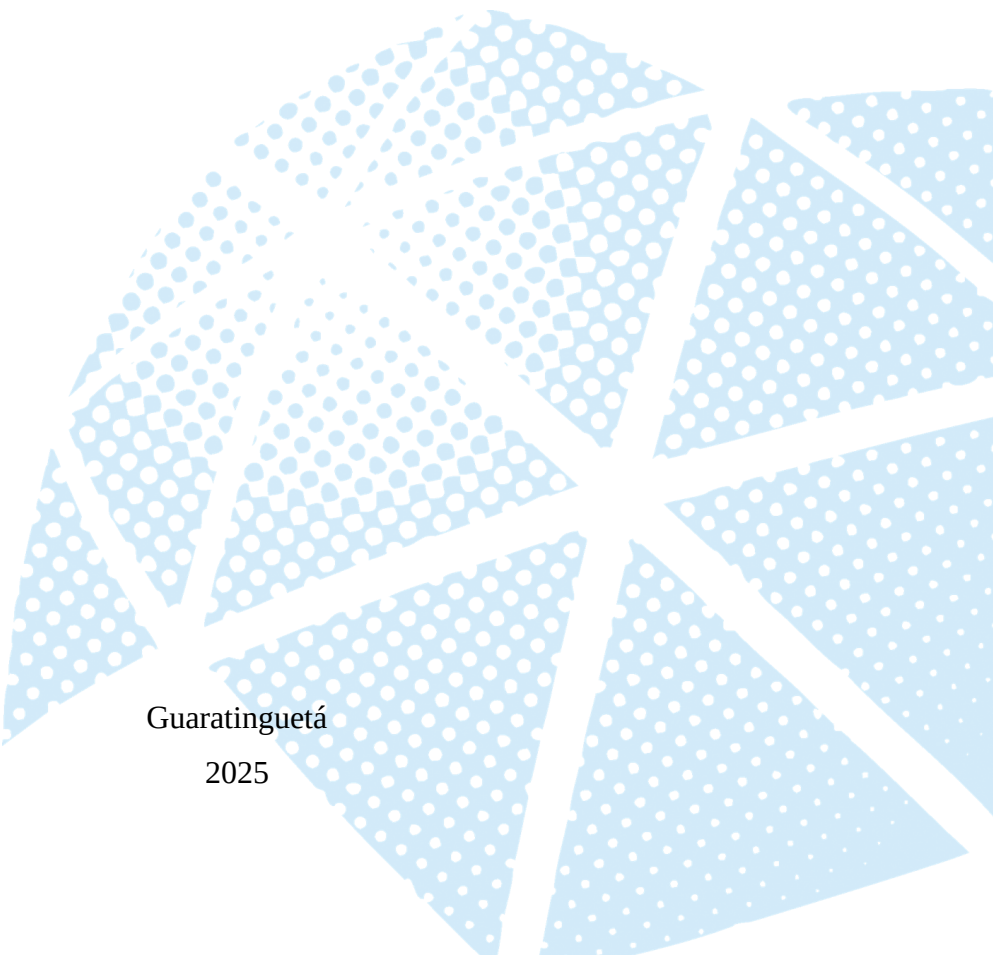


MIRIAM RICCIULLI DE OLIVEIRA

**DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE BIOMASSAS
LIGNOCELULÓSICAS POR MEIO DA ANÁLISE TÉRMICA**

Guaratinguetá

2025



MIRIAM RICCIULLI DE OLIVEIRA

**DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE BIOMASSAS
LIGNOCELULÓSICAS POR MEIO DA ANÁLISE TÉRMICA**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia e Ciências
do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual
Paulista, para obtenção do título de Doutora em
Engenharia Mecânica na área de Energia.

Orientadora: Profa. Dra. Ivonete Ávila
Coorientador: Prof. Dr. Carlos Dias Maciel
Coorientadora: Dra. Gretta Larisa Aurora Arce
Ferrufino

Guaratinguetá

2025

O48d

Oliveira, Miriam Ricciulli de
Determinação da composição química de biomassas
lignocelulósicas por meio da análise térmica / Miriam
Ricciulli de Oliveira - Guaratinguetá, 2025.
149 f : il.
Bibliografia: f. 126-142

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2025.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ivonete Ávila
Coorientador: Prof. Dr. Carlos Dias Maciel
Coorientadora: Dr^ª Gretta Larisa Aurora A. Ferrufino

1. Biocombustíveis. 2. Termogravimetria. 3. Celulose.
4. Biomassa. I. Título.

CDU 620.91(043)

Luciana Máximo

Bibliotecária/CRB-8 3595

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Esta pesquisa contribui para o avanço técnico e científico na caracterização de biocombustíveis, por meio do desenvolvimento de uma metodologia voltada à determinação do teor dos principais constituintes de biomassas lignocelulósicas. Para isso, aplica-se a análise termogravimétrica, uma técnica rápida e de menor custo em comparação às metodologias convencionais de caracterização por via úmida, em associação à regressão por mínimos quadrados parciais. A abordagem proposta reduz o consumo de reagentes e a geração de resíduos químicos, tornando o processo de análise composicional mais rápido, econômico, sustentável e acessível. Por fim, a pesquisa contribui para o desenvolvimento de novas estratégias de caracterização de biomassas provenientes de resíduos agroindustriais, oferecendo uma ferramenta replicável e adaptável por outros grupos de pesquisa no Brasil e no exterior, ampliando a visibilidade internacional da área.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This research contributes to the technical and scientific advancement in the characterization of biofuels through the development of a methodology aimed at determining of the content of the main constituents of lignocellulosic biomasses. For this purpose, thermogravimetric analysis is applied, a fast and lower-cost technique compared to conventional wet characterization methodologies, in association with partial least squares regression. The proposed approach reduces reagent consumption and the generation of chemical waste, making the compositional analysis process faster, more economical, sustainable, and accessible. Finally, the research contributes to the development of new strategies for characterizing biomass derived from agro-industrial residues, offering a tool that can be replicated and adapted by other research groups in Brazil and abroad, thereby expanding the international visibility of the field.

MIRIAM RICCIULLI DE OLIVEIRA

Determinação da composição química de biomassas lignocelulósicas por meio da análise térmica.

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, para obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica.

Data da defesa: 02/10/2025

Banca Examinadora:



Documento assinado digitalmente
IVONETE AVILA
Data: 03/10/2025 08:13:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. IVONETE AVILA
Orientador - UNESP



Documento assinado digitalmente
CRISTIANE INACIO DE CAMPOS
Data: 23/10/2025 08:36:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. CRISTIANE INACIO DE CAMPOS
UNESP



Documento assinado digitalmente
MICHELLE LEALI COSTA
Data: 06/10/2025 17:44:14-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. MICHELLE LEALI COSTA
UNESP



Documento assinado digitalmente
DANIELA HELENA PELEGRINE GUIMARAES
Data: 23/10/2025 09:05:45-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dr.^a DANIELA HELENA PELEGRINE GUIMARÃES
EEL/USP



Documento assinado digitalmente
DANIELA ANDRESA MORTARI
Data: 07/10/2025 19:14:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. DANIELA ANDRESA MORTARI
ICCT Brasil

MIRIAM RICCIULLI DE OLIVEIRA

NASCIMENTO	14/03/1989 - Guaratinguetá / SP
FILIAÇÃO	Marcus Antônio de Oliveira Maria Aparecida Silva Ricciulli de Oliveira
2004/2006	Ensino Médio/Técnico em Química Colégio Técnico de Lorena - EEL/USP
2008/2017	Curso de Graduação Engenharia Industrial Química - EEL/USP
2018/2020	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Área de Energia, Nível de Mestrado, FEG-UNESP
2020/2025	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Área de Energia, Nível Doutorado, FEG-UNESP

Dedico essa tese ao meu marido, Gustavo, e à minha família,
por todo apoio e incentivo ao longo de todos esses anos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por ter me guiado e dado força e determinação ao longo desta caminhada.

A minha família, e ao meu marido, Gustavo, por todo amor, apoio e incentivo.

A minha orientadora Prof. Dr.^a Ivonete Ávila e aos meus coorientadores Prof. Dr.^a Carlos Dias Maciel e Dra. Gretta Larisa Aurora Arce Ferrufino pela oportunidade, aprendizagem, e contribuição para a realização deste trabalho.

Aos servidores e professores dos Departamento de Química e Energia da FEG/UNESP, pelo suporte.

Aos técnicos da FEG/UNESP pelo apoio e ajuda na parte experimental.

Aos Departamentos de Engenharia de Materiais e Departamento de Física que disponibilizaram seus equipamentos e pessoal técnico para os ensaios de caracterização.

Aos meus colegas de laboratório do grupo de pesquisa do Laboratório Combustão e Captura de Carbono (LC₃) do Departamento de Química e Energia da FEG/UNESP pela amizade, parceria e convivência ao longo dos anos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - código de financiamento 001. A pesquisa também teve o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - Processo 315630/2021-3.

RESUMO

A biomassa lignocelulósica representa uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis devido à sua natureza renovável, de baixo custo e ampla disponibilidade. Seus principais componentes, como celulose, hemicelulose e lignina, apresentam propriedades distintas que afetam diretamente a eficiência dos processos de conversão, tornando sua quantificação essencial. Metodologias convencionais para determinar a composição da biomassa são demoradas, custosas e geram quantidades significativas de resíduos. A análise termogravimétrica (TGA, *thermogravimetric analysis*) proporciona uma abordagem mais rápida, produzindo curvas TG (*thermogravimetry*) e DTG (*derivative thermogravimetry*) que indicam as proporções relativas de cada componente da biomassa. Nesta tese, modelos matemáticos foram desenvolvidos a partir do processamento das curvas TG/DTG de diferentes biomassas, combinados com regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), para prever o conteúdo dos principais constituintes na biomassa bruta. Para expandir o conjunto de dados para a construção do modelo, 15 biomassas sintéticas foram preparadas utilizando componentes isolados de biomassa e padrões comerciais. Os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização química e físico-químicas indicaram que os tratamentos químicos empregados foram eficazes para o isolamento dos componentes lignocelulósicos. Os resultados também revelaram sobreajuste nos modelos, com valores de erro de predição excedendo os valores de erro de calibração. Sob atmosfera inerte, os valores do erro de calibração e predição variaram de 0,2 a 4,7% e 3,19 a 9,6%, respectivamente, enquanto sob atmosfera oxidante, variaram de 0,04 a 3,8% e 3,86 a 10,19%, respectivamente. No entanto, ao comparar os valores de referência e previstos, os modelos demonstraram, de modo geral, bom desempenho, com resultados ligeiramente melhores em condições inertes. Considerando a diferença entre os valores medidos e estimados, a média do erro máximo foi de aproximadamente 6,5%. A menor precisão foi observada na previsão da hemicelulose em condições oxidantes, enquanto a melhor previsão foi obtida para a lignina em condições inertes, com erros abaixo de 2,5%. Concluindo, a técnica TGA-PLS representa uma alternativa promissora aos métodos convencionais, apresentando bons resultados em diversos casos avaliados. No entanto, casos de menor acurácia ainda requerem investigação mais aprofundada por meio da aplicação de técnicas complementares.

PALAVRAS-CHAVE: Análise termogravimétrica; Regressão por Mínimos Quadrados Parciais; Biomassa; Celulose; Hemicelulose; Lignina.

ABSTRACT

Lignocellulosic biomass represents a promising alternative to fossil fuels due to its renewable nature, low cost, and wide availability. Its main components, as cellulose, hemicellulose, and lignin, exhibit distinct properties that directly affect the efficiency of conversion processes, making their quantification essential. Conventional methodologies for determining biomass composition are time-consuming, costly, and generate significant amounts of waste. Thermogravimetric analysis (TGA) provides a faster approach, producing TG (thermogravimetry) and DTG (derivative thermogravimetry) curves that indicate the relative proportions of each biomass component. In this thesis, mathematical models were developed from the processing of TG/DTG curves of different biomass samples combined with partial least squares (PLS) regression, to predict the content of the main constituents in raw biomass. To expand the dataset for model calibration and validation, 15 synthetic biomasses were prepared using isolated biomass components and commercial standards. The results obtained by chemical and physicochemical characterization techniques, indicated that the chemical treatments employed were effective for the isolation process. The findings also revealed overfitting in the models, with prediction error values exceeding calibration error values. Under an inert atmosphere, the calibration and prediction error values ranged from 0.2-4.7% and 3.19-9.6%, respectively, while under an oxidizing atmosphere, they ranged from 0.04-3.8% and 3.86-10.19%, respectively. Nevertheless, when comparing reference and predicted values, the models generally demonstrated good performance, with slightly better results under inert conditions. Considering the difference between measured and estimated values, the average of maximum error was approximately 6.5%. The lowest accuracy was observed in predicting hemicellulose under oxidizing conditions, whereas the best prediction was achieved for lignin under inert conditions, with errors below 2.5%. In conclusion, the TGA-PLS technique represents a promising alternative to conventional methods, delivering good results in several cases evaluated. However, cases of lower accuracy still require further investigation through the application of complementary techniques.

Keywords: Thermogravimetric Analysis; Partial Least Squares Regression; Biomass; Cellulose; Hemicellulose; Lignin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Documentos disponível na base de dados: (a) documentos publicados por ano; (b) documentos publicados por países; (c) documentos publicados por áreas.....	24
Figura 2 - Esquema simplificado das principais etapas da pesquisa	53
Figura 3 - Equipamentos utilizados no preparo das biomassas <i>in natura</i> : (a) moinho de facas; (b) agitador de peneiras	54
Figura 4 - Fluxograma simplificado das etapas do tratamento químico para isolar os principais componentes da biomassa.....	56
Figura 5 - Imagens obtidas durante a aplicação dos métodos descritos: (a) tratamento alcalino; (b) polpação acetosolv; (c) concentração em rotaevaporador; (d) branqueamento da biomassa	57
Figura 6 - Equipamentos utilizados neste estudo: (a) Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier; (b) Microscópio Eletrônico de Varredura; (c) Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X e (d) Difratorômetro de Raios-X	59
Figura 7 - Fluxograma simplificado da metodologia utilizada para determinar a composição química da biomassa e seus componentes isolados pelo protocolo NREL	61
Figura 8 - Imagens dos equipamentos e amostras obtidas durante essa etapa: (a) balança com infravermelho utilizada para a determinação do teor dos sólidos; (b) mufla e (c) cadinho com amostra usados na calcinação; (d) sistema de extração Soxhlet; (e) banho térmico a 30 °C, ...	62
Figura 9 - Equipamento simultâneo de TGA/DTA/DSC disponível no LC3.....	69
Figura 10 - Esquema simplificado das etapas seguidas para o desenvolvimento do modelo TGA-PLS	72
Figura 11 - Biomassas <i>in natura</i> : (a) bagaço da cana-de-açúcar, (b) sorgo biomassa, (c) serragem de eucalipto, (d) casca de arroz, e (e) talo de soja	74
Figura 12 - Imagens dos componentes isolados das amostras de biomassas estudadas.....	75
Figura 13 - Espectros no infravermelho obtidos para as amostras de biomassa e seus componentes isolados	76
Figura 14 - Difratoogramas de raios X das amostras para as amostras de biomassa e seus componentes isolados	82

Figura 15 - Imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura para as amostras de biomassa e seus componentes isolados.....	84
Figura 16 - Curvas TG/DTG obtidas para todas as biomassas e seus componentes isolados em atmosferas oxidante (ar sintético) e inerte (nitrogênio).....	88
Figura 17 - Curvas TG/DTG obtidas para as amostras padrão (comercial) dos componentes da biomassa lignocelulósica	97
Figura 18 - Curvas TG/DTG das biomassas sintéticas.....	100
Figura 19 - Alinhamento das curvas DTG de cada conjunto em atmosfera inerte e oxidante	111
Figura 20 - Relação entre os valores de referência e os previstos obtidos pelo modelo TGA-PLS em atmosfera inerte para a variável resposta: (a) %Hemicelulose de BC; (b) %Hemicelulose de SB; (c) %Hemicelulose de SE; (d) %Hemicelulose de CA; (e) %Hemicelulose de TS	115
Figura 21 - Relação entre os valores de referência e os previstos obtidos pelo modelo TGA-PLS em atmosfera inerte para a variável resposta: (a) %Celulose de BC; (b) %Celulose de SB; (c) %Celulose de SE; (d) %Celulose de CA; (e) %Celulose de TS.....	115
Figura 22 - Relação entre os valores de referência e os previstos obtidos pelo modelo TGA-PLS em atmosfera inerte para a variável resposta: (a) %Lignina de BC; (b) %Lignina de SB; (c) %Lignina de SE; (d) %Lignina de CA; (e) %Lignina de TS	116
Figura 23 - Relação entre os valores de referência e os previstos obtidos pelo modelo TGA-PLS em atmosfera oxidante para a variável resposta: (a) %Hemicelulose de BC; (b) %Hemicelulose de SB; (c) %Hemicelulose de SE; (d) %Hemicelulose de CA; (e) %Hemicelulose de TS	116
Figura 24 - Relação entre os valores de referência e os previstos obtidos pelo modelo TGA-PLS em atmosfera oxidante para a variável resposta: (a) %Celulose de BC; (b) %Celulose de SB; (c) %Celulose de SE; (d) %Celulose de CA; (e) %Celulose de TS.....	117
Figura 25 - Relação entre os valores de referência e os previstos obtidos pelo modelo TGA-PLS em atmosfera oxidante para a variável resposta: (a) %Lignina de BC; (b) %Lignina de SB; (c) %Lignina de SE; (d) %Lignina de CA; (e) %Lignina de TS	117
Figura 26 - Relação entre os valores de concentração e referência obtidos para as variáveis resposta: % de Hemicelulose em atmosfera inerte (a) e oxidante (b); % de Celulose	

em atmosfera inerte (c) e oxidante(d); % de Lignina em atmosfera inerte (e) e oxidante (f).....	120
Figura 27 - Curvas TG/DTG para as biomassas sintéticas M1, M2, M3, M4 e M5	143
Figura 28 - Curvas TG/DTG para as biomassas sintéticas M6, M7, M8, M9 e M10	144
Figura 29 - Curvas TG/DTG das biomassas sintéticas M11, M12, M13, M14 e M15	145
Figura 30 - RMSECV <i>versus</i> número de variáveis latentes das amostras em atmosfera inerte para as variáveis resposta: (a) %Hemicelulose de BC; (b) %Hemicelulose de SB; (c) %Hemicelulose de SE; (d) %Hemicelulose de CA; (e) %Hemicelulose de TS	146
Figura 31 - RMSECV <i>versus</i> número de variáveis latentes das amostras em atmosfera inerte para as variáveis resposta: (a) %Celulose de BC; (b) % Celulose de SB; (c) % Celulose de SE; (d) % Celulose de CA; (e) % Celulose de TS	147
Figura 32 - RMSECV <i>versus</i> número de variáveis latentes das amostras em atmosfera inerte para as variáveis resposta: (a) %Lignina de BC; (b) % Lignina de SB; (c) % Lignina de SE; (d) % Lignina de CA; (e) % Lignina de TS	147
Figura 33 - RMSECV <i>versus</i> número de variáveis latentes das amostras em atmosfera oxidante para as variáveis resposta: (a) %Hemicelulose de BC; (b) %Hemicelulose de SB; (c) %Hemicelulose de SE; (d) %Hemicelulose de CA; (e) %Hemicelulose de TS	148
Figura 34 - RMSECV <i>versus</i> número de variáveis latentes das amostras em atmosfera oxidante para as variáveis resposta: (a) %Celulose de BC; (b) % Celulose de SB; (c) % Celulose de SE; (d) % Celulose de CA; (e) % Celulose de TS	148
Figura 35 - RMSECV <i>versus</i> número de variáveis latentes das amostras em atmosfera oxidante para as variáveis resposta: (a) %Lignina de BC; (b) % Lignina de SB; (c) % Lignina de SE; (d) % Lignina de CA; (e) % Lignina de TS	149

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Composição química de importantes biomassas para uso na bioenergia.....	33
Quadro 2 - Documentos encontrados que propõe uma metodologia para determinar a composição química dos materiais lignocelulósicos por análise termogravimétrica	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Identificação e composição das biomassas sintéticas.....	67
Tabela 2 - Nomenclatura das amostras de biomassa e seus componentes isolados	74
Tabela 3 - Resultados obtidos pela análise FRX para as amostras de biomassa e seus componentes isolados	80
Tabela 4 - Índice de cristalinidade das amostras de biomassa e suas respectivas celulosas	83
Tabela 5 - Composição química pelo NREL da biomassa <i>in natura</i> - extrativos (E), hemicelulose (H), celulose (C) e lignina (L) e cinzas (Cz) - total e desvio padrão (dP)	85
Tabela 6 - Composição química dos componentes isolados - extrativos (E), hemicelulose (H), celulose (C) e lignina (L) e cinzas (Cz) - total e desvio padrão (dP).....	86
Tabela 7 - Dados obtidos das curvas TG/DTG das amostras de biomassas e seus componentes isolados	89
Tabela 8 - Dados obtidos das curvas TG/DTG de componentes de biomassa lignocelulósica (padrão comercial)	98
Tabela 9 - Dados obtidos das curvas TG/DTG das biomassas sintéticas.....	101
Tabela 10 - Dados considerados para o alinhamento das curvas DTG em atmosfera inerte .	112
Tabela 11 - Dados considerados para o alinhamento das curvas DTG em atmosfera oxidante	113
Tabela 12 - Resultados obtidos pelo método TGA-PLS para a determinação da concentração dos componentes lignocelulósicos nas biomassas <i>in natura</i> em atmosfera inerte	118
Tabela 13 - Resultados obtidos pelo método TGA-PLS para a determinação da concentração dos componentes lignocelulósicos nas biomassas <i>in natura</i> em atmosfera oxidante	119

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

ASTM	Sociedade Americana para Testes de Materiais
BC	Bagaço de cana-de-açúcar
BCH	Hemicelulose obtida do bagaço de cana-de-açúcar
BCC	Celulose obtida do bagaço de cana-de-açúcar
BCL	Lignina obtida do bagaço de cana-de-açúcar
CA	Casca de arroz
CAH	Hemicelulose obtida da casca de arroz
CAC	Celulose obtida da casca de arroz
CAL	Lignina obtida da casca de arroz
COP	Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
DTG	Termogravimetria derivada
DTG _{max}	Intensidade máxima da faixa de temperatura
DRX	Difração de raios X
GEE	Gases de efeito estufa
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
M1 a M15	Biomassas sintéticas a partir de padrões comerciais e componentes isolados
NREL	National Renewable Energy Laboratory
NVL	Número de variáveis latentes
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PLS	Regressão por mínimos quadrados parciais
RMSEC	Raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração
RMSECV	Raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada
RMSEP	Raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão
R ²	Coeficiente de determinação
R ² _v	Coeficiente de determinação de validação

