Matriz Energética e Elétrica, site da EPE. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. Acesso em 20 Jul 2021.

FANELLI, A. et al. Biomass composition of two new energy cane cultivars compared with their ancestral *Saccharum spontaneum* during internode development, **Biomass and Bioenergy** V. 141, 2020, 105696

FELSNER, M. L. Caracterização de méis monoflorais de eucalipto e laranja do estado de São Paulo por técnicas termoanalíticas, Tese de doutorado, Instituto de Química de Universidade de São Paulo, Departamento de Química Fundamental, São Paulo: 2001.

FERREIRA, I. A.; CALISTO, V.; OTERO, M.; NADAIS, H.; ESTEVES, V. I. Comparative valorisation of agricultural and industrial biowastes by combustion and pyrolysis, **Bioresource Technology** 218 (2016) 918–925.

FOELKEL, C. Utilização da Biomassa do Eucalipto para Produção de Calor, Vapor e Eletricidade. Parte 1: Biomassa Florestal & Florestas Energéticas, 2016.

FOELKEL, C.; Eucalyptus Online Book & Newsletter, Esalq: Piracicaba, 2016.

GRANDO, R. L.; ANTUNE, A. M. S.; DA FONSECA, F. V.; SÁNCHEZ, A.; BARRENA, R.; FONT, X. Technology overview of biogas production in anaerobic digestion plants: a European evaluation of research and development, **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 80 (2017), pp. 44-53, 10.1016/j.rser.2017.05.079

HADIAN, S.; MADANI A K. system of systems approach to energy sustainability assessment: are all renewables really green? **Ecol. Indicat.**, 52 (2015), pp. 194-206.

HOFSETZ, K.; SILVA, M. A. Brazilian sugarcane bagasse: Energy and non-energy consumption, **Biomass and Bioenergy**, V. 46, 2012, P. 564-573

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. Relatório IBA 2021. São Paulo. 2021.

IBARRA, D.; DEL RÍO, J. C.; GUTIÉRREZ, A.; RODRÍGUEZI. M.; ROMERO, J.; MARTÍNEZ, M. J.; MARTÍNEZ, Á. T. Chemical characterization of residual lignins from eucalypt paper pulps, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74 (2005) 116–122.

IBARRA, D.; DEL RÍO, J. C.; GUTIÉRREZ, A.; RODRÍGUEZI. M.; ROMERO, J.; KRISTANTO, J.; AZIS, M. M.; PURWONO, S. Multi-distribution activation energy model on slow pyrolysis of cellulose and lignin in TGA/DSC, **Heliyon** 7 (2021) e07669.

IEA, Renewable, IEA, Paris. Disponível em: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/renewables>. Acesso em 20 Jul 2021.

IEA – INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA, Alta na Produção e nas Exportações de Açúcar Marca a Safra 2020/21 de Cana, 2021. Disponível em: <http://www.iea.sp.gov.br/out/TerTexto.php?codTexto=15925>. Acesso em 29 Mar. 2022.

INSOLUBLE LIGNIN IN WOOD, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

JÚNIOR, F. G. S.; BRITO, J. O. Capítulo II – Polpação, Panorama de la industria de celulosa y papel en Iberoamérica 2008 / editado por María Cristina Area. - 1a ed. - Misiones: Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulosa y Papel Riadicy p, 2008, ISBN: 978-987-24513-0-1.

JUNIOR, S. V.; SOARES, I. P. Análise Química Da Biomassa – Uma Revisão Das Técnicas E Aplicações, **Quim. Nova**, Vol. 37, No. 4, 709-715, 2014.

JOHN, M. J.; LEFATLE, M. G.; SITHOLE, B. Lignin fractionation and conversion to bio-based functional products, **Sustainable Chemistry and Pharmacy** 25 (2022) 100594

KOONDHAR, M. A.; TAN, Z.; ALAM, G. M.; KHAN, Z. A.; WANG, L.; KONG, R. Bioenergy consumption, carbon emissions, and agricultural bioeconomic growth: A systematic approach to carbon neutrality in China. **Journal of Environmental Management** 296 (2021) 113242.

KAN, T.; STREZOV V.; EVANS, T.; HE, J.; KUMAR, R.; LU, Q. Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass: A review of variations in process factors and system structure, **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 134 (2020) 110305.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, LU. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, V. 39, 7, July 2014, Pages 1266-1290.

LEVER, TREVOR, HAINES, PETER, ROUQUEROL, JEAN, CHARLESLEY, EDWARD L., VAN ECKEREN, PAUL AND BURLETT, DONALD J.. "ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014)" **Pure and Applied Chemistry**, vol. 86, no. 4, 2014, pp. 545-553. <https://doi.org/10.1515/pac-2012-0609>

LIN, B.; ZHOU, J.; QIN, Q.; XIE, C.; LUO, Z. Isoconversional kinetic analysis of overlapped pyrolysis reactions: The case of lignocellulosic biomass and blends with anthracite, **Journal of the Energy Institute** 95 (2021) 143-153.

LOPES, G. A.; BRITO, J. O.; MOURA, L. F. Energy use of wood residues in production of ceramics in the State of São Paulo (in Portuguese). **Cienc. Florest.**, v. 26, n. 2, pp. 679-686, 2016, doi: 10.5902/1980509822767.

MACKAY, D. JC. Sustainable Energy — without the hot air. Version 3.5.2. UIT, Cambridge, England, 2009.

MARTÍN-LARA, M. A.; RONDA, A.; ZAMORA, M. C.; CALERO, M. Torrefaction of olive tree pruning: Effect of operating conditions on solid product properties, **Fuel** 202 (2017) 109–117.
MARTÍNEZ, M. J.; MARTÍNEZ, Á. T. Chemical characterization of residual lignins from eucalypt paper pulps, **J. Anal. Appl. Pyrolysis** 74 (2005) 116–122.

MATOS, J. R.; MIYANO, M. H.; SIQUEIRA L. Ilustração da influência da razão de aquecimento nos resultados de termogravimetria, **Química Nova**, 23 (1), (2000).

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, **Bioresour Technol**, 83 (2002), pp. 37-46.

MEDEIROS, B. L. M. A. et al. Avaliação das propriedades físicas e químicas da madeira de *Corymbia citriodora* Eucalyptus urophylla x Eucalyptus grandis cultivadas no Piauí, *Nativa*, Sinop, v.4, n.6, p.403-407, nov./dez. 2016. **Pesquisas Agrárias e Ambientais**, DOI: 10.14583/2318-7670.v04n06a10

MONTEIRO, M. B. O.; PEREIRA, R. P. W.; ABREU, H. S. Bioquímica da lignificação de células xilêmicas, **Floresta e Ambiente**, V. 11, n.2, p. 48 - 57, ago./dez. 2004.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S. Dendroenergia: Fundamentos e Aplicações. Rio de Janeiro: Interciência, 2 ed., p. 93, 2003.

OHRA-AHOA, T.; GOMES, F. J. B.; COLODETTE, J. L.; TAMMINEN, T. Carbohydrate composition in Eucalyptus wood and pulps – Comparison between Py-GC/MS and acid hydrolysis, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 129 (2018) 215–220.

OLIVEIRA, R. S.; SANTOS, L. T. V.; MELO, S. C.; CHAGAS, M. P.; RIBEIRO, D.; REIS, C. A. F.; NOVAES, E.; SETTE JR, C. R. Wood energy yield for Eucalyptus clones growing under seasonal drought-stress in Brazil, **Biomass and Bioenergy**, V. 154, November 2021, 106264

ONU- United Nations Department of Economic and Social Affairs (2019). World population prospects 2019. Disponível em: <https://population.un.org/wpp/Publications/> Acesso em 20 Jul 2021.