R^2_c	Coeficiente de determinação de calibração
R^2_p	Coeficiente de determinação de previsão
SB	Sorgo biomassa
SBH	Hemicelulose obtida do sorgo biomassa
SBC	Celulose obtida do sorgo biomassa
SBL	Lignina obtida do sorgo biomassa
SE	Serragem de eucalipto
SEH	Hemicelulose obtida da serragem de eucalipto
SEC	Celulose obtida da serragem de eucalipto
SEL	Lignina obtida da serragem de eucalipto
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
T_i	Temperatura de início de degradação
TG	Curva termogravimétrica
TGA	Análise termogravimétrica
T_{max}	Máxima temperatura da faixa de temperatura
TS	Talo de soja
TSH	Hemicelulose obtida do talo de soja
TSC	Celulose obtida do talo de soja
TSL	Lignina obtida do talo de soja
VL	Variáveis latentes
ΔT	Faixa de temperatura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO DA PESQUISA	20
1.2	JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA	22
1.3	OBJETIVOS.....	25
1.4	CLASSIFICAÇÃO E DELIMITAÇÃO DA PESQUISA	26
1.5	CONTRIBUIÇÃO E INEDITISMO DA PESQUISA	27
1.6	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1	BIOMASSA COMO FONTE DE ENERGIA	29
2.2	COMPONENTES DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	31
2.3	BIOMASSA PARA USO ENERGÉTICO	33
2.4	MÉTODOS APLICADOS NO ISOLAMENTO DOS COMPONENTES DA BIOMASSA	37
2.5	EMPREGO DE ANÁLISE TÉRMICA NA ÁREA DE ENERGIA.....	39
2.6	CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA.....	41
2.6.1	Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)	42
2.7	MÉTODOS ALTERNATIVOS PARA A DETERMINAÇÃO DOS COMPONENTES DA BIOMASSA	44
3	MATERIAL E MÉTODO	53
3.1	ETAPAS DA PESQUISA	53
3.2	MATÉRIAS-PRIMAS	54
3.3	MATERIAIS DE CONSUMO	55
3.3.1	Insumos usados nos processos de isolamento dos componentes	55
3.3.2	Insumos usados na caracterização química das biomassas e seus componentes.	55
3.3.3	Padrões comerciais de celulose, hemicelulose e lignina	56
3.4	METODOLOGIA PARA SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES	56
3.4.1	Isolamento da hemicelulose	57
3.4.2	Isolamento da lignina	58
3.4.3	Extração da celulose.....	58
3.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICAS.....	59

3.6	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA PELO MÉTODO CONVENCIONAL POR VIA ÚMIDA (NREL)	60
3.6.1	Determinação do teor de sólidos totais	62
3.6.2	Determinação do teor de cinzas totais	63
3.6.3	Determinação do teor de extrativos	63
3.6.4	Determinação do teor de carboidratos e lignina	64
3.6.5	Determinação dos teores de cinzas estruturais e de lignina insolúvel	64
3.6.6	Determinação do teor de lignina solúvel	65
3.6.7	Determinação de carboidratos	65
3.7	FORMULAÇÃO DAS BIOMASSAS SINTÉTICAS	66
3.8	ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA POR TGA.....	68
3.9	MODELO EMPREGADO PARA A DETERMINAÇÃO DO TEOR DOS CONSTITUINTES DA BIOMASSA	69
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.1	BIOMASSA E SEUS COMPONENTES ISOLADOS.....	74
4.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	75
4.2.1	Análise de FTIR.....	75
4.2.2	Análise de FRX	78
4.2.3	Difração de raios x.....	81
4.2.4	Microscopia eletrônica por varredura (MEV)	83
4.3	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA PELA VIA ÚMIDA (NREL)	84
4.4	ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DAS BIOMASSAS.....	87
4.4.1	Biomassas utilizadas na pesquisa e seus componentes isolados	87
4.4.2	Amostras padrão (comercial) dos componentes da biomassa lignocelulósica	97
4.4.3	Caracterização térmica das biomassas sintéticas	100
4.5	EMPREGO DA CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA NA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA POR TGA	109
5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	124
5.1	PRINCIPAIS CONCLUSÕES	124
5.2	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	125
	REFERÊNCIAS	126
	Apêndice A - Curvas termogravimétricas das biomassas sintéticas.....	143

Apêndice B - curvas produzidas na valiação cruzada.....	146
--	------------

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DA PESQUISA

Atualmente, a energia é um recurso indispensável para a sociedade (BANDEIRA *et al.*, 2023). Cerca de 80% da energia gerada no mundo é produzida pela queima dos combustíveis fósseis, como óleo combustível, carvão e gás natural, porém, além de serem recursos não renováveis, são responsáveis pela liberação de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera, como o dióxido de carbono (CO₂), que contribuem para aumento das mudanças climáticas no mundo (DOROKHOV; NYASHINA; STRIZHAK, 2024; PIOVANI; TRIGOSO, 2023). A Agência Internacional de Energia estima que em 2023 cerca de 35 bilhões de toneladas métricas de CO₂ foram emitidos devido a geração de energia no mundo (IEA, 2023). Pesquisadores verificaram o aumento de 1°C na temperatura média global, quando comparado ao período pré-industrial, podendo atingir a temperatura de 1,5 °C até 2050 pois é esperado que as emissões de GEE devam continuar a aumentar até 2050 (FELIX *et al.*, 2022). No Brasil, cerca de 423 milhões de toneladas de CO₂ foram emitidas em 2022, associados a sua matriz energética (EPE, 2023).

Com o contínuo crescimento da população mundial e consequentemente aumento da demanda de energia térmica e elétrica, pesquisadores vêm buscando recursos energéticos limpos, renováveis e sustentáveis com o intuito de diminuir a dependência do uso de combustíveis fósseis na geração de energia (PRADHAN; MAHAJANI; ARORA, 2018; PRIMAZ; GIL-CASTELL; RIBES-GREUS, 2023). O desenvolvimento de tecnologias energeticamente eficientes e sustentáveis diversificam a matriz energética, contribuindo para a conservação dos recursos naturais e a redução da liberação de poluentes no meio ambiente (EVARISTO *et al.*, 2022; SANTANA *et al.*, 2021).

Na última edição da Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (COP29), realizado em novembro de 2024, as nações participantes reafirmaram o compromisso assumido anteriormente em edições anteriores. Elas se comprometeram de limitar o aquecimento global a 1,5 °C, reduzindo as emissões dos gases do efeito estufa com o objetivo de alcançar emissões líquidas zeradas até 2050 (MA *et al.*, 2023; SONG *et al.*, 2023; WEI *et al.*, 2025).

Essas iniciativas estão em consonância com o sétimo objetivo de desenvolvimento sustentável (ODS) definido pela ONU de garantir o acesso confiável, sustentável, moderno e a preços acessíveis à energia para todos (PÉREZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2022).

Neste cenário, a biomassa apresenta-se como uma promissora fonte alternativa de energia

por ser de baixo custo e amplamente disponível (TIAN; ZHAO; CHEN, 2018). Ela é considerada uma fonte de energia renovável verde e limpa, pois pode apresentar quase neutralidade de CO₂, em alguns casos, e baixo teor de enxofre (ARROMDEE; NINDUANGDEE, 2023).

Com uma produção mundial anual de cerca de 181,5 bilhões de toneladas, a biomassa lignocelulósica usada na geração de energia pode ser obtida de resíduos florestais, agroindustriais e processos urbanos (PRIMAZ; GIL-CASTELL; RIBES-GREUS, 2023).

Segundo a Agência Internacional de Energia, 23,2% da energia elétrica mundial é gerada por fontes de energia renováveis, sendo a bioenergia a quarta principal fonte de energia do mundo, fornecendo 9% da energia mundial (DOROKHOV; NYASHINA; STRIZHAK, 2024; PÉREZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2022). Cerca de 85.014 GWh de bioenergia foram gerados em 2020 na América Latina, ocupando a segunda posição entre as fontes de energia do continente (PÉREZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2022).

O Brasil possui grande potencial para a geração de bioenergia, pois é favorecido por sua extensão territorial e condições climáticas, sendo um grande produtor agroindustrial e florestal gerando uma grande quantidade de resíduos (OLIVEIRA *et al.*, 2022). É estimado que cerca de 6 milhões de m³ de resíduos são gerados das florestas de eucalipto e pinus, enquanto que cerca de 298 milhões de toneladas de resíduos são gerados da produção de arroz, cana-de-açúcar, milho, soja e trigo (SANTANA *et al.*, 2021). Atualmente, a biomassa é responsável por 8,2% da energia elétrica gerada no Brasil (BANDEIRA *et al.*, 2023).

A biomassa lignocelulósica é uma complexa estrutura de carboidratos composta principalmente por celulose (35-50%), hemicelulose (20-35%) e lignina (10-25%), além de uma menor quantidade de extrativos (1-10%) e compostos inorgânicos (menos de 1%) (FELIX *et al.*, 2022; VAIDYA *et al.*, 2022). A quantidade de cada componente varia de acordo com a parte e espécie da planta escolhida, com a região e época de colheita, clima e condições de cultivo (BHATIA *et al.*, 2020; NAWAZ *et al.*, 2021).

A valorização energética da biomassa lignocelulósica depende de uma avaliação profunda das matérias-primas, pré-tratamento e fracionamento, pois como possuem caráter heterogêneo, requerem um processamento, como os termoquímicos, para a obtenção de um combustível eficiente e competitivo (EVARISTO *et al.*, 2022; PRIMAZ; GIL-CASTELL; RIBES-GREUS, 2023). Os processos de conversão termoquímica comumente usados são a combustão, pirólise, gaseificação, liquefação e torrefação, que geram produtos sólidos, líquidos e gasosos de valor agregado (EVARISTO *et al.*, 2022; KHAN *et al.*, 2023).

A eficiência dos processos de conversão dependem diretamente da composição e das

propriedades físico-química da biomassa escolhida, pois como cada biomassa e seus componentes apresentam comportamento térmico diferente durante a reação de conversão, é então necessário uma caracterização detalhada do material para determinar seu potencial energético (EVARISTO *et al.*, 2022; NAWAZ *et al.*, 2021).

Dessa forma, o conhecimento profundo da composição da biomassa é importante para projetar adequadamente e prever o rendimento dos processos de conversão. O desenvolvimento de metodologias ágeis e eficientes para uma determinação precisa da composição química da biomassa, quantificando os teores de seus principais componentes (celulose, hemicelulose e lignina), é necessário, de forma a viabilizar financeiramente o uso de biomassa como fonte de energia.

1.2 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA

Diferentes métodos químicos analíticos são utilizados para a análise composicional de biomassas lignocelulósicas. Os métodos amplamente aceitos são métodos por via úmida, nos quais as amostras de biomassa são fracionadas em diferentes etapas, permitindo a quantificação dos componentes (hemicelulose, celulose, lignina, extrativos e cinzas) por instrumentos analíticos convencionais (CARRIER *et al.*, 2011). Dentre os métodos aceitos e padronizados cita-se a metodologia TAPPI (*Technical Association of the Pulp and Paper Industry*) e a metodologia NREL (*National Renewable Energy Laboratory*).

Apesar da precisão, esses métodos não são aplicáveis comercialmente, pois o custo dos insumos, como reagentes, é alto e requerem um alto tempo para completar todas as etapas de análises, de até 2 semanas por amostra (CARRIER *et al.*, 2011; REGO *et al.*, 2019).

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise comumente aplicada na caracterização de biocombustíveis, na qual uma amostra é aquecida em um ambiente controlado, sendo possível registrar a variação de massa em relação a temperatura ou tempo (KARUPPASAMY VIKRAMAN *et al.*, 2021). Com esta técnica, é possível simular os processos de conversão utilizando uma pequena quantidade de amostra, pois com os dados fornecidos é possível analisar e identificar o comportamento térmico, os parâmetros cinéticos e o mecanismo de reação predominante (NAWAZ *et al.*, 2021).

A TGA fornece uma estimativa dos estágios de decomposição dos principais componentes da biomassa lignocelulósica, celulose, hemicelulose e lignina, pois cada componente se decompõe em faixas de temperatura diferentes (KARUPPASAMY VIKRAMAN *et al.*, 2021). Dessa forma, com a identificação dos eventos de perda de massa

nas curvas TGA, é possível estimar a proporção dos componentes presente na biomassa em um curto período de tempo (cerca de 2 h).

Porém, a aplicação da análise térmica para determinar a composição da biomassa lignocelulósica apresenta como desvantagem a sobreposição dos eventos de decomposição. Assim, na análise dos resultados não é possível determinar a exata proporção de cada componente, sendo então necessário o desenvolvimento de uma metodologia que torne viável a aplicação desta técnica, alternativa as metodologias convencionais.

A fim de demonstrar a relevância do tema e mapear o estado da arte, realizou-se uma revisão bibliométrica na base indexada do Scopus, por essa ser mais abrangente, com critérios explícitos de inclusão/exclusão e triagem.

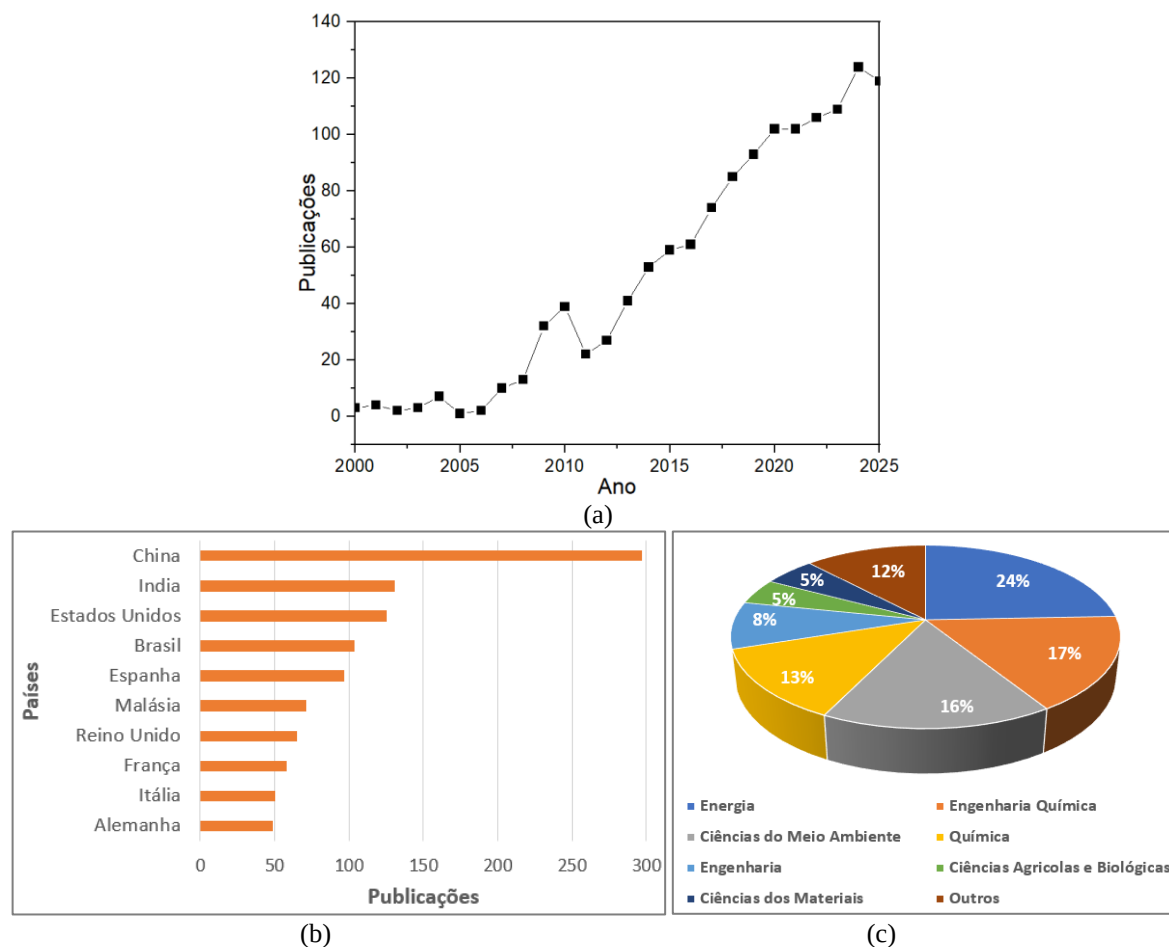
Ressalta-se que esta análise foi feita em agosto de 2025, atualizando os dados obtidos ao longo da pesquisa de doutorado. Para essa análise, utilizou-se a combinação de palavras-chaves “biomass”, “composition” e “thermogravimetric”, resultando em 1601 publicações. Aplicou-se então o seguinte refinamento: tipo de documento “article” e “review”, tipo de fonte “journal” e língua “English” resultando em 1363 publicações. Além destas categorias, foi feito o segundo refinamento pelas áreas de conhecimento “Chemical Engineering”, “Energy”, “Environmental Science”, “Chemistry”, “Engineering”, “Agricultural and Biological Sciences” e “Material Sciences”, resultando em 1311 documentos.

Os dados dos 1311 documentos encontrados foram avaliados, identificando o número de publicações ao longo dos anos, os países e a área de conhecimento que mais publicaram, conforme apresentado na Figura 1. Verificou-se que o primeiro artigo foi publicado em 1986 e que até o ano 2000 o número de publicações foi de 18 artigos. A evolução do número de publicações a partir do ano 2000 é apresentada na Figura 1a, sendo observado um aumento significativo de artigos publicados a partir do ano de 2007, atingindo o máximo de publicações em 2024 com 124 publicações, evidenciando a relevância do tema da pesquisa e com uma tendência a aumento nos próximos anos.

Com os dados selecionados, verificou-se os 10 países que mais publicaram nesse período, conforme ilustrado na Figura 1b. Observa-se que a China lidera com 297 artigos publicados, seguida pela Índia, com 131 artigos. O Brasil ocupa a quarta posição com 104 trabalhos publicados, indicando a carência de pesquisas desenvolvidas no país.

Fez-se também a avaliação do número de publicações por área, como ilustrado na Figura 1c. O maior número de publicações pertence a área de energia, com 26% das publicações, seguido pelas áreas de Engenharia Química e Ciências do meio ambiente, ambas com 17% do total de publicações analisadas.

Figura 1 - Documentos disponível na base de dados: (a) documentos publicados por ano; (b) documentos publicados por países; (c) documentos publicados por áreas



Fonte: autoria própria, com base nos dados disponibilizados na base de dados Scopus (2025)

Em síntese, a revisão bibliométrica realizada confirma a relevância atualidade em desenvolver uma tese focada em técnicas mais rápidas para determinar teores de celulose, hemicelulose e lignina, como a análise termogravimétrica (TGA). É justificável e oportuno, pois além de reduzir tempo e custo frente aos métodos por via úmida (NREL), melhora a tomada de decisão em cadeias de bioenergia e amplia a capacidade analítica de laboratórios com infraestrutura limitada.

Diante deste cenário, busca-se responder a seguinte questão: *é possível determinar o teor de celulose, hemicelulose e lignina presentes na biomassa lignocelulósica pela análise da curva termogravimétrica com precisão similar aos métodos convencionais?*

1.3 OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa é propor um modelo matemático por meio da regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) a partir do processamento das curvas termogravimétricas (TG/DTG) de diferentes biomassas lignocelulósicas, seus componentes isolados e biomassas sintéticas a fim de prever o teor dos principais componentes presentes na biomassa *in natura*.

Para tanto propõe-se os seguintes objetivos específicos:

1. selecionar cinco biomassas lignocelulósicas brutas com características físico-químicas e morfológicas distintas, sendo elas: bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, sorgo-biomassa, serragem de eucalipto e talos de soja. A partir dessa seleção, fazer a preparação das biomassas *in natura* pela lavagem, secagem, moagem e seleção granulométrica, a fim de adequá-las aos ensaios;
2. aplicar tratamentos químicos reconhecidos na literatura para o isolamento dos principais componentes das biomassas selecionadas (celulose, hemicelulose e lignina), visando a determinação, de forma independente, da composição química e do comportamento de decomposição térmica de cada componente;
3. empregar diferentes técnicas de caracterizações, tais como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios X (FRX) e difratometria de raios X (DRX) para estabelecer composição química, morfológica, elementar e cristalina, bem como mapear grupos funcionais das biomassas *in natura* e componentes isolados;
4. determinar a composição química por via úmida segundo o protocolo NREL nas amostras de biomassa *in natura* e dos componentes isolados a fim de utilizar as composições obtidas como valores de referência para o modelo matemático;
5. preparar 15 biomassas sintéticas (M1 a M15) com composições controladas, a partir dos componentes isolados e de padrões comerciais de celulose, hemicelulose e lignina, utilizando dados da literatura para cobrir faixas de composição representativas, com vistas a ampliar o conjunto amostral para a calibração e validação do modelo matemático;
6. empregar a análise termogravimétrica (TGA) sob atmosferas inerte e oxidante, a fim de utilizar as curvas TG/DTG, junto com as composições obtidas como valores de referência para o modelo matemático;
7. desenvolver, em MATLAB, modelos de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) para prever os teores de celulose, hemicelulose e lignina a partir das curvas

TG/DTG, avaliando sua exatidão e concordância em relação aos valores de composição química obtidos pelo método NREL por meio de testes estatísticos apropriados, a fim de disponibilizar um recurso computacional que estime esses teores a partir de novas curvas TG/DTG.

1.4 CLASSIFICAÇÃO E DELIMITAÇÃO DA PESQUISA

Esta pesquisa é classificada quanto a sua natureza como aplicada e quanto aos seus objetivos como empírico descritivo, pois se trata de uma pesquisa experimental com abordagem quantitativa, sendo realizados experimentos químicos e físicos para a caracterização de biomassas e a predição de seus componentes pela análise e modelagem estatística dos dados (GUERRA *et al.*, 2023).

A presente pesquisa restringe-se à análise de cinco biomassas lignocelulósicas (bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, sorgo-biomassa, serragem de eucalipto e talos de soja), de seus componentes isolados (celulose, hemicelulose e lignina) e de 15 misturas sintéticas (M1 a M15). As técnicas FTIR/MEV/FRX/DRX têm papel de suporte interpretativo/confirmatório e não integram os preditores do modelo. O comportamento térmico é investigado exclusivamente por TGA sob atmosferas inerte e oxidante, com condições experimentais fixadas e descritas na metodologia. A composição química de referência é obtida apenas pelo protocolo NREL (via úmida). A modelagem estatística restringe-se à regressão PLS implementada em MATLAB, utilizando somente curvas TG/DTG como variáveis preditoras para os teores de celulose, hemicelulose e lignina.

Assim, observam-se limitações considerando que um conjunto de cinco biomassas *in natura* e misturas sintéticas não esgota a variabilidade lignocelulósica, podendo restringir a generalização dos modelos. O preparo e o fracionamento químico podem alterar os constituintes, enquanto as misturas sintéticas não reproduzem integralmente as interações de matriz de amostras reais. A metodologia NREL incorpora incertezas que se propagam para a calibração/validação. As medições por TGA podem gerar variáveis (sobreposição de eventos, desvio de linha de base, dependência de taxa de aquecimento e massa) que impõem limites à comparabilidade. Os modelos PLS, de natureza linear e sensíveis ao pré-processamento, estão sujeitos a sobreajuste e extrapolação fora do domínio. Além disso, o tamanho do conjunto independente pode reduzir o poder dos testes de equivalência, e a robustez/transferibilidade entre condições experimentais, tipos de biomassa e instrumentos podem demandar recalibração e definição explícita do domínio de aplicação.

1.5 CONTRIBUIÇÃO E INEDITISMO DA PESQUISA

A pesquisa proposta possui aderência com 5 dos 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), propostos pela ONU (Organização das Nações Unidas) e seus parceiros em 2015 para atingir até 2030 a erradicação da pobreza extrema, diminuição da desigualdade e injustiça, e a mitigação das mudanças climáticas (BRASIL, 2025). As 5 ODS estão listadas a seguir:

ODS 7 - Energia limpa e acessível

ODS 9 - Indústria, inovação e infraestrutura

ODS 11 - Cidades e comunidades sustentáveis

ODS 12 - Consumo e produção sustentáveis

ODS 13 - Ação contra a mudança global do clima

Os resultados obtidos nesta tese podem contribuir no desenvolvimento de projetos e na eficiência de processos de conversão termoquímica de biomassas lignocelulósicas, em função do teor de seus principais componentes, valorizando o uso dos resíduos agroindustriais como uma fonte alternativa de energia limpa e acessível e contribuindo para a mitigação das mudanças do clima global.