ORIGIN (PRO), Version Number 8.5. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.

OZTÜRK, M.; SABA, N.; ALTAY, V.; IQBAL, R.; HAKEEM, K.R.; JAWAID, M.; IBRAHIM, F.H. Biomass and bioenergy: an overview of the development potential in Turkey and Malaysia, *Renew. Sustain Energy Rev.*, 79 (2017), pp. 1285-1302.

PADILLA-RIVERA, A.; PAREDES, M. G.; GÜERECÁ, L. P. A systematic review of the sustainability assessment of bioenergy: The case of gaseous biofuels. **Biomass and Bioenergy** 125 (2019) 79–94.

PEREIRA, T. M. M. Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de Hormônios bioidênticos (estriol estradiol). 2013. 104 f. Dissertação (Mestrado em Bioanálises e Medicamentos) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

PÉREZ-CRUZADO, C.; MERINO, A.; RODRÍGUEZ-SOALLEIRO, R. A management tool for estimating bioenergy production and carbon sequestration in Eucalyptus globulus and Eucalyptus nitens grown as short rotation woody crops in north-west Spain, **Biomass and Bioenergy**, 2011

POLTRONIERE, S. C.; FILHO, A. A.; CAVERSAN, A. S.; BALBO, A. R.; FLORENTINO, H. O. Integrated planning for planting and harvesting sugarcane and energy-cane for the production of sucrose and energy, **Computers and Electronics in Agriculture**, V. 184, May 2021, 105956

POSTAWA, K. et al. Analyzing the kinetics of waste plant biomass pyrolysis via thermogravimetry modeling and semi-statistical methods, **Bioresource Technology**, V. 344, Part B, 2022, 126181

PROTÁSSIO, T. P. et al. Insights in quantitative indexes for better grouping and classification of Eucalyptus clones used in combustion and energy cogeneration processes in Brazil, **Biomass and Bioenergy**, V. 143, 2020, 105835

RAMBO, M. K. D.; RAMBO, M. C. D.; RODRIGUES, J. K. C.; ALMEIDA, G. P. A. Estudo de análise termogravimétrica de diferentes biomassas lignocelulósicas utilizando a análise por componentes principais, **Ciência e Natura**, Santa Maria, v. 37n. 3set-dez. 2015, p. 862-868

ROCWOOD, D. L.; RUDIE, A. W.; RALPH, S. A.; ZHU, J. Y.; WINANDY, J. E. Energy Product Options for Eucalyptus Species Grown as Short Rotation Woody Crops, **Int. J. Mol. Sci.** 2008, 9(8), 1361-1378; <https://doi.org/10.3390/ijms9081361>.

RODRIGUES, J. A. R. Do engenho à biorrefinaria: a usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis, Revisão, **Quím. Nova** 34 (7), 2011, <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000700024>.

RODRIGUES, J. S.; CARMO, K. P.; FREITAS, R. R. M. ; SILVA, J. O.; LIMA, V.; BOTARO, V. R. Isolamento e Caracterização de Lignina Acetossolve Extraída do Bagaço de Cana-de-Açúcar, Avaliação do Potencial Energético de Resíduos Agroindustriais, **Rev. Virtual Quim.**, 2020, 12 (4), 867-877.

PURSER, G.; DREWER, J.; MORISON, J. I. L.; HEAL, M. R. A first assessment of the sources of isoprene and monoterpene emissions from a short-rotation coppice *Eucalyptus gunnii* bioenergy plantation in the United Kingdom, **Atmospheric Environment** 262 (2021) 118617

SALOMON, K. R.; FILHO, G. L. T. Dendroenergia, Série Energias Renováveis. 1 ed. Itajubá: CERPCH, 2007. SANTOS, P. C. B.; ERDOCIA, X.; GATTO, D. A.; LABIDI, J. Characterisation of Kraft lignin separated by gradient acid Precipitation, **Industrial Crops and Products** 55 (2014) 149–154.

SAHOO, G.; SHARMA, A.; DASH, A. C. Biomass from trees for bioenergy and biofuels – A briefing paper. **Materials Today: Proceedings** xxx (xxxx) xxx

SANTOS, M. L.; LIMA, O. J.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 3, 507-511, 2011

SCALET, V.; L. R. O. SANTOS, F. M YAMAJI. Caracterização e comparação entre serragem, cavaco e pellets de *Pinus* sp., Natal, RN, Brasil, 2014.

SIMIONI, F. J. et al. Forest biomass chain of production: Challenges of small-scale forest production in southern Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, 10 Fev. 2018, p.889-898, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.10.330.

SHEN, D. K.; GU, S.; BRIDGWATER, A. V. The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicellulose, **Carbohydrate Polymers** 82 (2010) 39–45. SILVA, F. F. F. et al. **Rev. Virtual Quim.**, 2022, 14 (1), 46-49

STEFANIDIS, S. D.; KALOGIANNIS, K. G.; ILIOPOULOU, E. F.; MICHAÏLOF, C. M.; PILAVACHI, P. A.; LAPPAS, A. A. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignina, **J. Anal. Appl. Pyrol.**, 105 (2014), pp. 143-15.

TAPPI T 204 cm-97, Solvent extractives of wood and pulp, TAPPI, 1997.

TARASOV, D.; LEITCH, M.; FATEHI, P. Lignin–carbohydrate complexes: properties, applications, analyses, and methods of extraction: a review, **Biotechnol Biofuels**. 2018; 11: 269.

TENORIO, C.; MOYA, R. Thermogravimetric characteristics, its relation with extractives and chemical properties and combustion characteristics of ten fast-growth species in Costa Rica **Thermochemica Acta** 563 (2013) 12–21.

VAZ JÚNIOR, S.; SOARES, I. P. Análise química da biomassa – uma revisão das técnicas e aplicações, **Quim. Nova**, Vol. 37, No. 4, 709-715, 2014.

WĄDRZYK, M.; JANUS, R.; LEWANDOWSKI, M.; MAGDZIARZ, A. On mechanism of lignin decomposition – Investigation using microscale techniques: Py-GC-MS, Py-FT-IR and TGA, **Renewable Energy**, V. 177, 2021, p. 942-952.

WANG, F.; OUYANG, D.; ZHOU, Z.; PAGE, S. J.; LIU, D.; ZHAO, X. Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for power generation and energy storage, **Journal of Energy Chemistry** 57 (2021) 247–280.

WANG, S.; GUO, X.; WANG, K.; LUO, Z. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass, **J. Anal. Appl. Pyrol.**, 91 (2011), pp. 183-189.

WATKINS, D.; NURUDDIN, MD.; HOSUR, M.; TCHERBI-NARTEH, A.; JEELANI, S. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources, **J Mater Res Technol.**, 2015; 4(1):26–32.

WOŹNIAK, L.; SZCZEPAŃSKA, J.; ROSZKO, M.; SKĄPSKA, S. Occurrence of maltose in apple juices: Improved method of analysis, typical levels, and factors affecting it, **LWT - Food Science and Technology** 124 (2020) 109154.

XIAO, M.-Z.; CHEN, W.-J.; CAO, X.-F.; CHEN, Y.-Y.; ZHAO, B.-C.; JIANG, Z.-H.; YUAN, T.-Q.; SUN, R.-C. Unmasking the heterogeneity of carbohydrates in heartwood, sapwood, and bark of Eucalyptus, **Carbohydrate Polymers** 238 (2020) 116212.

ZANATTA, E. R.; REINEH, T. O.; DA SILVA, E. A.; DOS SANTOS, J. B.; GNOATTO, E. Estudo cinético de decomposição térmica da hemicelulose, **Cascavel**, v.6, n.3, p.91-97, 2013.