Esta pesquisa impactará diretamente na diminuição do consumo de reagentes e da geração de resíduos químicos oriundos das metodologias convencionais utilizadas para determinação da composição química dos materiais lignocelulósicos, além de baratear o processo, tornando-o mais rápido e acessível.

Como esta pesquisa contribui para o desenvolvimento e aprimoramento dos processos de conversão termoquímica da biomassa, ela ajudará no desenvolvimento de novas formas para o aproveitamento da biomassa oriundas de resíduos agroindustriais da região sudeste, contribuindo para o avanço tecnológico nacional e para o crescimento sustentável, possibilitando uma visibilidade internacional pela área cuja pesquisa engloba, uma vez que a análise composicional da biomassa é comumente aplicada por diversos pesquisadores.

1.6 ESTRUTURA DO TRABALHO

Esta tese está estruturada em 5 capítulos, sendo a introdução o capítulo 1. O capítulo 2 aborda a fundamentação teórica sobre a biomassa e sua composição, as matérias-primas usadas nesta pesquisa, os tratamentos químicos usados para o isolamento dos componentes e a fundamentação teórica sobre a análise térmica e sua aplicação no estudo de biomassas. O

capítulo 3 descreve os materiais e métodos utilizados nesta pesquisa. O capítulo 4 apresenta a análise e discussão dos resultados. O capítulo 5 descreve as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA COMO FONTE DE ENERGIA

Atualmente, a biomassa se destaca como uma importante fonte de energia renovável alternativa aos combustíveis fósseis, podendo contribuir com a redução das emissões dos gases de efeito estufa, segundo o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (ANAND; GAUTAM; CHAND RAM, 2023). Ela é definida como todo material orgânico renovável, podendo ser de origem vegetal ou animal, que pode ser aplicado na geração de energia (MARAFON *et al.*, 2016; SAIDUR *et al.*, 2011).

A biomassa lignocelulósica é composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, além de uma pequena quantidade de proteínas, pectinas, extrativos, compostos inorgânicos e cinzas (AHMED *et al.*, 2022). Ela se destaca como fonte de energia renovável, sendo de baixo custo e disponível em grande quantidade, podendo ser obtida tanto em plantações para fins energéticos quanto de resíduos remanescentes de processos agrícolas e florestais além de resíduos orgânicos industriais e domésticos (AHMED *et al.*, 2022; CAI *et al.*, 2017). Ela é uma das fontes de energia mais antiga usada pelo homem, sendo muito usada principalmente em zonas rurais (SAIDUR *et al.*, 2011). Os resíduos agrícolas tem potencial de gerar de 15 a 70 EJ por ano, dependendo de fatores relacionado à colheita e condições de produção (AHMED *et al.*, 2022).

A energia contida na biomassa é originária do sol, pois durante o crescimento da planta, a energia solar é capturada e transformada pela fotossíntese em energia química. Durante o processo de fotossíntese, o dióxido de carbono (CO_2) do ar é transformado em açúcares (carboidratos) e armazenado na biomassa (SAIDUR *et al.*, 2011). Quando a biomassa é queimada ou transformada em biocombustível, o carbono armazenado reage com o oxigênio do ar, sendo então liberado para a atmosfera, se caracterizando como uma fonte de energia neutra de carbono (ANAND; GAUTAM; CHAND RAM, 2023; SAIDUR *et al.*, 2011).

Existem diversas formas de produção de energia a partir da biomassa, que, de acordo com a natureza das transformações envolvidas, são classificadas em processos bioquímicos-biológicos e processos termoquímicos. Os processos bioquímicos envolvem a digestão anaeróbica, um processo microbiano que converte a biomassa orgânica em gás de síntese, seguido da fermentação alcoólica, etapa na qual os carboidratos se rompem em monômeros e posteriormente os micro-organismos completam a conversão (DEVI *et al.*, 2022). Por outro lado, os processos termoquímicos utilizam o calor para converter a biomassa em

biocombustíveis, como a combustão, pirólise e gaseificação. Na combustão, normalmente, a biomassa é queimada, sem a necessidade de um tratamento químico e o calor gerado deve ser aproveitado imediatamente para aquecimento ou geração de energia (DHYANI; BHASKAR, 2018; SAIDUR *et al.*, 2011). No processo de pirólise, a biomassa se decompõe em atmosfera inerte para gerar carvão vegetal ou biochar, bio-óleo e gás pirolítico, sendo que o rendimento e a composição dos produtos finais variam conforme as condições de operação (COLLARD; BLIN, 2014). Por fim, na gaseificação ocorre a transformação da biomassa em gás combustível, aquecendo a matéria prima em altas temperaturas (acima de 700 °C), na presença de uma agente oxidante como CO₂, O₂, ar ou vapor. O gás de síntese produzido pelo processo é constituído principalmente por CO e H₂, além de frações menores de água, CO₂ e CH₄ (FELIX *et al.*, 2022; SAIDUR *et al.*, 2011).

A cadeia produtiva do biocombustível envolve processos de logística, pré-tratamento e conversão da biomassa. No processo logístico ocorre as etapas de coleta, manuseio, armazenamento e o transporte da matéria-prima (CAI *et al.*, 2017).

Os processos de pré-tratamento compreendem as etapas de secagem, moagem e peneiramento da matéria-prima. No processo de conversão tem-se as etapas de alimentação, conversão, separação de produtos intermediários e coleta de produtos finais. O projeto e implementação desses processos depende diretamente das propriedades químicas e físico-químicas da biomassa lignocelulósica, que variam de uma biomassa para outra, sendo importante a sua caracterização (CAI *et al.*, 2017).

A utilização eficiente da biomassa para produção de bioenergia demanda um entendimento prévio de seu potencial como biocombustível, tornando essencial a sua caracterização. Dessa forma, o conhecimento detalhado das propriedades da biomassa é fundamental para impulsionar avanços significativos na área de bioenergia.

A técnica de caracterização denominada análise imediata fornece os teores de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas da biomassa (FELIX *et al.*, 2022). A análise elementar fornece os teores dos elementos mais abundantes da biomassa, sendo eles o carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio (FELIX *et al.*, 2022).

O poder calorífico indica a quantidade de calor liberada durante a combustão completa de um material, podendo ser fornecido como poder calorífico superior (PCS) ou inferior (PCI) (CAI *et al.*, 2017; FELIX *et al.*, 2022). O PCS indica a quantidade total de calor disponível na biomassa, considerando o calor latente de vaporização da água no combustível e nos produtos de reação, enquanto o PCI não considera o calor latente de vaporização (CAI *et al.*, 2017). O PCS das biomassas lenhosas variam entre 18,5 e 22,5 kJ/mol enquanto que das biomassas

herbáceas variam entre 15,5 e 19,5 kJ/mol (CAI *et al.*, 2017).

A energia obtida da biomassa, contribui não só para diminuir a dependência de combustíveis fósseis como também das hidrelétricas, diversificando a matriz energética brasileira. A energia da biomassa também contribui para descentralizar a distribuição de energia, diminuindo gastos com linhas de transmissão e perdas de energia, por ser uma fonte de energia que pode ser usada a qualquer momento (MARAFON *et al.*, 2016).

2.2 COMPONENTES DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A composição da biomassa lignocelulósica possui forte influência no rendimento dos processos, sendo crucial o conhecimento dos teores de celulose, hemicelulose e lignina presentes na matéria-prima, pois além de variarem de uma biomassa para outra, variam conforme a idade da planta, época e local de colheita, além das condições de cultivo e do solo (MARAFON *et al.*, 2016).

A parede celular da biomassa lignocelulósica é formada por uma estrutura complexa e tridimensional constituída por polímeros de celulose, hemicelulose e lignina formando uma resistente matriz polimérica com interações hidrofóbicas e covalentes entre a lignina e os carboidratos (DEVI *et al.*, 2022; VU *et al.*, 2020; ZENG; HIMMEL; DING, 2017).

A celulose é o componente mais abundante da biomassa lignocelulósica, representando de 30-50% em peso da matéria seca (DEVI *et al.*, 2022). Trata-se de um polímero natural de cadeia linear constituído por unidades monoméricas de D-glicose, denominadas de celobiose, conectadas entre si por ligações β -(1,4)-glicosídicas (DEVI *et al.*, 2022; DHYANI; BHASKAR, 2018). As cepas de celulose são conectadas entre si por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, conferindo à celulose uma estrutura predominantemente cristalina, com alta resistência mecânica e estabilidade química (AHMED *et al.*, 2022).

As fibras de celulose são constituídas por agrupamentos de 20 a 300 cadeias de celulose ligadas entre si, que formam microfibrilas e são cobertas por lignina e hemicelulose (AHMED *et al.*, 2022). A celulose contém grupos carboxila e carbonila em sua estrutura, possui baixa flexibilidade devido ao seu alto grau de polimerização e é insolúvel na água e na maioria dos solventes devido a sua estrutura cristalina (AHMED *et al.*, 2022; DEVI *et al.*, 2022).

A hemicelulose é um heteropolímero de cadeia amorfa, curta, ramificada e de baixo peso molecular (VU *et al.*, 2020). É constituída por diferentes monossacarídeos, como pentoses (β -D-xilose, α -L-arabinose), hexoses (β -D-manose, β -D-glicose, α -D galactose) e ácidos urônicos (Ácidos D-galacturônico, D-glucurônico e 4-O-metilglucurônico) (AHMED *et al.*, 2022; VU

et al., 2020). Seu teor na biomassa varia de 10 a 25%, dependendo da planta (AHMED *et al.*, 2022).

A hemicelulose envolve as fibras de celulose, representando um elo de ligação entre as fibrilas de celulose e a matriz de lignina por ligações cruzadas, fornecendo robustez a parede celular da planta (DHYANI; BHASKAR, 2018; VU *et al.*, 2020). Além disso, a hemicelulose possui baixo grau de polimerização, de cerca de 200, e baixa resistência, se decompondo mais facilmente na exposição ao calor e aos produtos químicos, quando comparada a celulose (DEVI *et al.*, 2022). Devido a sua estrutura amorfa e menor grau de polimerização, ela é facilmente hidrolisada, sendo solúvel principalmente em solventes alcalinos (DEVI *et al.*, 2022; VU *et al.*, 2020).

A lignina é um heteropolímero fenólico complexo de estrutura tridimensional, reticulada e amorfa, formado por 3 unidades de fenilpropanóides: guaiacil (G), siringil (S) e p-hidroxifenil (H) (DEVI *et al.*, 2022; VU *et al.*, 2020). A lignina está localizada nas paredes celulares das plantas, constituindo de 15 a 40% da matéria-prima, tendo a função de ligar a hemicelulose e a celulose na parede celular, atuando como um adesivo celular que une as fibras da planta, fornecendo resistência e suporte estrutural (DEVI *et al.*, 2022; DHYANI; BHASKAR, 2018; VU *et al.*, 2020). A lignina também atua como uma barreira natural, protegendo as plantas de agentes externos, como insetos, patógenos e a oxidação dos tecidos vegetais (DEVI *et al.*, 2022; VU *et al.*, 2020).

A alta heterogeneidade da lignina ocorre devido à deposição secundária dos monômeros pelo acoplamento oxidativo de 4-hidrofenilpropanóides (DEVI *et al.*, 2022). A estrutura específica da lignina varia conforme a biomassa estudada, variando a quantidade de cada um dos 3 monômeros e também pode apresentar diferenças com base no método de extração (DHYANI; BHASKAR, 2018).

Além destes três componentes principais, a biomassa lignocelulósica possui em menores quantidades os extrativos e componentes inorgânicos (cinzas) na sua composição. Os extrativos são pectinas, proteínas, gorduras, resinas, compostos fenólicos, óleos essenciais, açúcares simples, amidos e ceras. Atuam nas plantas como reservas de energia e na defesa, contra ataques de insetos e podem ser removidos da biomassa utilizando solventes polares como álcool, cloreto de metileno, ou solventes apolares como hexano e tolueno (AHMED *et al.*, 2022).

As cinzas são componentes inorgânicos presentes na biomassa, que não podem ser extraídos, sendo encontrados, principalmente, na forma de compostos de potássio, cálcio, sódio, silício, fósforo e cloro. A composição das cinzas na biomassa pode variar de 2 a 15%, dependendo da biomassa (AHMED *et al.*, 2022).

2.3 BIOMASSA PARA USO ENERGÉTICO

O Brasil é o terceiro maior produtor agrícola do mundo, gerando uma grande quantidade de resíduos com potencial de aproveitamento para a geração de energia (SILVA *et al.*, 2022). O Quadro 1 apresenta a composição química descrita na literatura de importantes biomassas com potencial uso na bioenergia.

Quadro 1 - Composição química de importantes biomassas para uso na bioenergia

Biomassa	Extrativos	Hemicelulose	Celulose	Lignina	Cinzas	Referência
Bagaço de cana-de-açúcar	6,1	28,4	33,2	22,1	5,0	(SGANZERLA <i>et al.</i> , 2022)
	2,7	27,89	38,59	17,79	8,8	(FERREIRA <i>et al.</i> , 2023)
Sorgo biomassa	26,12	28,86	29,14	10,21	5,67	(BATISTA <i>et al.</i> , 2018)
	13,11	28,49	30,72	24,71	3,4	(SANTOS <i>et al.</i> , 2019)
Casca de arroz	3,95	17,5	35,65	23,34	19,11	(CORRALES CENTENO <i>et al.</i> , 2023)
	3,73	18,07	33,79	25,49	17,27	(MONTIPÓ <i>et al.</i> , 2019)
Serragem de eucalipto	4,97	19,6	44,1	33,8	0,99	(CARVALHEIRO <i>et al.</i> , 2022)
	4,42	21,92	47,64	26,02	2,16	(SHARMA <i>et al.</i> , 2023)
Talo de soja	-	19,32	51,02	24,89	4,5	(AGNIHOTRI; MONDAL, 2023)
	9,95	20,96	41,44	16,10	4,18	(ZHANG; LI; ZHU, 2017)

Fonte: autoria própria (dados compilados a partir das referências indicadas)

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é uma gramínea da família *Poaceae*, do gênero *Saccharum*, constituída de duas partes principais, sendo uma subterrânea, constituída por rizomas e pelas raízes e, a outra parte aérea, constituída pelo colmo, folhas e flores (XAVIER *et al.*, 2021). Originária da Indonésia e Nova Guiné, seu cultivo se espalhou pelo mundo sendo trazido ao Brasil no início da era colonial para a produção de açúcar (RAÍZEN, 2021; XAVIER *et al.*, 2021). Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com uma produção de 782,585 milhões de toneladas (Mt) em 2023 destinada a geração de açúcar e etanol (FAO, 2025; FERREIRA *et al.*, 2023).

Após o processo de moagem e extração do suco da cana-de-açúcar, é gerado uma grande

quantidade de bagaço como resíduo fibroso que representa de 30 a 34% em massa da biomassa, sendo queimado na própria usina para a geração de energia (FERREIRA *et al.*, 2023; KOUL; YAKOOB; SHAH, 2022; XAVIER *et al.*, 2021). Estima-se que no mundo são gerados cerca 221 Mt métricas de bagaço por ano, sendo o Brasil responsável pela geração de 194 Mt (FERREIRA *et al.*, 2023; KOUL; YAKOOB; SHAH, 2022).

Outras fontes de resíduos agroindustriais que podem ser usados como matéria-prima para a produção de energia são oriundas do cultivo e processamento de novos tipos de biomassa lignocelulósica introduzidos recentemente no Brasil, chamados de sorgo (BARBOSA *et al.*, 2022). O sorgo [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] é uma gramínea oriunda do continente africano, e seu cultivo foi espalhado pelo mundo, sendo hoje o quinto cereal mais cultivado do mundo, ficando atrás do trigo, milho, arroz e cevada (ASSIS *et al.*, 2023; BARBOSA *et al.*, 2022). O sorgo é usado na produção de biscoitos, pães, bolos, panquecas, cuscuz, bebidas alcoólicas e não alcoólicas (ASSIS *et al.*, 2023). O sorgo é cultivado também para a alimentação animal, como fonte de grãos e forragem, durante a entressafra de outras culturas com maior importância comercial, como o milho e a soja (BARBOSA *et al.*, 2022). O sorgo é resistente à desidratação, por possuir características de uma planta xerófita e um sistema radicular fibroso e apresenta uma boa adaptabilidade a diferentes tipos de solo, sendo cultivado no Brasil nas regiões Sul, Central e Nordeste (SILVA *et al.*, 2021). Devido à sua versatilidade, o sorgo possui alto potencial para a produção de biocombustível, se destacando o morfotipo sorgo biomassa (BARBOSA *et al.*, 2022).

O sorgo biomassa é uma variedade de sorgo desenvolvida pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) em parceria com a Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais (EPAMIG), que possui alto teor de biomassa (SANTOS *et al.*, 2019). Sua cultura se destaca pelo alto rendimento de cerca de 50 t de matéria seca por hectare e por possuir um porte alto, chegando a alcançar 5 metros de altura (SANTOS *et al.*, 2019; SIMEONE *et al.*, 2018). Seu cultivo é mecanizado com ciclos de colheita de 5 a 8 meses após o plantio, podendo ser usado na geração de energia por combustão direta, pela queima em forno e caldeiras, com a capacidade de gerar 4000 kcal/kg em base seca (BARBOSA *et al.*, 2022; SIMEONE *et al.*, 2018). O sorgo biomassa pode também ser aplicado na produção de etanol de segunda geração, pois sua composição é similar ao bagaço de cana-de-açúcar, comumente empregado na produção de etanol celulósico, possuindo baixo teor de lignina e alto teor de polissacarídeos (SANTOS *et al.*, 2019, 2021).

O arroz é um dos principais cereais produzidos e consumidos no mundo, sendo uma gramínea do gênero *Oryza* originária do continente asiático (CONAB - COMPANHIA

NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2015), sendo o principal alimento de muitos países em desenvolvimento devido ao seu valor nutricional, pois fornece 20% da energia e 15% da proteína per capita necessária ao homem (EMBRAPA, 2021). Sua cultura possui boa adaptabilidade a diferentes tipos de solo e clima, sendo de fácil cultivo, auxiliando ao combate à fome no mundo (EMBRAPA, 2021). Cerca de 90% de todo arroz do mundo é produzido e consumido na Ásia (EMBRAPA, 2021).

De acordo com a *Food and Agriculture Organization* (FAO), estima-se que em 2021 mais de 700 milhões de toneladas de arroz foram produzidas no mundo, sendo liderada pela China com uma produção de cerca de 214 milhões de toneladas, seguido pela Índia e Bangladesh, com 195 e 56 Mt, respectivamente. O Brasil aparece em décimo lugar com uma produção de cerca de 11 Mt, sendo o único país não asiático entre os 10 primeiros países produtores (FAO, 2025).

No Brasil, o arroz é o alimento consumido por 95% da população, sendo que mais da metade das pessoas o consomem pelo menos 1 vez ao dia, principalmente na forma de grãos, que são classificados conforme o tipo de processamento pós colheita como arroz branco, arroz integral e arroz parboilizado (CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2015). A alta quantidade de produção agrícola de arroz também resulta num elevado volume de subprodutos como a casca de arroz, que reveste os grãos de arroz, sendo removido durante o processo de moagem (ABDELMAGID; QIU; YANG, 2023). A cada 1 kg de arroz produzido é obtido cerca de 0,28 kg de casca de arroz (CORRALES CENTENO *et al.*, 2023).

A casca de arroz possui uma superfície dura, baixa densidade aparente e um alto teor de sílica amorfa (VIEIRA *et al.*, 2020). Ela é aplicada para geração de energia, principalmente pela técnica de combustão direta, podendo ser usada no próprio local de produção de arroz, para fornecer a energia necessária ao processo de moagem. No entanto, esta prática não é recomendada pois seu elevado teor de cinzas pode resultar em depósitos indesejados de escória nas caldeiras de combustão e a emissão de determinada matéria pode afetar a saúde humana (DUNNIGAN *et al.*, 2018). Porém, com um processo de conversão termoquímica controlada, pode-se separar as cinzas e aumentar a densidade energética da casca de arroz, transformando-a em um combustível econômico e ecologicamente viável (DUNNIGAN *et al.*, 2018; VIEIRA *et al.*, 2020).

A indústria moveleira e de papel também gera resíduos com potencial para aplicação na bioenergia. A madeira de eucalipto é amplamente usada como matéria-prima para a produção de celulose e papel, carvão vegetal, manufatura de móveis e embalagens, devido a suas características desejáveis (CARRILLO *et al.*, 2018; SHARMA *et al.*, 2023). As árvores de

eucalipto são nativas de regiões tropicais e subtropicais, sendo de fácil adaptabilidade a diferentes tipos de clima e solo, incluindo solos com baixa fertilidade e regiões com baixa disponibilidade de água, além de possuir rápido crescimento, boa eficiência na captura de CO₂ e geração de oxigênio (SENG HUA *et al.*, 2022). Florestas plantadas, além de diminuir a colheita de florestas naturais, contribuem para o desenvolvimento sustentável, combatendo as alterações climáticas e restaurando terras degradadas, além de gerar emprego em zonas rurais (SENG HUA *et al.*, 2022).

No mundo, é possível encontrar plantações de eucalipto em mais de 90 países dos cinco continentes, com uma área total de plantação entre 16 e 19 milhões de hectares, se destacando com a principal madeira folhosa cultivada (SAMAL *et al.*, 2021). O Brasil é um dos maiores produtores mundial de madeira de eucalipto, com uma área de aproximadamente de 5,7 milhões de hectares de floresta plantada, fornecendo 47,1 milhões de m³ de lenha para ser aplicada em indústrias, equivalendo a 28% da madeira de eucalipto produzida no país (DA SILVA *et al.*, 2020; PROTÁSIO *et al.*, 2020). A produção brasileira é composta por diferentes espécies e clones plantados para serem aplicados na geração de energia, sendo que a lenha e o carvão vegetal representam 8,4% da energia interna fornecida no Brasil (PROTÁSIO *et al.*, 2020).

A serragem da madeira é um resíduo gerado durante o processamento da madeira em serrarias, após os processos de corte de toras em seções, dimensionamento, serragem, afiação, aparamento e alisamento de madeira, podendo-se obter cerca de 12 a 25 kg de serragem a cada 100 kg de madeira processada (SHARMA *et al.*, 2023). A serragem pode ser aplicada para a geração de energia, sendo comum seu processo de compressão, formando pellets ou briquetes, de forma a aumentar sua densidade energética (SILVA *et al.*, 2020).

A soja [*Glycine max* (L.) Merrill] é uma das principais culturas agrícolas no mundo, sendo seus grãos aplicados principalmente na indústria de esmagamento, para a produção de óleo vegetal e rações para animais (farelos) (PÍPOLO *et al.*, 2015). Além de ser aplicada na indústria alimentícia devido ao alto teor de proteína dos grãos (cerca de 41%), é também usado na indústria química, para a produção de plásticos, resinas, lubrificantes e solventes, e nos últimos anos vem sendo empregado para a produção de biocombustíveis (biodiesel) (PÍPOLO *et al.*, 2015). A soja é uma planta herbácea originária da China e seu cultivo em grande escala no Brasil iniciou-se na década de 60, tornando-se hoje o principal produto do setor agroindustrial brasileiro, representando cerca de 51% do total de grãos produzidos no país (AGNIHOTRI; MONDAL, 2023; CONAB, 2023; EMBRAPA, 2021). Em 2021, o Brasil foi o maior produtor de soja no mundo, com 134 Mt, seguido pelos Estados Unidos (120 Mt) e Argentina (46 Mt) (FAO, 2025). O cultivo da soja é todo mecanizado, sendo a região centro-oeste a principal

produtora com 49% do cultivo, seguido pelas regiões sul, nordeste, sudeste e norte, com 28, 10, 8, e 5% do cultivo, respectivamente (LAMBRECHT *et al.*, 2023). Ressalta-se que 60,7% da produção é destinada a exportação e 39,3% é destinado ao consumo interno (EMBRAPA SOJA, 2023).

Na produção dos grãos de soja, o talo de soja torna-se um resíduo agrícola subaproveitado, sendo geralmente queimado ou abandonado nos campos, gerando perda de recursos ou poluição ambiental, porém possui grande potencial para ser empregado na geração de biocombustível (KONG *et al.*, 2011).

2.4 MÉTODOS APLICADOS NO ISOLAMENTO DOS COMPONENTES DA BIOMASSA

Os métodos citados na literatura para o isolamento dos componentes da biomassa envolvem tratamentos químicos (solventes alcalinos, ácidos e orgânicos), físicos (moagem, fresagem, extrusão, ultrassom), hidrotérmico e biológico (AHMED *et al.*, 2022; BHATIA *et al.*, 2020). Os tratamentos químicos são comumente empregados na indústria devido a sua facilidade de operação e alto rendimento, porém apresentam como desvantagem a produção de inibidores e resíduos poluentes (LI *et al.*, 2022). Os tratamentos químicos promovem o rompimento da parede celular da biomassa, e a hemicelulose e lignina podem ser solubilizadas, sendo possível obter como resíduo sólido uma polpa rica em celulose (AHMED *et al.*, 2022; LI *et al.*, 2022).

Diferentes processos são descritos na literatura para o isolamento da hemicelulose utilizando solventes químicos (BIAN *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2011). Dentre estes processos, a extração alcalina se destaca pois os agentes alcalinos promovem o rompimento da estrutura rígida da biomassa, levando a quebra das ligações covalente, hidrogênio e éster entre a hemicelulose e os demais componentes da parede celular, solubilizando a hemicelulose (BIAN *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2019). Os principais solventes utilizados neste processo são o hidróxido de sódio, potássio, bário, cálcio e lítio (BIAN *et al.*, 2012).

Devido a sua estrutura amorfa, a hemicelulose é facilmente hidrolisada em solventes alcalinos, podendo ser posteriormente precipitada pela adição do etanol ou sulfato de amônio, separação por cromatografia ou técnica de separação por membrana, sendo a precipitação por etanol o método mais comum devido a sua alta eficiência e facilidade de manipulação (ZHUANG *et al.*, 2022). Antes da extração de hemiceluloses, a biomassa deve ser pré-tratada para a remoção dos componentes não estruturais lipofílicos e hidrofílicos (extrativos) (SUN *et*

al., 2011).

O tratamento alcalino permite obter hemiceluloses com alto peso molecular, baixa degradação e com estrutura semelhantes aos polissacarídeos nativos, porém os grupos O-acetil presentes nas hemiceluloses são removidos durante este processo (ZHANG *et al.*, 2011).

Porém o rendimento dos processos é baixo. O tratamento alcalino solubiliza também a lignina devido a fortes ligações covalentes entre a hemicelulose e a lignina (principalmente ligação éter α -benzílico), sendo difícil recuperar a hemicelulose sem uma porcentagem de lignina associada (LI *et al.*, 2021; LUO *et al.*, 2019; SUN *et al.*, 2011).

Bian *et al.*s (2012) estudaram o isolamento da hemicelulose em meio alcalino do bagaço de cana-de-açúcar em diferentes temperaturas, não observando diferença no rendimento da extração e na estrutura da hemicelulose. Yue *et al.* (2022) isolaram hemicelulose do farelo do milho em meio alcalino recuperando 92,2% da hemicelulose da biomassa. Martins *et al.* (2021) isolaram a hemicelulose de folhas, talo e bagaço do sorgo sacarino em meio alcalino, obtendo amostras de hemicelulose com rendimento de até 96,8%.

O tratamento denominado polpação organosolv utiliza solventes orgânicos, a base de carbono, como metanol, butanol, ácido acético, etanol, ácido fórmico, acetona e etilenoglicol (AHMED *et al.*, 2022). É um tratamento químico comumente aplicado na indústria do papel e bioetanol, no qual promove o rompimento das estruturas recalcitrantes da hemicelulose e lignina em altas temperaturas (100 a 205 °C), solubilizando-as (AHMED *et al.*, 2022; VAIDYA *et al.*, 2022). Ácidos inorgânicos, como o ácido clorídrico ou sulfúrico, são usados como catalisadores no processo diminuindo o tempo de reação (VAIDYA *et al.*, 2022). Após o processo, a polpa rica em celulose é obtida pela filtração ou centrifugação (VAIDYA *et al.*, 2022). A lignina é insolúvel em água, sendo possível recupera-la do filtrado pela adição de água, precipitando-a (VAIDYA *et al.*, 2022). Esse tratamento se mostra eficiente para a remoção e isolamento da lignina da biomassa, pois pode remover até 90% deste componente (AHMED *et al.*, 2022). Este tratamento possui como vantagem a possibilidade de recuperação dos solventes ao final do processo (VAIDYA *et al.*, 2022).

Pinheiro *et al.* (2017) isolaram a lignina do bagaço de cana-de-açúcar pelo processo organosolv, utilizando como solvente ácido acético, obtendo um material com 88% em massa de lignina. Nogueira *et al.* (2019) trataram a biomassa do dendê pelo processo organolv, usando também o ácido acético como solvente, isolando a lignina com 94,3% de pureza.

Os tratamentos oxidativos usam reagentes como oxigênio, ozônio e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para romper a estrutura da biomassa lignocelulósica (AHMED *et al.*, 2022). A combinação de H₂O₂ com um reagente alcalino tem se mostrado eficiente para a remoção da

lignina da biomassa (AHMED *et al.*, 2022; SANTOS *et al.*, 2021).

Em meio básico, o H_2O_2 se dissocia formando os radicais $\text{HO}\cdot$ and $\text{HOO}\cdot$ e oxigênio molecular (O_2) que reagem seletivamente com a lignina, oxidando-a, levando a uma alta deslignificação da biomassa (HO; ONG; WU, 2019). Os cromóforos da lignina, responsáveis pela coloração marrom da biomassa, são atacados durante o processo de oxidação, transformando-se em incolores, havendo um clareamento da biomassa. Por essa razão o tratamento também é denominado de branqueamento (ENRIQUEZ; MOHANTY; MISRA, 2016).

O tratamento oxidativo com peróxido em meio alcalino (pH 11,5) possui como vantagem a remoção da lignina em condições amenas de temperatura e concentração em pressão ambiente, além do fato do H_2O_2 ser considerado um “reagente verde”, pois se transforma em água e oxigênio ao final do processo, gerando baixo impacto ambiental (HO; ONG; WU, 2019).

O processo de branqueamento tem sido usado como processo complementar ao tratamento de polpação organosolv para o isolamento da celulose, pois remove teores de lignina e hemicelulose ainda remanescentes na estrutura da biomassa, após o tratamento de polpação. Oliveira *et al.* (2016) isolaram a celulose do bagaço de cana-de-açúcar pelo processo polpação organosolv, utilizando ácido acético como solvente, seguido por branqueamento, obtendo um material com 87,4% em massa de celulose. Kumar *et al.* (2022) obtiveram uma celulose com 88,5% de pureza pelo método organosolv seguido do processo de branqueamento.

2.5 EMPREGO DE ANÁLISE TÉRMICA NA ÁREA DE ENERGIA

De acordo com o ICTAC (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*), análise térmica é o conjunto de técnicas em que se mede alguma propriedade física da amostra em função da temperatura (ou do tempo) enquanto ela é submetida a um programa controlado de temperatura. As técnicas de análise térmicas referem-se à TGA (Análise Termogravimétrica, *Thermogravimetric Analysis*), DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial, *Differential Scanning Calorimetry*), DTA (Análise Térmica Diferencial, *Differential Thermal Analysis*), TMA (Análise Termomecânica, *Thermomechanical Analysis*) e DMA (Análise Dinâmico-Mecânica, *Dynamic Mechanical Analysis*) (IONASHIRO, 2004).

A TGA é amplamente aplicada na área de energia devido à sua versatilidade, sendo possível a sua aplicação para determinar a análise imediata (KARATEPE; SADRIYE; KÜÇÜKBAYRAK, 1993; TORQUATO *et al.*, 2017) e simular processos de conversão termoquímica (ÁVILA *et al.*, 2017; GALINA *et al.*, 2019; QUIROGA; BALESTIERI; ÁVILA,

2017), tais como pirólise, combustão ou gaseificação em escala de laboratório, pois reproduz as condições operacionais desses processos (FELIX *et al.*, 2022). Para esta técnica é necessário uma quantidade mínima de amostra (em mg) para executar um teste, sendo possível obter informações a respeito de sua composição química, parâmetros cinéticos e sua estabilidade térmica em diferentes taxas de aquecimento e condições atmosféricas em um curto período de tempo (KUMAR *et al.*, 2021).

A TGA é uma técnica amplamente empregada na caracterização de biomassa, sendo possível identificar pelas curvas TG e DTG os estágios e temperatura de decomposição dos principais componentes da biomassa lignocelulósica. Em ambiente inerte são observados quatro eventos de decomposição distintos (BYRNE; NAGLE, 1991; FAN *et al.*, 2017; MORTARI *et al.*, 2010). É reportado na literatura que em ambiente inerte a hemicelulose, por ser menos estável termicamente, se degrada primeiro em temperaturas entre 200 e 300 °C, seguido pela celulose que se decompõe na faixa de 250 a 380 °C (BYRNE; NAGLE, 1991; DÍEZ *et al.*, 2020). A decomposição térmica da lignina ocorre em uma ampla faixa de temperatura, entre 200 e 1000 °C, devido a sua estrutura complexa gerando mais carvão residual do que a celulose ou as hemiceluloses (DÍEZ *et al.*, 2020; SINGH *et al.*, 2009). Os extrativos decompõem-se a uma taxa mais elevada, entre 136 e 200 °C (ROSAS-ABURTO *et al.*, 2021; SINGH *et al.*, 2009).

O aquecimento da biomassa em ambiente inerte é comumente chamada de pirólise, sendo um evento endotérmico onde ocorre uma série de reações paralelas, e por isso podem apresentar mais de um pico de decomposição com sobreposição total ou parcial nas curvas DTG (CHEN *et al.*, 2023). O estudo térmico de biomassas em atmosfera inerte tem sido amplamente realizado com o intuito de compreender o processo e produtos da pirólise de uma biomassa, além de verificar sua inflamabilidade como combustível (CHEN *et al.*, 2023).

Os eventos de decomposição em atmosfera oxidante apresentam uma taxa de decomposição mais acentuada do que em atmosfera inerte devido ao aumento da concentração de oxigênio, levando a um ambiente mais reativo (LOPES; PEREIRA; TANNOUS, 2018). O comportamento de decomposição da biomassa em atmosfera oxidante se difere da curva em atmosfera inerte principalmente a partir da temperatura de 350 °C, quando ocorre a oxidação do material carbonoso resultante da decomposição dos carboidratos, havendo um aumento significativo de perda de massa, até a temperatura de 600 °C (LOPES; PEREIRA; TANNOUS, 2018). Nesta temperatura, restam apenas cinzas em atmosfera oxidante, havendo a normalização da curva DTG, indicando o final da reação, enquanto que em atmosfera inerte a reação de decomposição do material carbonoso continua até altas temperaturas (acima de

900 °C) (CHAUHAN *et al.*, 2020; LOPES; PEREIRA; TANNOUS, 2018).

O estudo de decomposição de uma biomassa sob uma atmosfera oxidativa é importante para a compreensão da cinética heterogênea dos combustíveis sólidos, e para controlar a combustão da biomassa, o processamento térmico e os riscos de incêndios florestais (CHEN *et al.*, 2023).

É reportado na literatura que há a sobreposição dos eventos de decomposição dos componentes durante a decomposição biomassa, devido à complexa interação entre eles, sendo difícil precisar com exatidão a partir dos eventos o teor de cada componente (BYRNE; NAGLE, 1991; ROSAS-ABURTO *et al.*, 2021).

2.6 CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

A quimiometria é definida como uma disciplina da química que aplica métodos estatísticos e matemáticos para a análise quantitativa, extraindo o máximo de informações químicas de diferentes dados instrumentais, como os dados obtidos das técnicas de espectrofotometria por UV-visível, ressonância magnética nuclear, infravermelho e fluorescência (FERREIRA *et al.*, 1999; PRADO *et al.*, 2012; SKOOG *et al.*, 2003).

O desenvolvimento e consolidação da quimiometria ocorreu pelos avanços tecnológicos e computacionais da instrumentação analítica nas últimas décadas, possibilitando a obtenção de uma grande quantidade de informações de uma amostra em uma única medida, de forma rápida e eficiente (SANTANA *et al.*, 2020; SKOOG *et al.*, 2003).

A quimiometria é dividida em três áreas fundamentais de acordo com seus objetivos: planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e calibração multivariada (PEREIRA *et al.*, 2014).

Na área de planejamento de experimentos é avaliado os efeitos de variáveis sobre respostas analíticas, identificando quais são as mais significativas, evitando assim a realização de muitos experimentos e, conseqüentemente, o desperdício de reagentes. O reconhecimento de padrões é aplicado para identificar tendências por meio da análise de um grande volume de dados de um conjunto de amostras, verificando quais apresentam maiores similaridades e agrupando-as (PEREIRA *et al.*, 2014).

A calibração multivariada é uma área dentro da quimiometria que permite estimar a concentração de compostos em misturas, relacionando um conjunto de padrões e as variáveis físico-químicas de interesse, possibilitando também a identificação de subestruturas em compostos químicos desconhecidos e a predição de suas propriedades (ACQUAH *et al.*, 2017;

PEREIRA *et al.*, 2014).

Na calibração multivariada, muitas variáveis são medidas ($X_1, X_2 \dots X_i$) simultaneamente, compondo a matriz X , para quantificar uma ou mais variáveis resposta (vetor y) (ACQUAH *et al.*, 2017). Desta forma, o modelo é dado pela relação entre o bloco de variáveis independentes (matriz X) com a variável dependente (vetor y), definido por $y = Xb$, sendo b o vetor dos coeficientes de regressão, um para cada variável em X (SENA; ALMEIDA, 2018).

No desenvolvimento do modelo, as amostras são geralmente divididas em cerca de dois terços para o conjunto de calibração e um terço para o conjunto de validação, sendo que as amostras destinadas à calibração devem representar toda a variância sistemática a ser modelada e devem estar distribuídas homogeneamente (SENA; ALMEIDA, 2018).

Os métodos multivariados permitem um estudo com várias espécies presentes ao mesmo tempo, não importando a existência ou ausência de diferenças marcantes nas respostas obtidas entre elas nem a existência de alta correlação nos dados, possibilitando a identificação de problemas eventuais com linha base ou interferentes nas amostras usadas (FERREIRA *et al.*, 1999).

Os métodos de calibração multivariada comumente empregados são a regressão linear múltipla, a regressão por mínimos quadrados parciais e a regressão por componentes principais, os quais diferem no modo de tratamento dos dados para prever a variável de interesse (PRADO *et al.*, 2012; SKOOG *et al.*, 2003).

2.6.1 Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

A regressão por mínimos quadrados parciais (*Partial Least Squares* - PLS) é um método de calibração multivariada, amplamente utilizado em diversos campos de pesquisa, no qual correlaciona-se as medidas instrumentais (matriz X) e as propriedades de interesse (matriz Y), após aplicar uma decomposição nas duas matrizes que reduz a dimensionalidade do conjunto de dados (GUIZANI *et al.*, 2021; SOUZA *et al.*, 2013).

O método PLS tem como vantagem a simplicidade, resposta rápida e a geração de excelentes resultados para modelos lineares, sendo possível desenvolver o modelo em caso de dados não lineares suaves, por meio de ajustes locais ou dados polinomiais (MENDES *et al.*, 2018). A ferramenta permite identificar e remover “outliers”, promovendo a melhora da qualidade dos dados e a robustez do modelo (LI; XU; LIANG, 2018).

Quando existe apenas uma propriedade de interesse a ser determinada, y é um vetor e o método é denominado PLS 1, enquanto que no caso de mais de uma propriedade, y é uma

matriz, e o método é denominado PLS 2, onde a regressão é realizada empregando todas as colunas da matriz simultaneamente (SOUZA *et al.*, 2013).

A construção de um modelo PLS envolve diferentes etapas como o pré-processamento de dados, desenvolvimento e validação do modelo (LI; XU; LIANG, 2018).

A etapa de pré-processamento das amostras tem a finalidade de remoção de dados não relacionados à informação de interesse da amostra que dificultam a extração de informações úteis e a interpretação. Isso ocorre pois os dados experimentais originais podem apresentar medidas em diferentes unidades ou variáveis com diferentes variâncias, não possuindo uma distribuição adequada para a análise (FERREIRA *et al.*, 1999; SOUZA *et al.*, 2013).

Dentre os métodos de pré-processamento mais utilizados, citam-se o método de centrar os dados na média e o auto escalamento dos dados. Centrar os dados na média é um método que pode ser aplicado para qualquer tipo de dado, no qual é calculado a média das medidas instrumentais e subtraído então cada medida individual do respectivo valor médio encontrado (FERREIRA *et al.*, 1999). Com este método, a distribuição de cada variável passa a ter média zero, levando as coordenadas ao centro dos dados, o que permite que as diferenças nas intensidades relativas das variáveis sejam mais fáceis de perceber (SENA; ALMEIDA, 2018; SOUZA; POPPI, 2012). No método de auto escalamento, os dados são centrados na média e divididos pelo respectivo desvio padrão, sendo mais utilizado em dados obtidos de variáveis discretas, como medidas físico-químicas e concentrações de elementos (FERREIRA *et al.*, 1999). Além destes métodos, a derivação dos dados instrumentais podem corrigir o deslocamento e a inclinação da linha de base, enquanto que métodos de alisamento, como o método de Savitzky-Golay, são utilizados para a redução do ruído dos dados (SOUZA; POPPI, 2012).

Na construção do modelo, são calculadas variáveis latentes (VL) das matrizes X e Y que maximizam a covariância entre eles. Dessa forma, é possível obter um modelo de regressão mesmo quando a quantidade de variáveis preditoras é superior ao número de amostras, como observados nas técnicas de espectroscopia e análise termogravimétrica (GUIZANI *et al.*, 2021).

O número de variáveis latentes utilizado para o desenvolvimento do modelo é determinado pelo procedimento de validação cruzada, onde é calculado a raiz do erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV) para um número crescente de variáveis latentes, escolhendo o número a partir do qual não ocorre variação apreciável do valor de RMSECV (SOUZA *et al.*, 2013).

Após a construção do modelo de regressão, seu desempenho deve ser avaliado por meio de uma validação utilizando amostras que não participaram da calibração, com as propriedades

de interesse previamente conhecidas. A qualidade do ajuste e da predição é quantificada por métricas baseadas na raiz do erro quadrático médio (RMSE). A raiz do erro quadrático médio de calibração (RMSEC) é calculado a partir das previsões das próprias amostras de calibração, e no cálculo da raiz do erro quadrático médio de predição (RMSEP) são utilizadas novas amostras (PEREIRA *et al.*, 2022; SOUZA *et al.*, 2013). RMSEC e RMSEP são parâmetros que possibilitam comparar a capacidade preditiva de diferentes modelos, fornecendo uma medida da precisão, sendo que quanto menor forem os valores de RMSEC e RMSEP mais acurado será o modelo (MORO, 2022). Na avaliação do modelo, também é construído um gráfico relacionando os valores previstos das amostras com os valores reais, sendo que os valores devem estar próximos a uma reta com inclinação de 45 °C e intercepto próximo a zero (SOUZA *et al.*, 2013). Na avaliação do ajuste também costumam ser utilizado o coeficiente de determinação (R^2) para RMSECV, RMSEC e RMSEP, o qual verifica a capacidade do modelo em fornecer resultados diretamente proporcionais a variável de interesse (PEREIRA *et al.*, 2022; SOUZA *et al.*, 2013).

Devido a suas vantagens, a técnica PLS vem sendo empregada para previsão de propriedades de interesse em curvas termogravimétricas em diferentes áreas de pesquisa, como a quantificação de adulterantes em café moído (PEREIRA *et al.*, 2022), presença de óleo de soja em óleo diesel (PRADO *et al.*, 2012), quantificação dos constituintes de amostras de tabaco (WU *et al.*, 2024) e quantificação de fosfato de codeína e paracetamol em fármacos (KHANMOHAMMADI *et al.*, 2012).

2.7 MÉTODOS ALTERNATIVOS PARA A DETERMINAÇÃO DOS COMPONENTES DA BIOMASSA

A análise composicional de biomassa lignocelulósicas é um procedimento fundamental para investigar e avaliar o seu potencial de aproveitamento de acordo com a aplicação, pois a eficiência de processos de conversão termoquímica ou bioquímica varia conforme o teor dos componentes.

Diferentes metodologias para análise composicional foram desenvolvidas ao longo dos anos (KRASZNAI *et al.*, 2018; SLUITER *et al.*, 2010). As metodologias por via úmida são as mais difundidas, sendo baseadas na hidrólise dos componentes com diferentes reagentes, fracionando a biomassa para a quantificação dos componentes lignocelulósicos.

Sluiter *et al.* (2010) em seu trabalho fizeram uma revisão das metodologias baseadas na hidrólise com ácido sulfúrico propostas ao longo dos anos. A hidrólise ácida é feita em duas

etapas, iniciando com ácido sulfúrico a 72% m/m seguido de diluição com água e uma hidrólise secundária em alta temperatura (100 - 125 °C). Neste procedimento, os carboidratos poliméricos são hidrolisados em monossacarídeos solúveis, gerando um resíduo rico em lignina que é filtrado e medido gravimetricamente. Os monossacarídeos da solução hidrolisada são medidos como monômeros, quantificando a fração de carboidratos da amostra (SLUITER *et al.*, 2010). Ao longo de seu trabalho Sluiter *et al.* (2010) apontaram as limitações de cada método, destacando por fim o procedimento proposto pelo *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) que abrange lacunas dos métodos anteriores, e pode ser aplicado em diferentes biomassas lignocelulósicas como resíduos agrícolas, gramíneas e materiais lenhosos, fornecendo o percentual de extrativos, cinzas, celulose, hemicelulose e lignina. O método empírico abrange diferentes procedimentos analíticos laboratoriais (LAP), como “Preparação das amostras para análise composicional”, Determinação de sólidos totais”, “Determinação dos extrativos na biomassa”, “Determinação dos carboidratos estruturais e lignina na biomassa” e “Determinação de cinzas na biomassa”.

Apesar de ser um método robusto e amplamente aceito, o método NREL possui como desvantagem o longo tempo de análises, com diferentes etapas que podem levar até uma semana de ensaios, geração de resíduos, erros na execução dos ensaios, além de ser necessário para a execução das análises infraestrutura laboratorial dedicada, com instrumentos analíticos e reagentes caros, e pessoal treinado, o que eleva custo e tempo de ensaio.

Previamente à análise composicional, as amostras de biomassa devem ser preparadas para padronizar o tamanho de partícula e o teor de umidade das amostras. Neste procedimento, as amostras devem ser previamente secas a 45°C entre 24 e 48 h, seguido do processo de moagem e peneiração, com peneiras com abertura entre 850 e 150 nm (CAI *et al.*, 2017).