ZANATTA, E. R.; REINEHR, T. O.; AWADALLAK, J. A.; BING, S. J.; DOS SANTOS, J. B. O.; BARICCATTI, R. A.; ARROYO, P. A.; DA SILVA, E. A. Kinetic studies of thermal decomposition of sugarcane bagasse and cassava bagasse, **J Therm Anal Calorim**, v. 125, p. 437–445, 2016.

ZHAO, Q.; CHEN, Q.; XIAO, Y.; TIAN, G.; CHU, X.; LIU, Q. Saving forests through development? Fuelwood consumption and the energy-ladder hypothesis in rural Southern China, **Transform. Bus. Econ.**, 16 (2017), pp. 199-219.

ZHENG, A.; WANG, Q.; LIU, S.; HUANG, Z.; WEI, G.; ZHAO, K.; WANG, S.; ZHAO, Z.; LI, H. Selective sequential fractionation of biomass for quantitatively elucidating the compositional factors affecting biomass fast pyrolysis, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 156 (2021) 105106.

APENDICE – A

Materiais	Delta Y	Ti	mTi	Ton-set	mTon-set	Tsh	mTsh	Tmáx	mTmáx	Toff-set	mToff-set
	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)
Algodão	89,50	52,89	98,59	359,24	94,28	-	-	407,93	49,58	442,76	13,08
Celulose Microcristalina	97,50	50,81	98,15	347,09	95,07	-	-	376,20	44,64	397,75	3,71
Xilose	86,77	-	-	230,75	100,00	254,09	89,08	340,12	48,62	383,38	19,66
Lignina Oragnosolv	64,77	62,69	98,19	278,31	93,89	306,79	87,74	405,54	67,26	468,91	50,30
Lignina Kraft	75,10	58,31	97,90	328,71	90,78	194,33	94,46	399,40	64,85	558,91	39,00
Bagaço <i>in natura</i>	82,69	52,20	98,36	312,60	94,84	352,61	74,54	398,40	44,44	425,89	21,83
Bagaço sem extrativos	90,97	58,44	98,52	329,37	95,53	-	-	400,48	43,59	433,81	13,22
Holocelulose do Bagaço	82,33	51,51	97,98	316,69	94,14	-	-	378,28	51,04	407,22	22,83
Alfacelulose do Bagaço	86,85	48,73	97,37	332,25	91,95	-	-	390,07	48,96	423,86	16,09
Lignina do Bagaço	55,58	52,25	97,77	375,43	89,93	-	-	428,49	75,91	624,23	49,99
Eucalipto <i>in natura</i>	89,41	51,51	98,28	303,54	94,76	331,10	83,87	397,70	45,02	427,14	20,06

Eucalipto sem extrativos	90,11	53,59	98,43	310,62	96,11	339,43	85,44	415,05	40,42	437,45	15,22
Holocelulose do Eucalipto	82,50	53,59	98,23	300,28	95,76	-	-	371,34	50,38	395,07	24,86
Alfacelulose do Eucalipto	80,56	50,81	98,36	325,21	94,43	-	-	376,89	52,29	406,40	23,79
Lignina do Eucalipto	52,34	53,65	98,25	354,97	94,95	-	-	420,84	79,25	540,30	56,81

* Parâmetros das curvas termogravimétricas dos materiais analisados: Delta Y- porcentagem de perda de massa total em relação a massa inicial; : Ti – temperatura inicial de decomposição; mti – porcentagem de massa restante até o início da decomposição; Ton-set-; mTon-set-; Tsh – temperatura de deflexão antes do ponto de decomposição máxima; mTsh - massa restante até a temperatura de deflexão; Tm – temperatura de decomposição máxima; mTm – massa restante até a temperatura de máxima decomposição; Toff-set – temperatura onde ocorre a estabilização da decomposição da biomassa; e mToff-set- massa final onde ocorre a estabilização da decomposição térmica da biomassa.