Para o início dos ensaios, as amostras sólidas devem estar secas, sendo determinado o seu teor de sólidos totais para verificar o peso real das amostras no momento da pesagem. Para a quantificação dos carboidratos e da lignina, é necessário a remoção dos extrativos, que podem interferir na quantificação dos carboidratos e da lignina. Esse processo de extração necessita de vidrarias específicas (conjunto Soxhlet) levando até 24 h. A determinação das cinzas totais e estruturais envolve o processo de calcinação em mufla, enquanto para o processo de hidrólise é necessário um autoclave. Para a quantificação do teor da lignina solubilizada no processo de hidrólise é necessário um espectrofotômetro UV-visível, enquanto os carboidratos solubilizados na forma de monômeros são quantificados com o auxílio de um cromatógrafo líquido de alta eficiência utilizando uma coluna de troca iônica, ambos equipamentos de alto custo. Para a leitura do teor dos carboidratos no equipamento é necessário a construção de uma

curva de calibração utilizando padrões comerciais dos monômeros que também possuem alto custo.

Em resposta a essas limitações, têm sido propostas técnicas alternativas e mais rápidas para estimar os teores de celulose, hemicelulose e lignina, dentre as quais citam-se a FTIR/ATR (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy /Attenuated Total Reflectance*) combinado a técnica de PLS (*Partial Least Squares*) (JAVIER-ASTETE; JIMENEZ-DAVALOS; ZOLLA, 2021); NIR (*Near-Infrared Spectroscopy*) combinado com modelos PLS (COUSINS *et al.*, 2022; PAYNE; WOLFRUM, 2015); TG/DTG (*Thermogravimetric Analysis / Derivative Thermogravimetry*) com deconvolução e abordagens cinéticas/pseudocomponentes para estimativa das frações lignocelulósicas (CARRIER *et al.*, 2011; DÍEZ *et al.*, 2020).

Como pode ser observado nos trabalhos citados, diferentes métodos foram aplicados em estudos anteriores para a determinação dos componentes da biomassa utilizando as curvas TG/DTG.

A fim de amplificar a abrangência e identificar as lacunas científicas que deem suporte à essa tese, utilizou-se os resultados da análise bibliométrica descrita no item 1.2 de forma a selecionar dentre as publicações disponíveis na literatura, estudos que aplicam a termogravimetria na determinação da composição química de biomassas lignocelulósicas, além de verificar a contribuição e relevância científica do tema.

Analisou-se individualmente os títulos e respectivos resumos dentre os 1311 documentos encontrados, sendo identificado 28 artigos que propõe um método para determinar o teor dos principais componentes de biomassas lignocelulósicas pela análise termogravimétrica. Estes documentos estão descritos no Quadro 2, apresentando as metodologias usadas por cada autor e lacunas científicas identificadas.

Quadro 2 - Documentos encontrados que propõe uma metodologia para determinar a composição química dos materiais lignocelulósicos por análise termogravimétrica

(continua)

Autor	Metodologia	Lacunas	Citações
(CHEN <i>et al.</i> , 2015)	Modelamento cinético da pirólise de 5 diferentes biomassas <i>in natura</i> para estudar o processo de conversão usando o modelo de distribuição de energia (DAEM).	Não foi feito o estudo térmico individual dos componentes, avaliação do comportamento de degradação em atmosfera oxidante e determinação da composição química pelos métodos convencionais para fins de comparação.	251
(REGO <i>et al.</i> , 2019)	Modelamento por pseudo-componentes, utilizando a deconvolução das curvas DTG de 9 biomassas <i>in natura</i> diferentes.	Não foi feito o estudo térmico individual dos componentes, avaliação do comportamento de degradação em atmosfera oxidante e a determinação da composição química pelos métodos convencionais para fins de comparação foi feita apenas para a lignina.	55
(SALDARRIAGA <i>et al.</i> , 2015)	O teor dos constituintes foi determinado pela deconvolução do sinal DTG e correlações empíricas para de 12 diferentes tipos biomassa <i>in natura</i> .	Não foi feito o estudo térmico individual dos componentes, avaliação do comportamento de degradação em atmosfera oxidante e a determinação da composição química pelos métodos convencionais para fins de comparação.	166
(CARRIER <i>et al.</i> , 2011)	A composição química da biomassa foi determinada utilizando a deconvolução das curvas DTG de biomassas <i>in natura</i> e dos componentes isolados.	Não foi avaliado em ambiente de combustão, não usou hemicelulose pura, apenas holocelulose e não foi efetivo para a determinação do teor de lignina.	537
(BIAGINI; TOGNOTTI, 2014)	Propuseram um método para predizer a composição e parâmetros cinéticos de decomposição de biomassas utilizando um modelo reacional de primeira ordem, baseado em curvas TGA de 37 biomassas.	Não foi avaliado o comportamento das amostras em ambiente oxidante.	16
(CABEZA <i>et al.</i> , 2015)	Foi utilizado um modelo cinético auto catalítico simulando a degradação de materiais celulósicos para estimar a composição química da biomassa, aplicando ensaios termogravimétricos em 2 biomassas <i>in natura</i> , padrões de celulose, hemicelulose e lignina extraída das biomassas estudadas em atmosfera inerte.	Não foi avaliado o comportamento das amostras em ambiente oxidante. A predição da composição da biomassa foi mais precisa para celulose e lignina.	38
(PANG <i>et al.</i> , 2014)	Determinaram a composição química pela análise de curva DTG de 11 tipos de biomassas <i>in natura</i> , misturas em diferentes proporções dos padrões dos constituintes lignocelulósicos e amostras das biomassas em estudo tratadas quimicamente de forma a terem diferentes composições químicas.	Não foi avaliado o comportamento das amostras em ambiente oxidante. Utilizou-se de padrões dos componentes, não isolando-os da biomassa.	55

Quadro 2 - Documentos encontrados que propõe uma metodologia para determinar a composição química dos materiais lignocelulósicos por análise termogravimétrica

(continuação)

Autor	Metodologia	Lacunas	Citações
(CHENG; WINTER; STIPANOVIC, 2012)	Determinaram os parâmetros cinéticos da pirólise e combustão dos componentes lignocelulósicos e de uma biomassa <i>in natura</i> pelo método de TGA modulado de alta resolução.	Não foi feita a determinação da composição química pelos métodos convencionais para fins de comparação. Utilizou-se de padrões dos componentes, não os isolando da biomassa.	113
(FREDA <i>et al.</i> , 2012)	Propuseram uma ferramenta matemática para determinar o teor dos componentes lignocelulósicos em curvas TG/DTG, na qual a temperatura de decomposição da biomassa é colocada em função linear múltipla do teor dos componentes.	Não foi avaliado o comportamento das amostras em ambiente inerte.	10
(GOENKA <i>et al.</i> , 2015)	Determinaram a composição química da biomassa de 5 diferentes biomassas pela aplicação da correlação da curva da biomassa <i>in natura</i> com curvas TG/DTG dos componentes individuais disponíveis na literatura.	Não foi avaliado o comportamento das amostras em ambiente oxidante. O método foi preciso para a determinação do teor de holocelulose.	16
(BARNETO <i>et al.</i> , 2010)	Realizaram um modelamento cinético autocatalítico em curvas termogravimétricas de diferentes biomassas em atmosfera oxidante e inerte, obtendo a porcentagem de massa de cada componente.	Não foi feito o estudo térmico individual dos componentes.	76
(ROSAS-ABURTO <i>et al.</i> , 2021)	A composição química da biomassa foi determinada utilizando a deconvolução das curvas DTG de diferentes biomassas.	Não foi feito o estudo térmico individual dos componentes e a avaliação do comportamento de degradação em atmosfera oxidante.	7
(CAI <i>et al.</i> , 2013)	Modelamento cinético da pirólise de 5 diferentes biomassas <i>in natura</i> para estudar o processo de conversão usando o modelo de distribuição de energia (DAEM).	Não foi feita a avaliação de degradação em atmosfera oxidante, o estudo térmico individual para a lignina e não foi feita a determinação da composição química pelos métodos convencionais.	216
(COZZANI <i>et al.</i> , 1997)	Desenvolveram um método matemático por meio da regressão de mínimos quadrados de curvas DTG de biomassa <i>in natura</i> e dos componentes individuais para a determinação do teor dos componentes.	Não foi avaliado o comportamento das amostras em ambiente oxidante. O método não foi efetivo para a determinação do teor de hemicelulose.	77
(SINGH <i>et al.</i> , 2009)	Propuseram um método para determinar a composição de celulose e lignina a partir de curvas termogravimétricas de diferentes misturas bicomponentes, baseado na teoria dos termógrafos unitários pirolíticos.	Não foi avaliado o comportamento dos componentes em ambiente oxidante. O método não foi validado para a determinação do teor de hemicelulose.	15

Quadro 2 - Documentos encontrados que propõe uma metodologia para determinar a composição química dos materiais lignocelulósicos por análise termogravimétrica

(continuação)

Autor	Metodologia	Lacunas	Citações
(DÍEZ <i>et al.</i> , 2020)	Propuseram um método para a determinação dos componentes baseado na deconvolução de curvas DTG e estudo cinético de decomposição de biomassas <i>in natura</i> .	Não foi feito o estudo térmico individual dos componentes e a avaliação do comportamento de degradação em atmosfera oxidante.	76
(MOURA <i>et al.</i> , 2023)	Desenvolveram um método para a determinação dos componentes baseado na deconvolução de curvas DTG de diferentes amostras.	O estudo térmico individual foi feito apenas para a celulose. Não foi feita a avaliação do comportamento de degradação em atmosfera oxidante.	1
(POSTAWA <i>et al.</i> , 2022)	Propuseram uma metodologia para a determinação do teor de componentes pela análise cinética de curvas TG/DTG de diferentes partes do milho utilizando o método Coats-Redfern.	Não foi feito o estudo térmico individual dos componentes e a avaliação do comportamento de degradação em atmosfera oxidante. Não foi feita a determinação da composição química pelos métodos convencionais para fins de comparação.	9
(KIM <i>et al.</i> , 2022)	Realizaram o estudo cinético da pirólise pelo modelo de três reações paralelas e aplicação de regressão linear múltipla dos dados obtidos das curvas TG/DTG para a determinação do teor dos componentes de diferentes amostras de biomassa.	Não foi feito o estudo térmico individual dos componentes e a avaliação do comportamento de degradação em atmosfera oxidante.	8
(FATMAWATI; NURTONO; WIDJAJA, 2023)	Determinaram a composição química de diferentes amostras de casca de coco pela aplicação do modelo de três reações paralelas combinado com DAEM nos dados obtidos das curvas TG/DTG.	Não foi feito o estudo térmico individual dos componentes e a avaliação do comportamento de degradação em atmosfera oxidante. Não foi feita a determinação da composição química pelos métodos convencionais para fins de comparação.	1
(PAREDES; CASTELLS; TASCÓN, 2024)	Estimaram a fração mássica dos componentes lignocelulósicos aplicando o método de deconvolução Fraser-Suzuki em curvas DTG obtidas em atmosfera oxidante.	Não foi feito o estudo térmico individual dos componentes e a avaliação do comportamento de degradação em atmosfera inerte. Não foi feita a determinação da composição química pelos métodos convencionais para fins de comparação.	4
(SOPHONRAT; WOOLDRIDGE, 2024)	Determinaram o teor dos principais componentes lignocelulósicos de diferentes biomassas aplicando o modelo de reações paralelas independentes para a deconvolução de curvas DTG em ambiente inerte combinado com a análise cinética.	Não foi feita a avaliação do comportamento de degradação em atmosfera oxidante.	2

Quadro 2 - Documentos encontrados que propõe uma metodologia para determinar a composição química dos materiais lignocelulósicos por análise termogravimétrica

(Conclusão)

Autor	Metodologia	Lacunas	Citações
(KIM; JO; RYU, 2024)	Aplicaram o modelo de regressão rede neural convolucional combinado a análise cinética pelo modelo de reação tri-paralela em curvas DTG em atmosfera inerte.	Não foi feito o estudo térmico individual dos componentes e a avaliação do comportamento de degradação em atmosfera oxidante.	1
(PINTOR-IBARRA <i>et al.</i> , 2024)	Aplicaram a técnica de deconvolução por meio de equações diferenciais ordinárias baseadas no método de Adam nas curvas DTG de biomassa em atmosfera inerte.	Não foi feito o estudo térmico individual dos componentes e a avaliação do comportamento de degradação em atmosfera oxidante.	5
(PAREDES <i>et al.</i> , 2024)	Aplicaram a técnica de deconvolução de Fraser-Suzuki em curvas DTG obtidas para diferentes biomassas em atmosfera oxidante.	Não foi feito o estudo térmico individual dos componentes e a avaliação do comportamento de degradação em atmosfera inerte. Não foi feita a determinação da composição química pelos métodos convencionais para fins de comparação.	5
(LÜHR; PECENKA, 2020)	Desenvolveram um modelo para predição com base em um sistema de equações lineares a partir de curvas TG/DTG de diferentes misturas entre os componentes lignocelulósicos.	Não foram utilizados componentes isolados da biomassa apenas padrões comerciais.	20
(ACQUAH <i>et al.</i> , 2017)	Aplicaram as técnicas de PLS e PCA (análise por componentes principais) em curvas DTG de biomassas em atmosfera inerte para a determinação do teor dos componentes.	Não foi feito o estudo térmico individual dos componentes e a avaliação do comportamento de degradação em atmosfera oxidante.	28
(GUIZANI <i>et al.</i> , 2021)	Aplicaram as técnicas de PLS em curvas termogravimétricas em atmosfera inerte de misturas de celulose-lignina e celulose-quitosana em diferentes proporções para a quantificação dos componentes nas amostras.	Não foi feita a avaliação do comportamento de degradação em atmosfera oxidante e não foi validado para biomassa in natura e para a determinação de hemicelulose.	11

Fonte: autoria própria com base nos dados disponibilizados na base de dados *Scopus* (2025)

Conforme mostra o Quadro 2, diferentes estudos vêm sendo feitos com propostas de métodos alternativos utilizando técnica de análise termogravimétrica para determinar a composição de biomassas lignocelulósicas.

Porém estas pesquisas apresentaram diversas lacunas, como ou a ausência do estudo térmico individual de cada componente principal e os efeitos de interação entre eles ou a ausência da avaliação do comportamento de degradação em diferentes atmosferas (oxidante e inerte) e até mesmo a não determinação da composição química pelos métodos convencionais para fins de comparação. Alguns estudos térmicos dos componentes isolados foram feitos com amostras obtidas comercialmente ao invés de extrai-los diretamente da biomassa, podendo haver diferença entre o perfil de decomposição térmica entre eles que podem afetar o modelo devido as propriedades do material. Alguns modelos não foram validados com uma ou mais biomassas.

Dos 28 artigos, 12 estudos propuseram uma metodologia utilizando-se estudo cinético de decomposição da amostra em ambiente de pirólise ou de combustão (BARNETO *et al.*, 2010; BIAGINI; TOGNOTTI, 2014; CABEZA *et al.*, 2015; CAI *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2015; CHENG; WINTER; STIPANOVIC, 2012; DÍEZ *et al.*, 2020; FATMAWATI; NURTONO; WIDJAJA, 2023; KIM *et al.*, 2022; KIM; JO; RYU, 2024; POSTAWA *et al.*, 2022; SOPHONRAT; WOOLDRIDGE, 2024).

Nas metodologias propostas utilizando o estudo cinético, a estimativa das frações mássicas é feita pelo modelamento das várias reações paralelas de Arrhenius (pseudocomponentes), assumindo que a decomposição dos componentes são reações independentes. Para o modelo, é necessário estimar parâmetros como fatores pré-exponenciais, energias de ativação e concentrações iniciais, levando a um sistema complexo com diferentes incógnitas em várias equações diferenciais algébricas.

Identificou-se quatro artigos nos quais os métodos propostos não foram efetivos para a determinação do teor de todos os componentes (CARRIER *et al.*, 2011; COZZANI *et al.*, 1997; GOENKA *et al.*, 2015; SINGH *et al.*, 2009). Pang *et al.* (2014) determinaram a composição química pela análise de curva DTG de 11 tipos de biomassas *in natura* porém os resultados não apresentaram alto grau de precisão, indicando ser necessário mais pesquisa para atingir o objetivo.

Identificou-se 7 artigos que propuseram um método para a determinação da composição química pela deconvolução de curvas DTG (MOURA *et al.*, 2023; PAREDES *et al.*, 2024; PAREDES; CASTELLS; TASCÓN, 2024; PINTOR-IBARRA *et al.*, 2024; REGO *et al.*, 2019; ROSAS-ABURTO *et al.*, 2021; SALDARRIAGA *et al.*, 2015). Para a técnica de deconvolução

são aplicadas funções do tipo gaussiana, Adams (equação diferencial ordinária) e Fraser-Suzuki nas curvas TG/DTG com o auxílio de diferentes softwares. Contudo, na etapa inicial desta técnica deve-se fazer a escolha e ajuste dos picos, etapa muito sensível que pode não ser precisa, podendo induzir a erro na estimativa do teor dos componentes.

Verifica-se que um artigo propôs um modelo a partir da regressão linear múltipla das curvas TG/DTG (FREDA *et al.*, 2012) enquanto outro propôs um sistema de equações lineares obtidos de curvas termogravimétricas de misturas de padrões comerciais (LÜHR; PECENKA, 2020), porém não foram validados os modelos com outras biomassas.

Dos 28 artigos 2 propõe a quantificação dos teores dos componentes pela técnica PLS.

Acquah *et al.* (2017) propôs um modelo para a quantificação dos teores dos componentes lignocelulósicos e teores de umidade, carbono fixo, materiais voláteis e cinzas por meio da aplicação das técnicas de calibração multivariada PLS e por PCA (Análise por componentes principais) em curvas termogravimétricas de biomassa. Com os resultados, verificaram que a técnica de PLS obteve performance ligeiramente superior a PCA. O método proposto não foi efetivo para a determinação do teor de hemicelulose. Ainda neste estudo os autores compararam os modelos quimiométricos com modelo cinético proposto a partir da deconvolução convencional de curvas, obtendo capacidade preditiva superior para os métodos quimiométricos.

Guizano *et al.* (2021) propuseram um método TGA-PLS para a quantificação dos teores dos componentes de misturas em diferentes proporções de celulose-lignina e celulose-quitosana, obtendo boa performance de predição. Adicionalmente, compararam o método quimiométrico com as técnicas de deconvolução e superposição linear, verificando que o método TGA-PLS obteve melhor predição devido ao fato que as misturas apresentaram interação sinérgica entre os componentes que afetam os modelos de deconvolução e superposição linear. Esses efeitos podem ser melhores captados e vinculados pela técnica TGA-PLS. Por fim, os autores afirmam que a técnica TGA-PLS possui potencial para a aplicação na determinação dos teores dos componentes de biomassas lignocelulósicas.

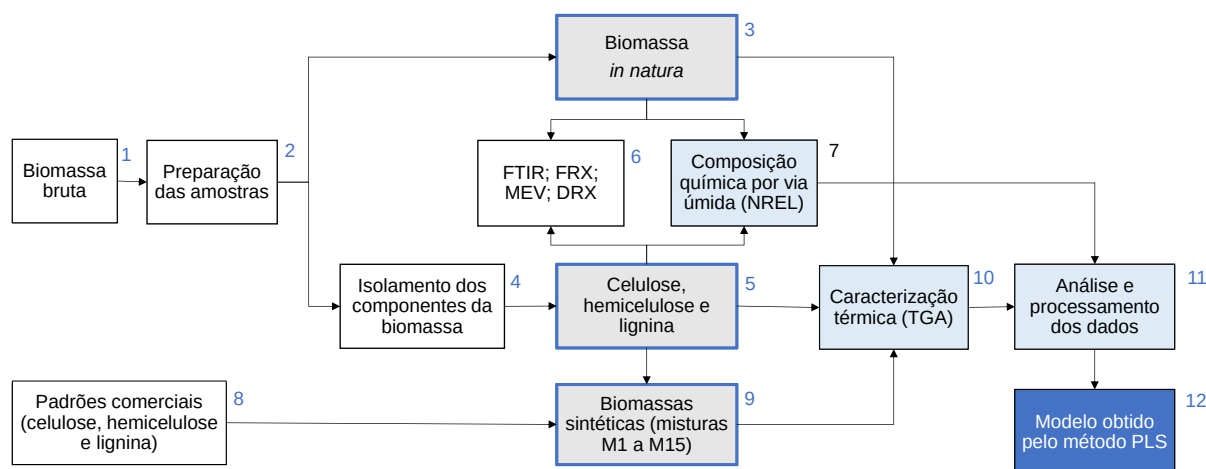
Diante das lacunas identificadas, impõe-se o desenvolvimento de modelos mais precisos e robustos que considerem essas variáveis e sejam aplicáveis a uma gama mais ampla de biomassas lignocelulósicas. Embora as abordagens rápidas anteriormente descritas sejam promissoras, todas apresentam limitações relacionadas ao domínio amostral, preparo da amostra, interferências de matriz e variações instrumentais. Assim, são necessários estudos sistemáticos para elevar a robustez, visando obter estimativas de celulose, hemicelulose e lignina com concordância mais estreita às composições determinadas pelo método NREL.

3 MATERIAL E MÉTODO

3.1 ETAPAS DA PESQUISA

Para atingir o objetivo proposto desta pesquisa, os métodos adotados estão de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 2, que descreve um esquema geral e simplificado das principais etapas.

Figura 2 - Esquema simplificado das principais etapas da pesquisa



Fonte: autoria própria

Cinco tipos de biomassas brutas [1], tal como recebidas, foram submetidas à etapa de preparação [2], envolvendo lavagem, secagem, moagem e seleção granulométrica. Uma fração da biomassa preparada foi reservada como biomassa *in natura* [3] para estudo e outra para o isolamento dos componentes [4], visando a obtenção dos principais constituintes da biomassa, como celulose, hemicelulose e lignina [5], por meio de tratamentos químicos apropriados.

As biomassas *in natura* [3] e seus respectivos componentes isolados [5] foram caracterizados por técnicas físico-químicas [6] e pela determinação da composição química via úmida segundo o protocolo NREL [7]. Em seguida, utilizando os padrões comerciais [8] e os componentes isolados [5], prepararam-se 15 misturas com composições ajustadas para reproduzir matrizes lignocelulósicas reportadas na literatura; essas composições foram denominadas biomassas sintéticas (M1-M15) [9].

As amostras [3], [5], [8] e [9] foram submetidas à análise termogravimétrica (TGA) [10], sob atmosferas inerte e oxidante, obtendo-se as curvas TG/DTG. As curvas TG/DTG das biomassas *in natura* e sintéticas, combinadas com as composições determinadas pelo método NREL [7], foram tratadas por quimiometria, ajustando-se modelos de regressão por mínimos

quadrados parciais (PLS) para prever a composição química de biomassas lignocelulósicas a partir das curvas TG/DTG.

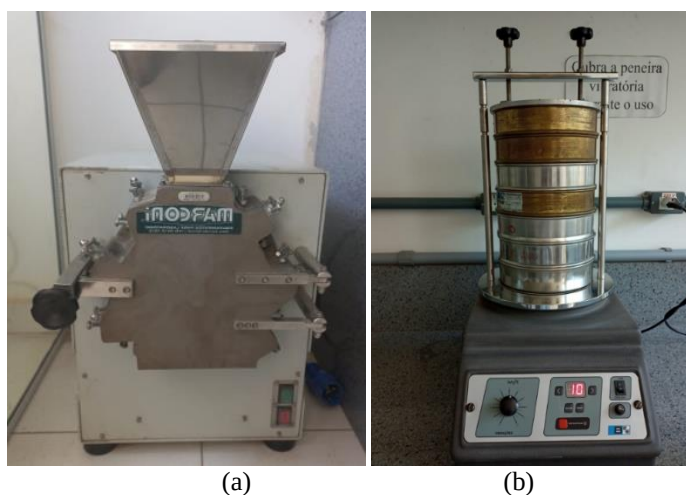
3.2 MATÉRIAS-PRIMAS

As biomassas lignocelulósicas usadas neste estudo são resíduos agroindustriais e florestais oriundos da região sudeste brasileira, com potencial para reaproveitamento energético. Cinco biomassas foram selecionadas, sendo elas: o bagaço de cana-de-açúcar (BC), Sorgo Biomassa (SB), serragem de eucalipto (SE), casca de arroz (CA), e talo de soja (TS).

O bagaço de cana-de-açúcar foi fornecido pela Usina Açucareira da Serra S.A., do Grupo Cosan, localizada na cidade de Ibaté-SP. A casca de arroz foi fornecida por produtores rurais da cidade de Guaratinguetá-SP. A serragem de eucalipto e o talo de soja são resíduos oriundos de produções locais da cidade de Itapeva-SP. O bagaço de sorgo biomassa, espécie BRS716, foram fornecidos pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) Milho e Sorgo, localizada na cidade de Sete Lagoas do estado de Minas Gerais (MG).

No Laboratório de Preparo de Biomassas do Departamento de Química e Energia (DQE), da Faculdade de Engenharia e Ciências, *campus* de Guaratinguetá (FEG) da UNESP, as biomassas como recebidas (biomassas brutas) foram selecionadas, lavadas com água corrente e secas em estufa a 60 °C por 24 h. Em seguida foram moídas, utilizando o moinho de facas tipo Willye, Fabricante Marconi (Figura 3a). As biomassas foram então peneiradas utilizando um agitador de peneiras da marca Berfel (Figura 3b), que possui a capacidade para seis peneiras mais o fundo.

Figura 3 - Equipamentos utilizados no preparo das biomassas *in natura*: (a) moinho de facas; (b) agitador de peneiras



Fonte: autoria própria

Define-se o intervalo do tamanho das partículas para a pesquisa, como as partículas retidas entre as peneiras com malhas entre 50 e 80 da série ASTM. Após o peneiramento, mistura-se a massa retida nessas peneiras, obtendo-se a granulometria média de 302,5 μm , definida como biomassas *in natura*.

3.3 MATERIAIS DE CONSUMO

3.3.1 Insumos usados nos processos de isolamento dos componentes

1. Hidróxido de sódio (NaOH) P.A., Fabricante Synth;
2. Ácido acético (CH_3COOH) glacial P.A., Fabricante Êxodo científica;
3. Ácido clorídrico (HCl) P.A., Fabricante Nox Lab Solutions;
4. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 35% (v/v), Fabricante Êxodo científica;
5. Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) P.A., Fabricante Synth;
6. Água tratada e destilada, obtida no Laboratório de Preparo de Biomassas, Departamento de Química e Energia (FEG/UNESP);
7. Papel filtro qualitativo para laboratório, gramatura 80 g/m^2 .

3.3.2 Insumos usados na caracterização química das biomassas e seus componentes

1. Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) P.A., Fabricante Synth;
2. Ácido sulfúrico (H_2SO_4) P.A., Fabricante Êxodo Científica;
3. Dextrose Mono (Glucose) P.A., Fabricante Dinâmica;
4. L(+) Arabinose (99,5% m/m), Fabricante Sigma Aldrich;
5. D(+) xilose (99% m/m), Fabricante Sigma Aldrich;
6. D(+) celobiose (99,5% m/m), Fabricante Sigma Aldrich;
7. Ácido acético (CH_3COOH) glacial P.A., Fabricante Synth;
8. Água tratada, destilada e purificada pelo sistema de osmose reversa, obtida no Laboratório de Preparo de Biomassas do Departamento de Química e Energia (FEG/UNESP);
9. Papel filtro qualitativo, gramatura 80 g/m^2 ;
10. Filtro Sep-Pak C18, Fabricante Waters;
11. Membrana filtrante em acetato de celulose, 0,45 μm de poro, Fabricante Unifil.

3.3.3 Padrões comerciais de celulose, hemicelulose e lignina

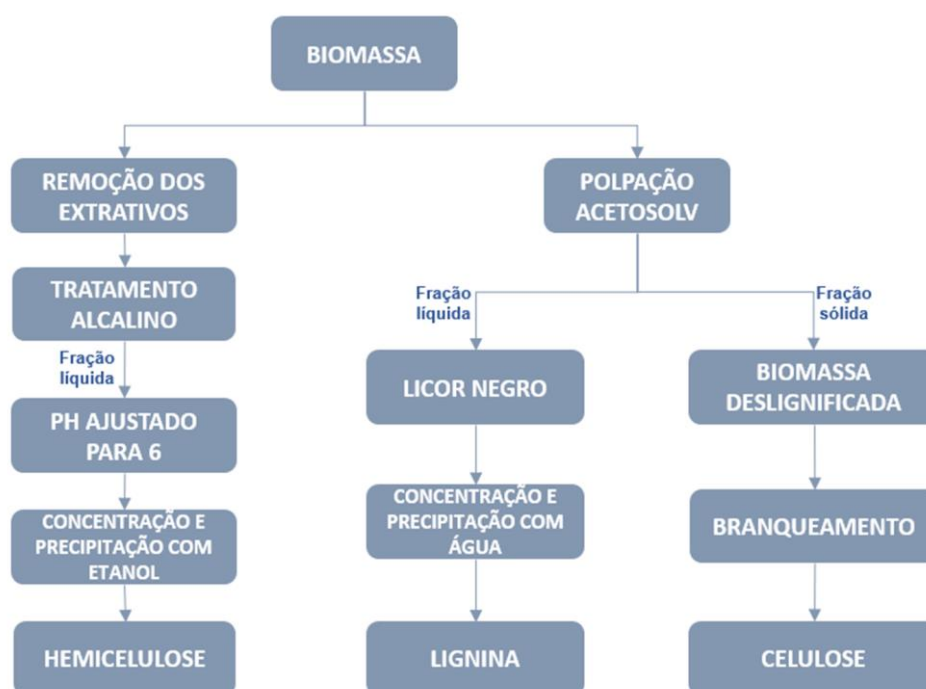
1. Celulose microcristalina, Fabricante Sigma Aldrich;
2. D(+) Xilose, Fabricante Sigma Aldrich;
3. Lignina Kraft, forma alcalina, Fabricante Sigma Aldrich.

3.4 METODOLOGIA PARA SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES

O esquema simplificado da metodologia aplicada para isolar os principais componentes da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina) é apresentado no fluxograma da Figura 4.

Na Figura 4 observa-se duas rotas distintas a partir da biomassa. A primeira trata-se da sequência de etapas seguidas para o isolamento da hemicelulose, enquanto na segunda inicia-se com a etapa de polpação acetosolv, sendo possível então isolar na sequência a celulose e a lignina.

Figura 4 - Fluxograma simplificado das etapas do tratamento químico para isolar os principais componentes da biomassa

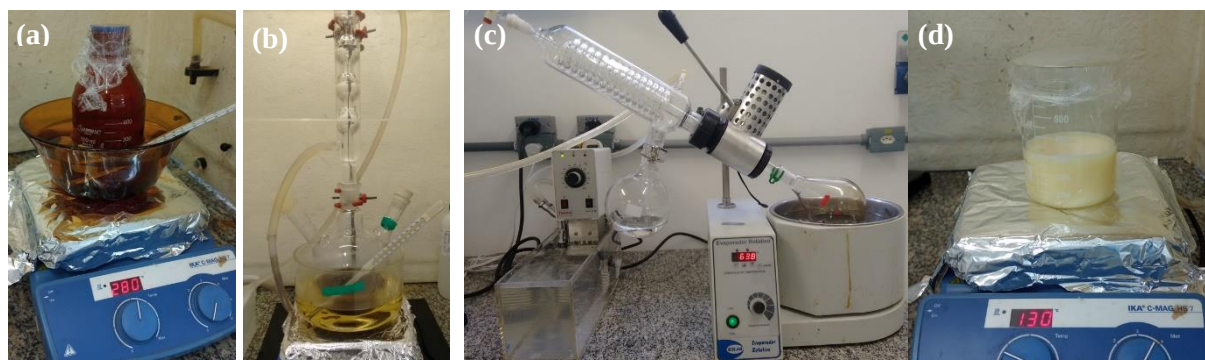


Fonte: autoria própria

Nos subitens subsequentes são detalhados os processos químicos para a obtenção dos principais componentes das biomassas, sendo apresentada na Figura 5 as imagens obtidas

durante o desenvolvimento das análises.

Figura 5 - Imagens obtidas durante a aplicação dos métodos descritos: (a) tratamento alcalino; (b) polpação acetosolv; (c) concentração em rotaevaporador; (d) branqueamento da biomassa



Fonte: autoria própria

3.4.1 Isolamento da hemicelulose

Para a obtenção da hemicelulose realiza-se o tratamento alcalino descrito por (MARTINS *et al.*, 2021).

Inicialmente é feita a remoção de extrativos da amostra de biomassa seca por extração a quente com etanol 95% (v/v) por 16 h utilizando o conjunto de extração Soxhlet. Após a extração, o material é seco em estufa a 60 °C por 24 h. Após esta etapa, 10 g da amostra de biomassa livre de extrativos é tratada com 200 mL solução de NaOH 10% (m/m) a 70 °C durante 4 h, em banho maria, sob agitação constante conforme ilustrado na Figura 5a. Após decorrido o tempo de reação, a mistura é filtrada, e ao filtrado coletado é adicionado imediatamente uma solução de HCl 6 M para ajustar seu pH para 6.

A solução é então concentrada em 1/3 de seu volume em uma estufa com recirculação de ar a 45 °C, sendo então precipitada pela adição de 3 volumes de etanol 95%. Após a decantação do precipitado, o sobrenadante é removido e o precipitado lavado a exaustão com solução de etanol 70% até a obtenção de um sobrenadante límpido. A hemicelulose obtida é seca em estufa a 45 °C e pesada para avaliar o rendimento da extração conforme a equação (1), sendo m_1 a massa inicial da biomassa, m_2 a massa do componente obtido e Z a fração do componente na biomassa *in natura*.

$$Y(\%) = \frac{m_2}{m_1 \cdot Z} \cdot 100 \quad (1)$$

3.4.2 Isolamento da lignina

Para o isolamento da lignina, utiliza-se o processo de polpação acetosolv, no qual a amostra de biomassa é tratada com ácido acético 93% (m/m) na proporção biomassa/solvente de 1:10 (m/v). Neste processo utiliza-se ácido clorídrico 0,3% (m/m) como catalisador (BENAR, 1992).

A amostra de biomassa e os reagentes são colocados em um balão de fundo redondo e mantidos em banho de glicerol, sob uma placa de aquecimento com agitação magnética, a uma temperatura constante de 110 °C. O balão é conectado a um condensador com refluxo de água fria, e o sistema é mantido por 2 h sob agitação constante (Figura 5c).

Após este período, a mistura é filtrada e a fração sólida é lavada com excesso de ácido acético para a remoção da lignina residual da superfície da biomassa, e então lavada com água destilada, neutralizando-a. A biomassa deslignificada, com menor teor de lignina e hemicelulose, é então levada à estufa para a secagem, na temperatura de 60 °C por 24 h.

O filtrado, um licor negro rico em lignina, é concentrado no rotaevaporador (Figura 5c). Em seguida adiciona-se água destilada a 80 °C na razão de 1:10 (v/v) para a precipitação da lignina. A mistura é deixada em repouso por 24 h, e então filtrada e o precipitado lavado exaustivamente com água destilada e seco em estufa a 60 °C por 24 h.

A lignina obtida é pesada para a determinação do rendimento da extração (%Y), conforme a equação (1).

3.4.3 Extração da celulose

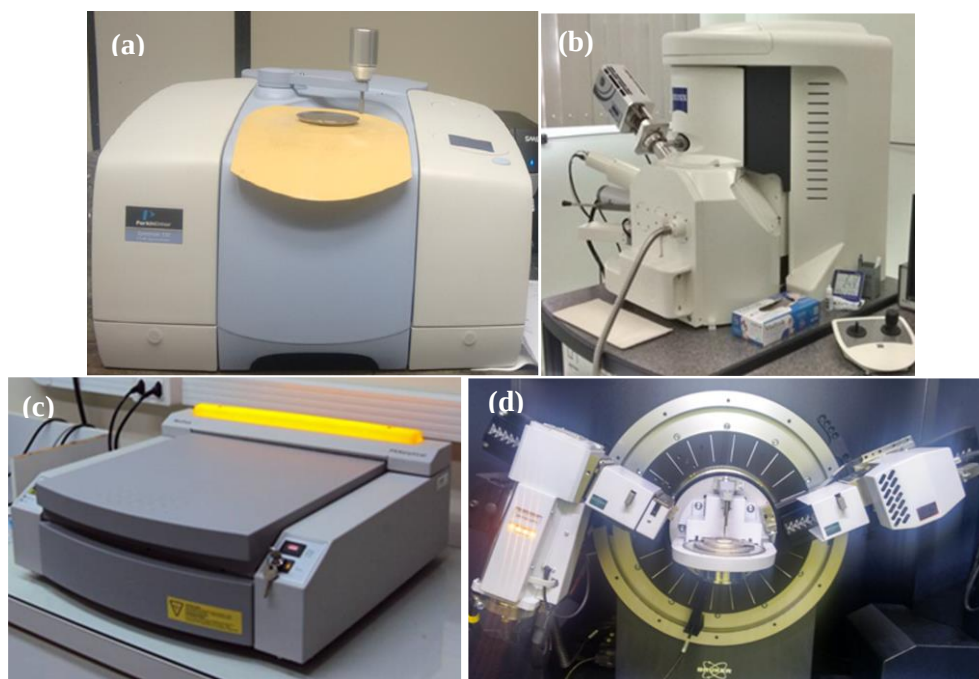
A biomassa deslignificada obtida na etapa anterior (item 3.4.2) é submetida ao processo de branqueamento com H₂O₂ em meio alcalino (Figura 5d), com o intuito de remover a lignina e hemicelulose ainda presentes na biomassa.

Neste tratamento, utiliza-se 5 g de amostra de biomassa para uma mistura de 100 mL de NaOH 4% (m/v) e H₂O₂ 24% (m/v) (OLIVEIRA *et al.*, 2016). A solução de NaOH é primeiramente aquecida a 80 °C e então adiciona-se a amostra de biomassa deslignificada. O meio reacional é mantido sob agitação e temperatura constante por 1 h, com o H₂O₂ sendo adicionado gota a gota durante os primeiros 20 min de reação. Após este período, a mistura é filtrada e a fração sólida lavada com água destilada até a neutralidade e seca em estufa a 60 °C por 24 h. A celulose é pesada, e com o valor é calculado o rendimento da extração (%Y) pela equação (1).

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICAS

Na caracterização das biomassas *in natura* e de seus respectivos componentes isolados, diferentes técnicas de caracterização são utilizadas, sendo descritos na sequência. Os equipamentos utilizados são apresentados na Figura 6.

Figura 6 - Equipamentos utilizados neste estudo: (a) Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier; (b) Microscópio Eletrônico de Varredura; (c) Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X e (d) Difratorômetro de Raios-X



Fonte: autoria própria

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): o espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 (Figura 6a), está disponível no Laboratório de Plasma, do Departamento de Física (FEG/UNESP) e é utilizado para determinar os grupos funcionais presentes nas amostras. Os espectros das amostras são determinados entre 600 e 4000 cm^{-1} , com 12 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): para a caracterização morfológica das amostras foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (modelo Zeiss EVO LS-15, (Figura 6b) com sistema EDS/EBDS (Figura 6b), disponível no LAIMat - Laboratório de Análise de Imagens de Materiais, do Departamento de Materiais (FEG-UNESP). O equipamento é operado com tensões entre $0,7$ e 1 kV , e baixo vácuo, utilizando detector de

elétrons secundários. As amostras são fixadas em um suporte, com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face, sendo metalizadas previamente a análise.

Fluorescência de raios X (FRX): Procede-se a técnica de fluorescência de raios X para a determinação dos teores dos elementos inorgânicos presentes nas amostras. Os testes são realizados em um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (ED-XRF), marca PANalytical, modelo MiniPal4, Figura 6c, disponível na Central Analítica (CAQI) do Instituto de Química (EESC/USP). Neste equipamento, a fonte de Raios-X é composta por um ânodo de Ródio. É utilizado um fluxo gasoso de Hélio entre o suporte da amostra e o detector, para uma melhor sensibilidade na detecção dos elementos químicos durante os testes, que levam cerca de 14 min por amostra.

Difratometria de raios X (DRX): os difratogramas de raios X das amostras são obtidos em um difratômetro de raios X, da marca Bruker, modelo D8 ADVANCE ECODA, Figura 6(d), disponível no Departamento de Materiais (FEG/UNESP). O equipamento é operado nas seguintes condições: extensão de varredura 2θ : 5° a 50° , $0,02^\circ/\text{min}$, ânodo de cobre, potência de 40 kVe corrente de 25 mA. Analisa-se a amostra por um sistema rotacional de 10 rpm com tempo de contagem de 0,35s. Calcula-se o índice de cristalinidade, utilizando-se a equação (2), descrita por Segal *et al.* (1959), sendo I_{cr} o índice de cristalinidade, I_{200} a máxima intensidade do pico de difração correspondente ao material cristalino na região de $2\theta=22,5^\circ$ e I_{am} a intensidade de difração correspondente ao material amorfo na região de $2\theta=18^\circ$.

$$\%I_{cr} = \frac{(I_{200} - I_{am})}{I_{200}} \cdot 100 \quad (2)$$

3.6 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA PELO MÉTODO CONVENCIONAL POR VIA ÚMIDA (NREL)

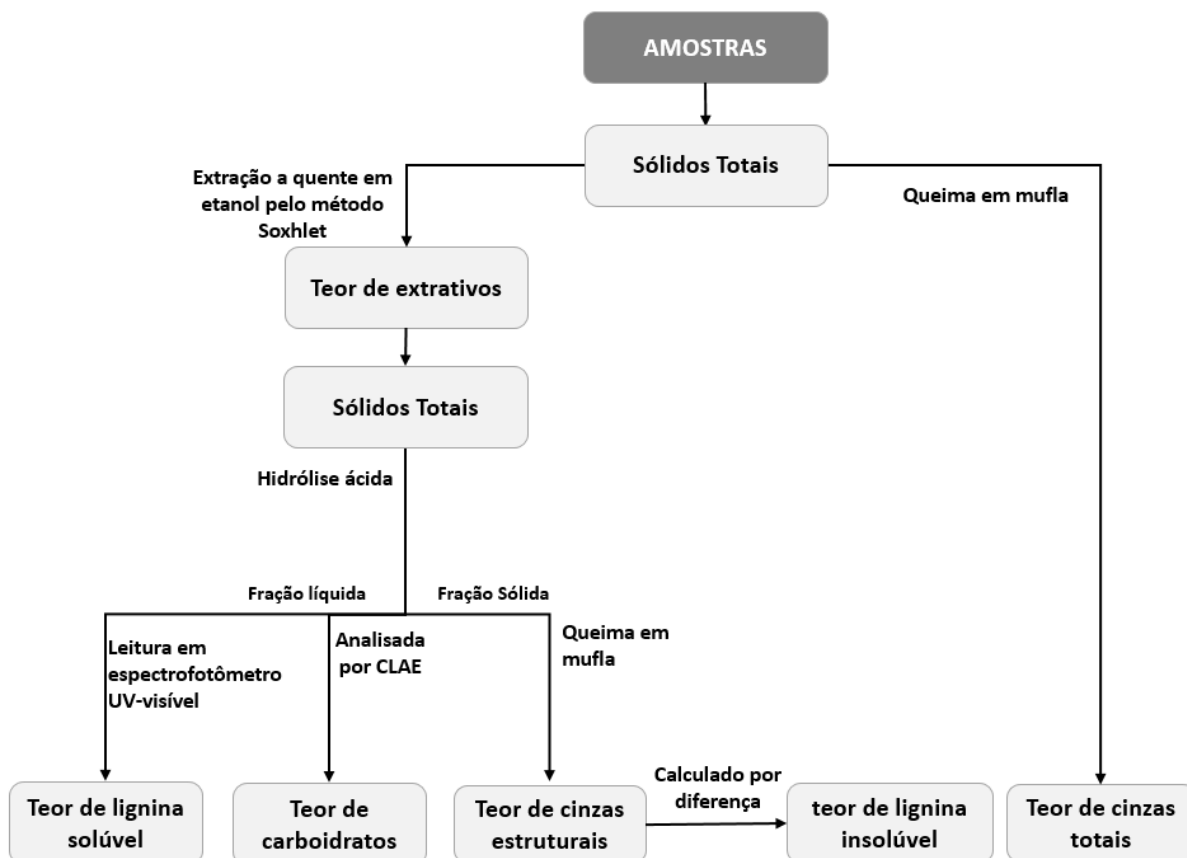
Os procedimentos seguidos para a determinação da composição química das biomassas *in natura* e de seus respectivos componentes isolados (hemicelulose, celulose e lignina) referem-se às metodologias descritas pelo NREL (National Renewable Energy Laboratory):

- i. Determinação dos sólidos totais (SLUITER *et al.*, 2008a);
- ii. Determinação dos extrativos na biomassa (SLUITER *et al.*, 2008b),
- iii. Determinação de carboidratos estruturais e lignina na biomassa (SLUITER *et al.*, 2012);
- iv. Determinação das cinzas na biomassa (SLUITER *et al.*, 2005).

As etapas do procedimento utilizado na determinação da composição química das

amostras analisadas estão ilustradas na Figura 7. Observa-se que o método exige que os ensaios sejam feitos em duplicatas.

Figura 7 - Fluxograma simplificado da metodologia utilizada para determinar a composição química da biomassa e seus componentes isolados pelo protocolo NREL



Fonte: Oliveira (2020)

Os testes são executados em duplicata, no Laboratório de Caracterização de Biomassa, do Departamento de Química e Energia (FEG/UNESP), sendo apresentada na Figura 8 as imagens dos equipamentos e etapas do desenvolvimento das análises.

Figura 8 - Imagens dos equipamentos e amostras obtidas durante essa etapa: (a) balança com infravermelho utilizada para a determinação do teor dos sólidos; (b) mufla e (c) cadinho com amostra usados na calcinação; (d) sistema de extração Soxhlet; (e) banho térmico a 30 °C, (f) autoclave, (g) amostras hidrolisada obtidas no processo de hidrólise ácida; (h) espectrofotômetro de UV-visível; (i) cromatógrafo líquido de alta eficiência



Fonte: autoria própria

3.6.1 Determinação do teor de sólidos totais

A determinação do teor de sólidos totais (%ST) é feita previamente aos testes de determinação dos teores de cinzas totais, extrativos, carboidratos e lignina, com o intuito de calcular a massa seca das amostras (MS), que será utilizado nos ensaios seguintes. Ressalta-se que este ensaio deve ser executado no mesmo dia dos demais testes, de forma a considerar as condições ambientais do dia da análise.

Neste ensaio, cerca de 1,00 g da amostra é pesada e espalhada uniformemente em um

prato pré-aquecido da balança semi-analítica com secador infravermelho, modelo MARTE ID 50 (Figura 8), sendo então aquecida a 105 °C até obtenção de peso constante.

O valor de MS é calculado pela equação (3), sendo m_0 a massa inicial da amostra.

$$MS = \frac{m_0 \cdot \%ST}{100} \quad (3)$$

3.6.2 Determinação do teor de cinzas totais

As amostras são calcinadas em mufla para a determinação das cinzas totais, conforme mostra a Figura 8b. Aproximadamente 1 g da amostra é pesada em um cadinho de porcelana, previamente aquecido a 575 °C por 4 h e tarado. O cadinho tampado com a amostra (Figura 8c) é levado a mufla onde é aquecido a 105 °C por 12 min.

Na sequência, a temperatura é elevada a 250 °C em uma razão de aquecimento de 10 °C/min, seguida de uma isoterma de 30 min. Após este período, a temperatura é elevada a 575 °C, a uma razão de aquecimento de 20 °C/min, e mantida por 3 h. A mufla é então resfriada a 105 °C, e então o cadinho é transferido para um dessecador, onde é resfriado à temperatura ambiente e pesado.

O teor de cinzas totais (%CT) é determinado pela diferença entre o resíduo sólido após a queima e a massa inicial da amostra, de acordo com a equação (4), sendo M_{C2} a massa do cadinho com cinzas após a queima, M_{C1} a massa do cadinho vazio e M_S a massa inicial da amostra seca, determinada pela equação (3).

$$\%CT = \frac{(M_{C2} - M_{C1})}{MS} \quad (4)$$

3.6.3 Determinação do teor de extrativos

O teor de extrativos é determinado por extração a quente com etanol 95% (v/v) por 24 horas utilizando o conjunto de extração Soxhlet, conforme apresenta a Figura 8d.

Cerca de 2 g da amostra é pesada em um cartucho de papel filtro, e colocado em um extrator Soxhlet, e então a parte inferior do extrator é conectado em um balão de 250 mL, preenchido com o solvente, e colocado em uma manta aquecedora para balões. A parte superior do extrator é conectado em um condensador com fluxo de água fria. Previamente ao ensaio, o balão é seco em estufa a (105±5) °C por 12 h, e então resfriado em temperatura ambiente em um dessecador e pesado.

Após as 24 h de extração, o cartucho com a amostra é removido e seco em estufa a (105 ± 5) °C. O solvente contido no balão é concentrado e recuperado, e o balão é seco em estufa a (105 ± 5) °C sendo resfriados a temperatura ambiente em um dessecador e pesado.

O teor de extrativos (%E) é calculado pela equação (5), sendo MB_i a massa do balão seco, MB_f a massa do balão com os extrativos e MS a massa seca inicial da amostra, calculada conforme a equação (3).

$$\%E = \frac{MB_f - MB_i}{MS} \cdot 100 \quad (5)$$

3.6.4 Determinação do teor de carboidratos e lignina

As amostras livres de extrativos são submetidas a hidrólise ácida para a determinação de seus teores de carboidrato e lignina.

Neste ensaio, pesa-se 0,3 g em um tubo de ensaio, e em seguida adiciona-se 3 mL de H_2SO_4 72% (m/m) no tubo. O tubo é mantido em banho térmico a 30 °C durante 1 h, agitando-o vigorosamente a cada 5 min com o auxílio de um bastão de vidro, sem removê-lo do banho (Figura 8e).

Transcorrido o tempo, a mistura é transferida quantitativamente para um erlenmeyer de 125 mL, com a adição de 84 mL de água destilada, diluindo o ácido a 4%. O erlenmeyer é então coberto com papel alumínio e autoclavado por 1 h a 121 °C para a completa hidrólise dos oligômeros (Figura 8f e Figura 8g).

A mistura é então filtrada em um cadinho tipo *gooch*, com placa de porosidade 3, previamente seco a 105 °C e tarado. A fração líquida é armazenada para a determinação do teor de carboidratos e lignina solúvel. A fração sólida é lavada até sua neutralidade com água destilada, sendo então seca em estufa a 105 °C por 12 h no próprio filtro. O filtro com a amostra é resfriado a temperatura ambiente em um dessecador, sendo então pesado para a determinação do teor de lignina insolúvel.

3.6.5 Determinação dos teores de cinzas estruturais e de lignina insolúvel

O resíduo sólido seco obtido no item 3.6.4 é calcinado em mufla para a determinação das cinzas estruturais, em um cadinho de porcelana, previamente aquecido a 575 °C por 4 h e tarado. O cadinho com o resíduo sólido é aquecido na mufla a 105 °C por 12 min e então a temperatura é elevada a 250 °C em uma razão de aquecimento de 10 °C/min, seguido de uma isoterma de

30 min. Após este período, a temperatura é elevada a 575 °C, a uma razão de aquecimento de 20 °C/min, mantendo nesta temperatura por 3 h. A mufla é então resfriada e o cadinho removido a 105 °C, sendo transferido para um dessecador, onde é resfriado à temperatura ambiente e pesado.

O teor de lignina insolúvel (%LI) é calculado pela diferença entre a massa de resíduo sólido e a massa de cinzas estruturais, de acordo com a equação (6), sendo LI o teor de lignina insolúvel, M_{R2} a massa do filtro *gooch* com resíduo insolúvel, M_{R1} a massa do filtro *gooch*, M_{C2} a massa do cadinho com cinzas, M_{C1} a massa do cadinho e MS a massa inicial da amostra seca, calculado pela equação (3).

$$\%LI = \frac{(M_{R2} - M_{R1}) - (M_{C2} - M_{C1})}{MS} \quad (6)$$

3.6.6 Determinação do teor de lignina solúvel

O teor de lignina solúvel da amostra (líquido coletado no item 3.6.4) é determinado utilizando um espectrofotômetro de UV-visível, Fabricante Shimadzu, modelo UV-1280 (Figura 8h) e cubeta de quartzo.

A absorbância é medida no comprimento de onda de 240 nm, e a amostra é diluída para que a leitura no espectrofotômetro fique na faixa entre 0,7 e 1,0 nm. Água destilada é utilizada como branco e na diluição da amostra. O teor de lignina solúvel (%LS) é determinado pela equação (7), sendo UV_{abs} o valor de absorbância medido, V_f o volume do filtrado (86,73 mL), FD o fator de diluição usado, ϵ a absortividade (25 L/g.cm), MS a massa seca inicial da amostra e CO o caminho ótico (1 cm). O teor total de lignina (%LIG) é calculado pela soma dos teores de lignina solúvel e insolúvel, conforme descrito na equação (8).

$$\%LS = \frac{UV_{abs} \cdot V_f \cdot FD}{MS \cdot \epsilon \cdot CO} \cdot 100 \quad (7)$$

$$\%LIG = \%LS + \%LI \quad (8)$$

3.6.7 Determinação de carboidratos

A fração líquida obtida após a hidrólise, coletada no item 3.6.4, é analisada no cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) para a determinação das concentrações dos carboidratos. No CLAE (Figura 8i) é utilizada a coluna Aminex HPX 87H (300x7,8mm, BioRad)

e o detector de índice de refração Shimadzu RID-6A para a determinação das concentrações de celulose (glicose e celobiose) e hemicelulose (arabinose, xilose e acetato).

Como fase móvel, é empregado H_2SO_4 0,005 M, preparado com água destilada, e previamente ao uso é filtrado utilizando uma membrana de acetato de celulose lisa, e em seguida degaseificado em banho de ultrassom (Fabricante Eco-Sonics) por 30 min, para evitar bolhas de ar no sistema CLAE.

O CLAE é operado nas seguintes condições: fluxo do eluente de 0,6 mL/min, temperatura de 45 °C e volume de amostra injetado de 20 μL , sendo esta previamente filtrada em filtro Sep-Pak C18.

O teor de acetato (%Ac) é calculado pela equação (9), sendo C_a a concentração do ácido acético obtido em mg/mL, V_f o volume do filtrado (86,73 mL), C_{fa} o fator de conversão do ácido acético para acetato na biomassa (0,983) e MS a massa seca inicial da amostra.

$$\%Ac = \frac{C_a \cdot V_f \cdot C_{fa}}{MS} \cdot 100 \quad (9)$$

O teor de hemicelulose (%Hem) é calculado pela equação (10), sendo C_x a concentração de xilose e C_{ar} a concentração de arabinose (obtidas por CLAE em mg/mL), C_{fh} o fator de conversão da hemicelulose (0,88), V_f o volume do filtrado (86,73 mL), MS a massa seca inicial da amostra e %Ac é o teor de acetato calculado pela equação (9).

$$\%Hem = \left[\frac{(C_x + C_{ar}) \cdot C_{fh} \cdot V_f \cdot \frac{1g}{1000 \text{ mg}}}{MS} \cdot 100 \right] + \%Ac \quad (10)$$

O teor de celulose (%Cel) é calculado pela equação (11), sendo C_c a concentração de celobiose e C_g é a concentração de glucose (obtidas por CLAE em mg/mL), C_f o fator de conversão da celulose (0,9), V_f o volume do filtrado (86,73 mL) e MS a massa seca inicial da amostra.

$$\%Cel = \frac{(C_c + C_g) \cdot C_f \cdot V_f \cdot \frac{1g}{1000 \text{ mg}}}{MS} \cdot 100 \quad (11)$$

3.7 FORMULAÇÃO DAS BIOMASSAS SINTÉTICAS

Com o intuito de ampliar o número de amostras de biomassas para o desenvolvimento do método, foram formuladas biomassas lignocelulósicas sintéticas com composições variadas.

Definiram-se diferentes faixas de proporções de celulose entre 30 e 55% (m/m), hemicelulose entre 10 e 40% (m/m) e lignina entre 20 e 35% (m/m), em conformidade com a literatura (AHMED *et al.*, 2022; DEVI *et al.*, 2022; RICCIULLI *et al.*, 2024). Para a formulação das amostras de biomassas sintéticas, os componentes (celulose, hemicelulose e lignina) foram pesados individualmente e misturados com o auxílio de um almofariz e pistilo.

As misturas foram formuladas com incrementos de 5 pontos percentuais nos teores dos componentes, totalizando 15 composições, obtendo-se as misturas de 1 (M1) a 15 (M15), empregando tanto os componentes isolados das biomassas do estudo quanto padrões comerciais. As composições e as identificações das biomassas sintéticas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Identificação e composição das biomassas sintéticas

Biomassas sintéticas	Composição da mistura (%)			Origem dos componentes
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	
M1	55	10	35	Padrão comercial
M2	50	15	35	Isolados (BC)
M3	50	20	30	Padrão comercial
M4	45	25	30	Isolados (BC)
M5	50	30	20	Padrão comercial
M6	40	35	25	Isolados (SB)
M7	45	35	20	Padrão comercial
M8	30	40	30	Isolados (SB)
M9	35	40	25	Padrão comercial
M10	55	15	30	Isolados (CA)
M11	55	20	25	Isolados (TS)
M12	40	25	35	Isolados (SE)
M13	50	25	25	Isolados (CA)
M14	35	30	35	Isolados (TS)
M15	30	35	35	Isolados (SE)

Fonte: autoria própria

No contexto da análise proposta, a obtenção de amostras purificadas representa uma etapa experimental de significativa complexidade e limitações práticas, seja pela dificuldade de isolar completamente (pureza de 100%) os componentes de interesse ou pelos recursos laboratoriais necessários. Diante desses desafios, optou-se também pela utilização de amostras sintéticas, formuladas a partir de padrões comerciais para formular a mistura controlada de componentes individuais em diferentes concentrações previamente determinadas.

A abordagem de amostras sintéticas oferece vantagens, como a possibilidade de variar sistematicamente a proporção dos constituintes e de explorar a resposta dos modelos de cada

componente de forma isolada. Contudo, essa simplificação metodológica pressupõe a inexistência de efeitos sinérgicos ou antagônicos entre os componentes misturados. Consequentemente, as amostras sintéticas desconsideram interações físico-químicas que podem ocorrer na presença de múltiplos elementos, bem como potenciais influências externas, como impurezas, catalisadores, ou interferentes presentes em amostras reais.

3.8 ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA POR TGA

Utiliza-se um sistema simultâneo da TA Instruments - SDT Q600 (Figura 9) disponível no Laboratório de Combustíveis e Captura de Carbono (LC₃) do DQE/FEG/UNESP. Esse equipamento permite ensaios de análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

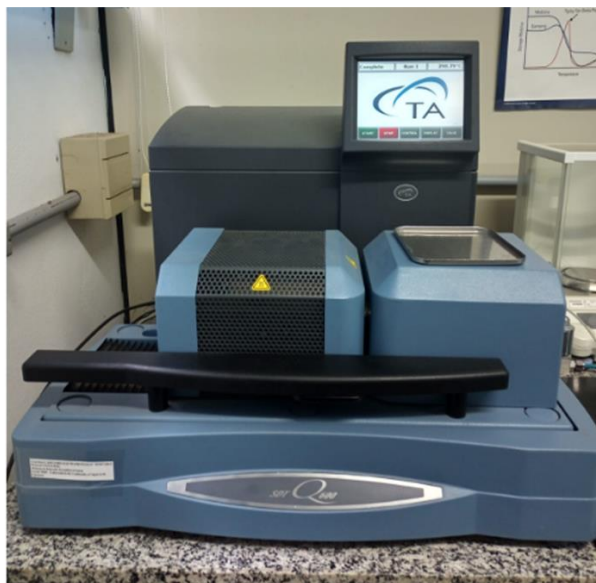
A TGA é uma técnica de análise que registra com exatidão a variação de massa de uma amostra em relação a temperatura ou tempo em um ambiente com aquecimento controlado gerando a curva termogravimétrica (TG). A curva TG pode ser processada para gerar a primeira derivada da curva termogravimétrica (DTG), que exhibe com maior clareza os eventos de variação de massa, sendo possível identificar as fases de decomposição da amostra (FELIX *et al.*, 2022).

No presente trabalho foi aplicada a análise termogravimétrica (TGA) para a obtenção das curvas TG/DTG das amostras de biomassa *in natura*, seus componentes isolados, padrões comerciais e biomassas sintéticas. Com esta técnica é possível identificar os eventos de perda de massa para cada amostra e suas respectivas faixas de temperatura de decomposição.

Para os testes em ambiente inerte, é utilizado nitrogênio (N₂) como gás de arraste, aquecendo da temperatura ambiente até 1200 °C, enquanto para ambiente oxidante é utilizado ar sintético (20% O₂ e 80% de N₂) como gás de arraste, aquecendo da temperatura ambiente até a temperatura de 800 °C. Em ambas as condições reacionais (inerte e oxidante) é utilizada a razão de aquecimento de 10 °C/min, massa de amostra de (5±0,2) mg e cadinho de alumina, por suportar altas temperaturas.

Previamente aos ensaios, faz-se o procedimento de calibração do equipamento de acordo com o manual do fabricante. As biomassas *in natura* foram testadas na granulometria média de 302,5 µm, como indicado na preparação. Entretanto, pela limitação de quantidade de amostras dos componentes isolados, esses foram testados na granulometria como obtidos. Os padrões foram testados na forma como adquirido.

Figura 9 -Equipamento simultâneo de TGA/DTA/DSC disponível no LC3



Fonte: autoria própria

3.9 MODELO EMPREGADO PARA A DETERMINAÇÃO DO TEOR DOS CONSTITUINTES DA BIOMASSA

Embora diversas outras técnicas estejam amplamente descritas na literatura científica, como a deconvolução (MOURA *et al.*, 2023; ROSAS-ABURTO *et al.*, 2021), os resultados obtidos com essas metodologias não puderam ser reproduzidos, mesmo seguindo rigorosamente os procedimentos experimentais e os softwares apontados nos artigos originais. Destaca-se, dentre os trabalhos investigados, os artigos propostos por Acquah *et al.* (2017) e por Guizani *et al.* (2021), apresentam a aplicação da técnica de calibração multivariada PLS, fornecendo resultados superiores no contexto do presente estudo. Estes artigos comparam a técnica PLS-TGA com a técnica de deconvolução, obtendo performance superior para os modelos quimiométricos, demonstrando potencial para ser aplicado na determinação dos componentes de diferentes biomassas lignocelulósicas.

O método constitui uma abordagem robusta de calibração multivariada, altamente recomendada para lidar com conjuntos de dados complexos e de elevada dimensionalidade, especialmente em cenários onde as variáveis preditoras manifestam elevada colinearidade ou em que o número de variáveis é superior ao número de amostras disponíveis. Fundamentalmente, o PLS constrói variáveis latentes, novas dimensões formadas a partir de combinações lineares das variáveis originais, com o objetivo explícito de capturar e maximizar a covariância entre os preditores e as variáveis de resposta. Isso permite que os componentes

extraídos pelo modelo preservem as informações relevantes para a predição, superando as limitações impostas por métodos tradicionais na presença de ruído ou interferentes (FERREIRA *et al.*, 1999; MACHADO; SILVA, 2013).

O algoritmo PLS emprega um conjunto de dados de treinamento para calibrar o modelo, que é posteriormente utilizado para prever propriedades de novas amostras ao projetá-las no espaço latente determinado durante a calibração. Dessa forma, o método contribui para a redução dos erros estimados, melhora a robustez das previsões e facilita a simultaneidade das determinações, mesmo numa matriz experimental complexa. Para esta pesquisa, utilizou-se a implementação previamente validada por Acquah *et al.* (2017), obtida a partir da plataforma *Scopus*, permitindo assegurar a reprodutibilidade dos resultados e a adequação do modelo aos dados estudados.

No desenvolvimento desta tese, as curvas TG/DTG foram criteriosamente divididas em dois subconjuntos, correspondentes a dois terços e a um terço do total de experimentos realizados. O primeiro subconjunto foi reservado à etapa de calibração do modelo e à otimização dos parâmetros da PLS, enquanto o segundo grupo foi utilizado exclusivamente para validação, visando assegurar a independência entre calibração e validação, e evitar viés experimental. Adicionalmente, para mitigar erros estatísticos decorrentes da heterogeneidade dos dados, as amostras foram separadas em classes predefinidas segundo sua origem. Observou-se pronunciada variância tanto intra-classe quanto extra-classe; caso não fosse realizada essa pré-seleção, a variância final dos resultados seria substancialmente ampliada, prejudicando a precisão e a robustez das análises.

Esse cuidado metodológico reforça a eficiência do PLS na resolução de problemas de calibração complexos e justifica sua ampla adoção em diversas áreas das ciências exatas e aplicadas, como química analítica, controle de processos industriais e análise de espectros multicategorias (FERREIRA *et al.*, 1999; MACHADO; SILVA, 2013).

Para desenvolver a metodologia para a determinação da composição química de biomassas pela análise termogravimétrica é usada a técnica de calibração multivariada, aplicando a regressão por quadrados mínimos parciais (PLS) aos dados termogravimétricos de todas as biomassas *in natura* e biomassas sintéticas. São utilizados também os resultados dos teores dos principais componentes das biomassas *in natura* obtidos pelo método convencional e os teores dos componentes das biomassas sintéticas.

Com esta técnica, é feita a correlação entre as curvas DTG (matriz X) e as concentrações das respectivas amostras (matriz Y), após aplicar uma decomposição nas duas matrizes que reduz a dimensionalidade do conjunto de dados.

Na construção do modelo, as matrizes X e Y são decompostas por meio das equações (12) e (13), sendo P e Q os pesos de X e Y , respectivamente; T e U são os escores de X e Y , respectivamente e E e F representam as matrizes de resíduos de X e Y , respectivamente (SOUZA *et al.*, 2013).

$$X = TP^T + E \quad (12)$$

$$Y = UQ^T + F \quad (13)$$

Os escores são as novas coordenadas das amostras no sistema e os pesos representam contribuição relativa de cada variável original, sendo o conjunto de escores e pesos denominados de variáveis latentes (VL). No método PLS, os escores das matrizes T e U são ajustados até obter o modelo linear mais adequado entre eles, maximizando a covariância entre X e Y (SOUZA *et al.*, 2013).

Uma relação entre X e Y é dada pela equação (14), sendo G a diferença entre os valores observado e previstos de Y , devendo, portanto, ser minimizado. A equação de regressão geral é dada pela equação (15), sendo b é o vetor de regressão (GUIZANI *et al.*, 2021).

$$Y = TQ^T + G \quad (14)$$

$$Y = Xb + G \quad (15)$$

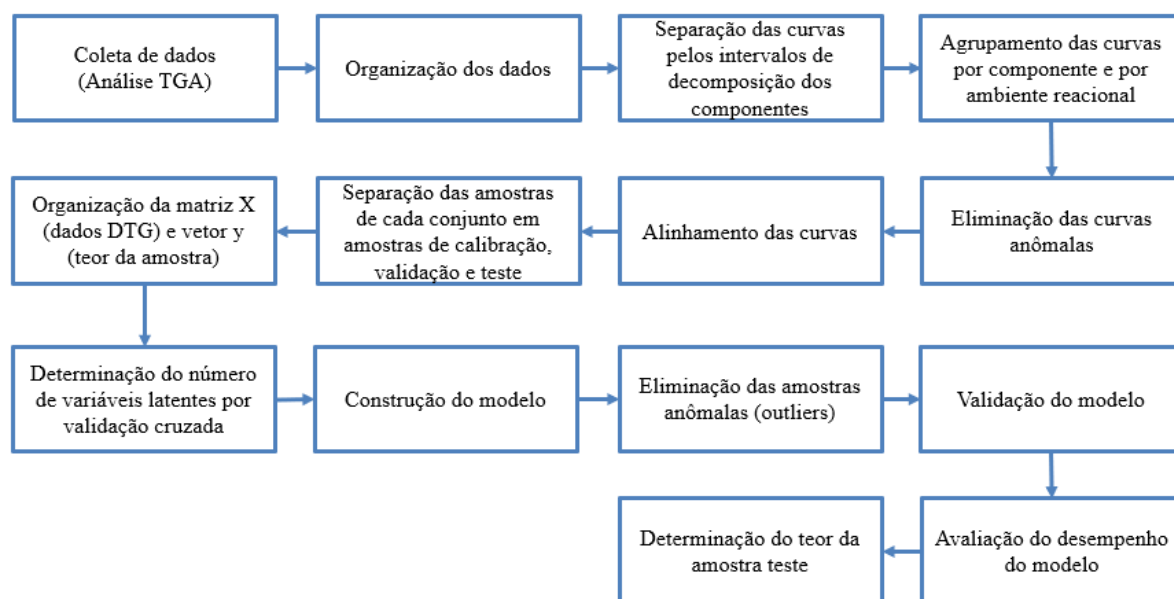
O modelo TGA-PLS é realizado com o auxílio do software MATLAB (versão R2024a, Mathworks), utilizando o pacote libPLS (LI; XU; LIANG, 2018). Todos os cálculos são realizados por este pacote de algoritmos, que centram as matrizes X e Y na média de forma automática.

O algoritmo obtém as componentes das matrizes das curvas e das concentrações de forma iterativa, sendo gerado um modelo a cada iteração pela adição de uma VL. Inicia-se o cálculo das primeiras VL pelas matrizes originais e os demais a partir de seus resíduos, finalizando as iterações ao atingir o número máximo de VL ou quando a matriz de resíduos é igual a zero (MORO, 2022).

O esquema simplificado das etapas seguidas para o desenvolvimento do modelo nesta tese é ilustrado na Figura 10.

Os dados das curvas DTG das biomassas *in natura* e sintéticas são pré-processados, separando as faixas de decomposição dos principais componentes lignocelulósicos de cada amostra (hemicelulose, celulose e lignina) e agrupando as curvas por componente e por ambiente reacional, gerando 6 conjuntos de amostras.

Figura 10 - Esquema simplificado das etapas seguidas para o desenvolvimento do modelo TGA-PLS



Fonte: autoria própria

É feita então uma análise visual e comparativa das curvas de cada grupo, excluindo as curvas anômalas.

Como a faixa de temperatura dos eventos de decomposição variam de uma amostra para outra, foi feito então um alinhamento dos eventos de decomposição para cada conjunto de curvas DTG, combinando a temperatura do principal evento, de forma a aumentar a precisão da técnica de calibração e evitar prejuízos a modelagem.

Os dados de cada conjunto são subdivididos em subconjuntos de cerca de 70% de calibração e 30% de validação. A cada subdivisão uma curva de biomassa *in natura* é deixada de fora da construção do modelo para ser usada como amostra teste. Esta etapa é repetida para todas as biomassas *in natura*, de forma a determinar o teor de cada um dos principais componentes da biomassa *in natura*, totalizando 30 diferentes modelos de calibração, um para cada variável resposta.

Os dados das curvas DTG de cada grupo foram organizados em uma matriz X, onde o número de linhas corresponde ao número de amostras e o número de colunas corresponde as variáveis dos dados DTG. Os teores dos componentes das amostras foram então organizados em um vetor de colunas y, onde cada linha corresponde a uma amostra.

O número de variáveis latentes a ser utilizado em cada modelo é determinado por validação cruzada usando o método *leave-one-out*, no qual uma amostra do subconjunto de calibração é retirada e o modelo é construído com as demais, sendo então feita a previsão da

propriedade de interesse para esta amostra isolada empregando um número crescente de VL. Este processo é repetido para todas as amostras do conjunto de calibração, sendo então calculado a raiz do erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV) para cada número de VL empregado. O número de VL escolhido para a construção do modelo é aquele a partir do qual não existe variação apreciável no valor de RMSECV. O RMSECV é calculado conforme a equação (16), sendo que y_r representa o valor real de concentração, y_p o valor previsto e n o número de amostras de calibração (SENA; ALMEIDA, 2018; SOUZA *et al.*, 2013).

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum (y_r - y_p)^2}{n}} \quad (16)$$

Com o número de VL escolhido, prossegue-se com a construção do modelo para cada variável resposta, testou-se diferentes combinações entre as amostras do subgrupo de calibração e validação para definir o melhor modelo. No processo são descartadas as curvas “outliers” que apresentaram maior variação entre valores previstos e de referência. Realiza-se então a validação do modelo com as amostras com concentrações conhecidas.

O modelo é avaliado em termos de raiz quadrada média do erro de calibração (RMSEC) e raiz quadrada média do erro de predição (RMSEP), calculados de forma similar a equação (16), que fornece uma média da diferença entre o valor real e o predito. O grau do ajuste entre os valores previstos e os valores de referência também é avaliado pelo coeficiente de determinação (R^2), dados pela equação (17) sendo y_r o valor experimental da concentração, y_p o valor previsto pelo modelo e $\bar{y}$ o valor médio da concentração de todas as amostras do conjunto de calibração (R_c^2) ou de validação (R_v^2).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_r - y_p)^2}{\sum (y_r - \bar{y})^2} \quad (17)$$

Após a avaliação dos modelos, as amostras testes são aplicadas em cada respectivo modelo para a predição do seu teor, e então atingir a quantificação dos teores de todos os componentes das 5 biomassas *in natura* estudadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 BIOMASSA E SEUS COMPONENTES ISOLADOS

Na Figura 11 são apresentadas as imagens das biomassas *in natura* após o processo de seleção e preparação.

Figura 11 - Biomassas *in natura*: (a) bagaço da cana-de-açúcar, (b) sorgo biomassa, (c) serragem de eucalipto, (d) casca de arroz, e (e) talo de soja



Fonte: autoria própria

Observa-se nas imagens que as biomassas apresentam colorações diferenciadas, que possivelmente, deve-se à diversidade de compostos orgânicos presentes em sua composição. A lignina é especialmente responsável por conferir cor à biomassa, e sua estrutura química complexa pode variar entre diferentes tipos de plantas, resultando em cores distintas.

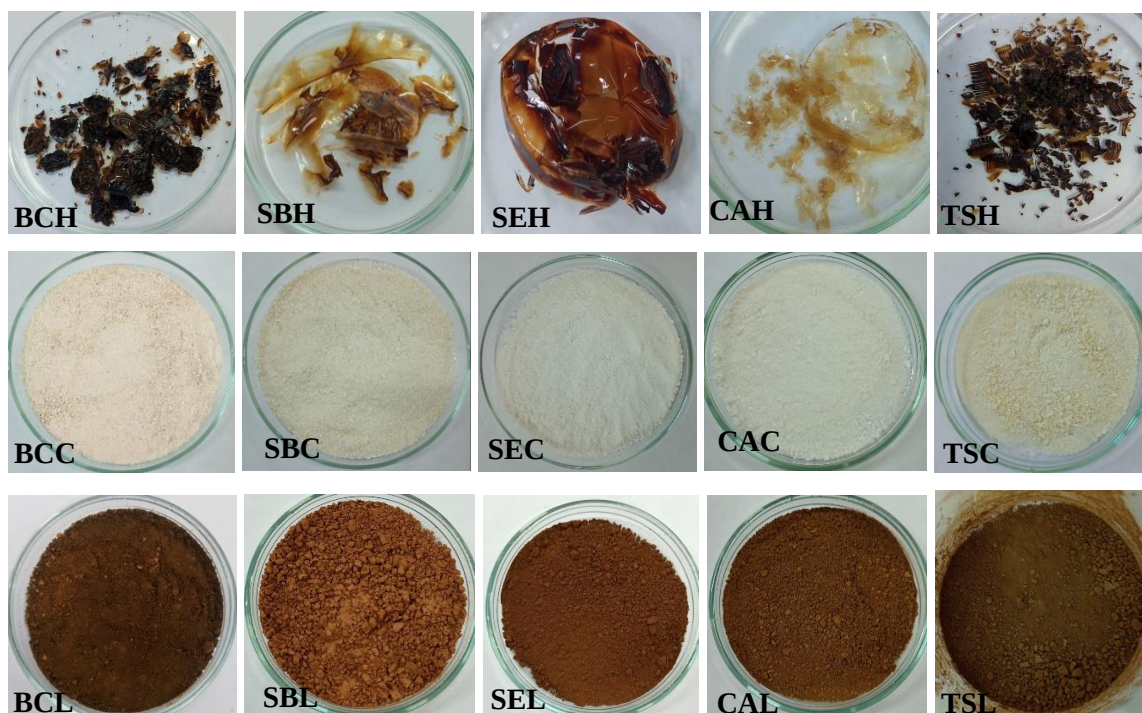
Após a preparação e seleção para a obtenção das biomassas *in natura*, procede-se o processo de isolamento dos componentes principais das biomassas *in natura*. Para facilitar a identificação de todas as amostras estudadas, as biomassas *in natura* e seus respectivos componentes isolados foram identificados conforme as siglas listadas na Tabela 2. As imagens dos componentes isolados são apresentados na Figura 12.

Tabela 2 - Nomenclatura das amostras de biomassa e seus componentes isolados

Biomassa	<i>In natura</i>	Seus componentes separados		
		Hemicelulose	Celulose	Lignina
Bagaço de cana-de-açúcar	BC	BCH	BCC	BCL
Sorgo biomassa	SB	SBH	SBC	SBL
Serragem de eucalipto	SE	SEH	SEC	SEL
Casca de arroz	CA	CAH	CAC	CAL
Talo de soja	TS	TSH	TSC	TSL

Fonte: autoria própria

Figura 12 - Imagens dos componentes isolados das amostras de biomassas estudadas



Fonte: autoria própria

Observando as imagens das amostras obtidas do processo de isolamento de hemicelulose (Figura 12), observa-se que possuem uma estrutura que varia de aspecto plástico (SBH, CAH, e SEH) a um material fino e quebradiço (BCH e TSH), com coloração amarelada (CAH e SBH) e coloração amarronzada (BCH, TSH e SEH). A coloração escura da amostra indica um alto teor de lignina presente na amostra. O processo de isolamento de hemicelulose pelo tratamento alcalino com NaOH obteve um rendimento variando entre 19,04 e 48,93%. Esses valores obtidos são inferiores ao obtido por Yue *et al.* (2022) e Martins *et al.* (2021) que isolaram hemicelulose em meio alcalino recuperando 92,2 e 89,05% da hemicelulose da biomassa.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

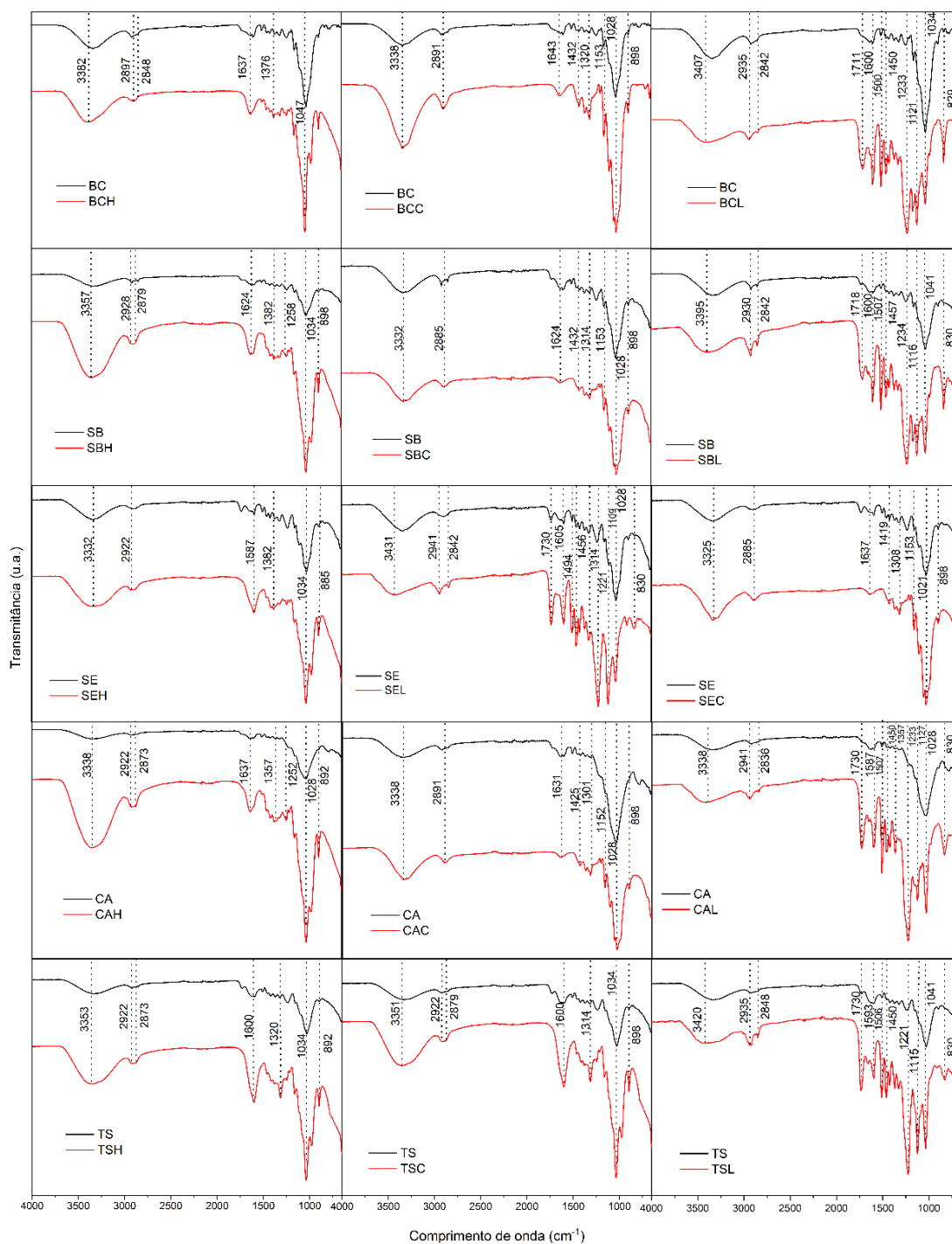
As técnicas de caracterização físico-química foram aplicadas a todas as amostras de biomassa *in natura*, bem como nos seus componentes isolados, cujos resultados são apresentados na sequência.

4.2.1 Análise de FTIR

A análise de FTIR foi realizada com o intuito de identificar a presença ou ausência de grupos funcionais nas amostras de biomassa *in natura* e seus componentes isolados. Os

espectros das amostras são apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Espectros no infravermelho obtidos para as amostras de biomassa e seus componentes isolados



Analisando os espectros obtidos de todas as amostras, é possível identificar duas regiões principais de absorção, sendo a primeira compreendida entre 2800-3700 cm^{-1} e a segunda entre 780-1800 cm^{-1} .

As amostras de biomassas *in natura* apresentaram picos similares entre si nas regiões entre 3325 e 3351 cm^{-1} , entre 2873 e 2941 cm^{-1} , entre 1600 e 1634 cm^{-1} e entre 1021 e 1034 cm^{-1} .

Os picos entre as regiões de 3325 e 3351 cm^{-1} correspondem a fortes vibrações do estiramento de grupos hidroxílicos O-H e os picos entre 2873 e 2941 cm^{-1} correspondem ao estiramento C-H alifático e a vibrações simétricas do grupo metil (CH_3) e metileno (CH_2) (NOGUEIRA *et al.*, 2019; RODRIGUES *et al.*, 2020).

A região entre 1600 e 1634 cm^{-1} apresenta picos atribuídos a vibrações de flexão O-H que ocorrem devido a umidade presente na amostra (PRADO; SPINACÉ, 2019). O pico intenso que ocorre entre 1021 e 1034 cm^{-1} são atribuídos a ligações β -glicosídicas e unidades de glicose (OLIVEIRA *et al.*, 2016).

Comparando os espectros das amostras de biomassas *in natura* com as amostras BCC, CAC, SBC, SEC e TSC, verifica-se um aumento da intensidade dos picos nas regiões entre 3325 e 3351 cm^{-1} e entre 1021 e 1034 cm^{-1} nas amostras em relação as biomassas *in natura*, sendo estas regiões do espectro atribuídas aos carboidratos, indicando o alto teor de celulose nas amostras. Verifica-se também o aumento da intensidade dos espectros nas regiões entre 1419 e 1432 cm^{-1} e entre 1301 e 1320 cm^{-1} , e nas bandas de 1153 cm^{-1} e de 828 cm^{-1} .

As regiões dos espectros entre 1419 e 1432 cm^{-1} e entre 1301 e 1320 cm^{-1} correspondem as vibrações das ligações -CH e CH_2 , atribuídas ao aumento do grau de oxidação das amostras de celulose (ADEL *et al.*, 2011). A banda de 1153 cm^{-1} é atribuída a vibrações assimétrica da ligação C-O-C, enquanto que na banda de 828 cm^{-1} ocorre um pico correspondente aos anéis aromáticos de lignina (ADEL *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2016).

Ao comparar os espectros das amostras de BCH, CAH, SBH, SEH e TSH com suas respectivas biomassas *in natura* observa-se maior intensidade para as amostras de hemicelulose nas regiões entre 3382 e 3338 cm^{-1} , entre 2928 e 2848 cm^{-1} , entre 1600 e 1637 cm^{-1} , entre 1382 e 1252 cm^{-1} , entre 1028 e 1034 cm^{-1} , e entre 898 e 892 cm^{-1} .

A ocorrência de picos na região entre 1600 e 1637 cm^{-1} sugerem a presença de lignina na amostra pois correspondem a vibrações característica de componentes aromáticos C=C, como grupos hidroxilos fenólicos (RODRIGUES *et al.*, 2020; WATKINS *et al.*, 2014). As bandas intensas nas regiões dos espectros entre 1382 e 1252 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento C-H, vibrações O-H ou CO-O que ocorrem em hemiceluloses (BIAN *et al.*, 2012).

Os picos intensos na região entre 1028 e 1034 cm^{-1} podem ser atribuídos a absorbância de xilanas da hemicelulose pois correspondem a ligações glicosídicas (C-O-C) e a vibrações do estiramento C-O e C-C, enquanto que a banda entre 898 e 892 cm^{-1} é atribuída a ligações beta-glicosídicas entre as xiloses da hemicelulose (WEN *et al.*, 2011). Dessa forma verifica-se maior teor de hemicelulose nas amostras BCH, CAH, SBH, SEH e TSH em relação a suas respectivas biomassas *in natura*.

Ao analisar os espectros no infravermelho obtidos para as amostras BCL, CAL, SEL, SBL e TSL, verificou-se o aumento da intensidade de absorção na faixa de comprimento de onda entre 1711 e 1034 cm^{-1} , quando comparados com os espectros de suas respectivas biomassas *in natura*, indicando alto teor de lignina nas amostras.

Os picos que ocorrem na região do espectro entre 1711 e 1730 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento de C=O em cetonas não conjugadas, carbonilas e grupos éster presentes na lignina (RODRIGUES *et al.*, 2020; WATKINS *et al.*, 2014). As regiões entre 1587 e 1600 cm^{-1} e na banda de 830 cm^{-1} são atribuídas a presença de componentes aromáticos fenólicos referentes a lignina.

As regiões entre as bandas de 1500 e 1507 cm^{-1} , e entre 1450 e 1457 são atribuídas a vibrações das ligações C-H e C-C, que correspondem grupos metílicos e de anéis aromáticos da lignina, respectivamente (SALIBA *et al.*, 2001).

As bandas da região com pico acentuado entre 1234 e 1221 cm^{-1} indicam a presença de anéis guaiacíclicos e siringílicos da lignina, enquanto que a região entre 1115 e 1121 cm^{-1} é atribuída a ligação C-O de álcoois secundários (SALIBA *et al.*, 2001; WATKINS *et al.*, 2014). O pico que ocorre entre 1028 e 1041 cm^{-1} é atribuído ao estiramento de ligações carbonila C-O e C-O-C, indicando a presença de carboidratos no material (PINHEIRO *et al.*, 2017).

4.2.2 Análise de FRX

A análise de FRX foi realizada com o intuito de determinar as concentrações dos elementos inorgânicos presentes nas amostras. Os resultados obtidos são descritos na Tabela 3.

Identificou-se os seguintes elementos: alumínio (Al), silício (Si), fósforo (P), cálcio (Ca), titânio (Ti), ferro (Fe), cloro (Cl), potássio (K), enxofre (S) e manganês (Mn). A grande variabilidade dos valores destes elementos entre as amostras deve-se a natureza das biomassas *in natura*. A quantidade de cada elemento pode ser relacionada ao local e condições de cultivo.

Observa-se que o único elemento em comum para todas as amostras foi o Ca. Para BC, os elementos mais representativos foram Si, Ca e Fe enquanto para CA, o elemento presente

em maior quantidade foi o Si, com 11,64%, valor próximo ao teor de cinzas encontrado para esta amostra (13,96%). Para SB e TS, Ca e K foram os elementos mais representativos, enquanto SE apresentou baixos valores de elementos inorgânicos, corroborando para o valor baixo do teor de cinzas encontrado (0,5%).

A amostra BCH apresentou teores elevados de Al, Ca, Fe e Cl em sua composição, enquanto TSH, SBH e SEH apresentaram alto teor de Cl. Estes valores, possivelmente, podem ter sido ocasionados pela adição de HCl ao filtrado do processo de isolamento da hemicelulose para sua neutralização, precipitando sais de cálcio (CaCl_2), ferro (FeCl_3) e alumínio (AlCl_3), que pode também estar relacionado ao teor de cinzas nas amostras (15,14%, 4,75%, 3,38%, 7,28%, e 6,23% para BCH, SBH, SEH, CAH e TSH, respectivamente).

Observa-se que ocorreu a diminuição da concentração total dos elementos inorgânicos das amostras BCC, BCL, SBC, SBL, SEC, SEL, CAC, CAL, TSC e TSL quando comparado a sua respectiva biomassa *in natura*. Isso se deve aos tratamentos químicos realizados para o isolamento dos componentes, nos quais os componentes inorgânicos foram solubilizados e removidos.

Tabela 3 - Resultados obtidos pela análise FRX para as amostras de biomassa e seus componentes isolados

Amostra	Elemento (% m/m)									
	Al	Si	P	Ca	Ti	Fe	Cl	K	S	Mn
BC	0,326	2,855	0,158	1,257	0,139	1,166	n.d.	0,158	n.d.	n.d.
BCH	0,461	0,419	n.d.	1,312	0,116	1,752	1,282	n.d.	n.d.	n.d.
BCC	0,163	1,631	0,144	0,145	0,139	0,445	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BCL	n.d.	n.d.	n.d.	0,108	0,848	0,47	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SB	n.d.	0,201	n.d.	1,972	n.d.	n.d.	0,839	3,344	0,118	n.d.
SBH	n.d.	0,349	n.d.	1,84	n.d.	n.d.	4,128	n.d.	n.d.	n.d.
SBC	n.d.	n.d.	0,062	0,106	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SBL	n.d.	n.d.	n.d.	0,108	n.d.	0,13	0,326	n.d.	0,43	n.d.
SE	n.d.	n.d.	n.d.	0,668	n.d.	n.d.	0,163	0,242	0,092	n.d.
SEH	n.d.	0,312	n.d.	0,964	n.d.	n.d.	5,826	n.d.	n.d.	n.d.
SEC	n.d.	n.d.	0,056	0,094	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SEL	n.d.	n.d.	n.d.	0,167	n.d.	n.d.	n.d.	1,003	n.d.	n.d.
CA	n.d.	11,644	0,206	0,324	n.d.	n.d.	0,417	1,045	n.d.	0,191
CAH	n.d.	2,46	n.d.	0,26	n.d.	n.d.	0,41	n.d.	n.d.	n.d.
CAC	n.d.	n.d.	0,056	0,104	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CAL	n.d.	n.d.	n.d.	0,115	n.d.	n.d.	0,505	n.d.	0,19	n.d.
TS	n.d.	n.d.	n.d.	2,759	n.d.	0,198	0,109	1,29	0,094	n.d.
TSH	n.d.	0,15	n.d.	2,473	n.d.	0,236	0,982	n.d.	n.d.	n.d.
TSC	n.d.	0,176	n.d.	0,28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TSL	n.d.	n.d.	0,095	0,122	n.d.	0,151	0,484	n.d.	0,387	n.d.

n.d. - não detectável

Fonte: autoria própria

4.2.3 Difração de raios x

Os difratogramas de raios x das amostras são apresentados na Figura 14.

Para as amostras de biomassa *in natura* e as amostras BCC, SBC, SEC, CAC e TSC foi observada a ocorrência de 2 picos intensos na região de $2\theta = 16^\circ$ e 22° . Verifica-se que o pico em $2\theta = 16^\circ$ foi bem menos intenso para CA e SE quando comparado as outras amostras de biomassa *in natura*. Essa variação ocorre devido à natureza diferente das biomassas. Ocorre também um terceiro pico, porém de menor intensidade, na região de $34,5^\circ$.

As regiões de $2\theta = 16^\circ$, 22° e $34,5^\circ$ correspondem as posições (110), (200) e (404) no plano cristalográfico, respectivamente, sendo atribuídos estrutura cristalina da celulose tipo I. (FERREIRA *et al.*, 2018).

Observa-se que os picos das regiões $2\theta = 16^\circ$, $22,5^\circ$ e $34,5^\circ$ para BCC, SBC, SEC, CAC e TSC são muito mais intensos quando comparados aos difratogramas de suas respectivas biomassas *in natura*. Isto ocorreu pois o tratamento químico realizado para o isolamento da celulose solubiliza a fração amorfa da biomassa (hemicelulose e lignina), levando ao rearranjo e empacotamento das cadeias de celulose, ocasionando o aumento de cristalinidade das amostras (LEÃO *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2016; PRADO; SPINACÉ, 2019).

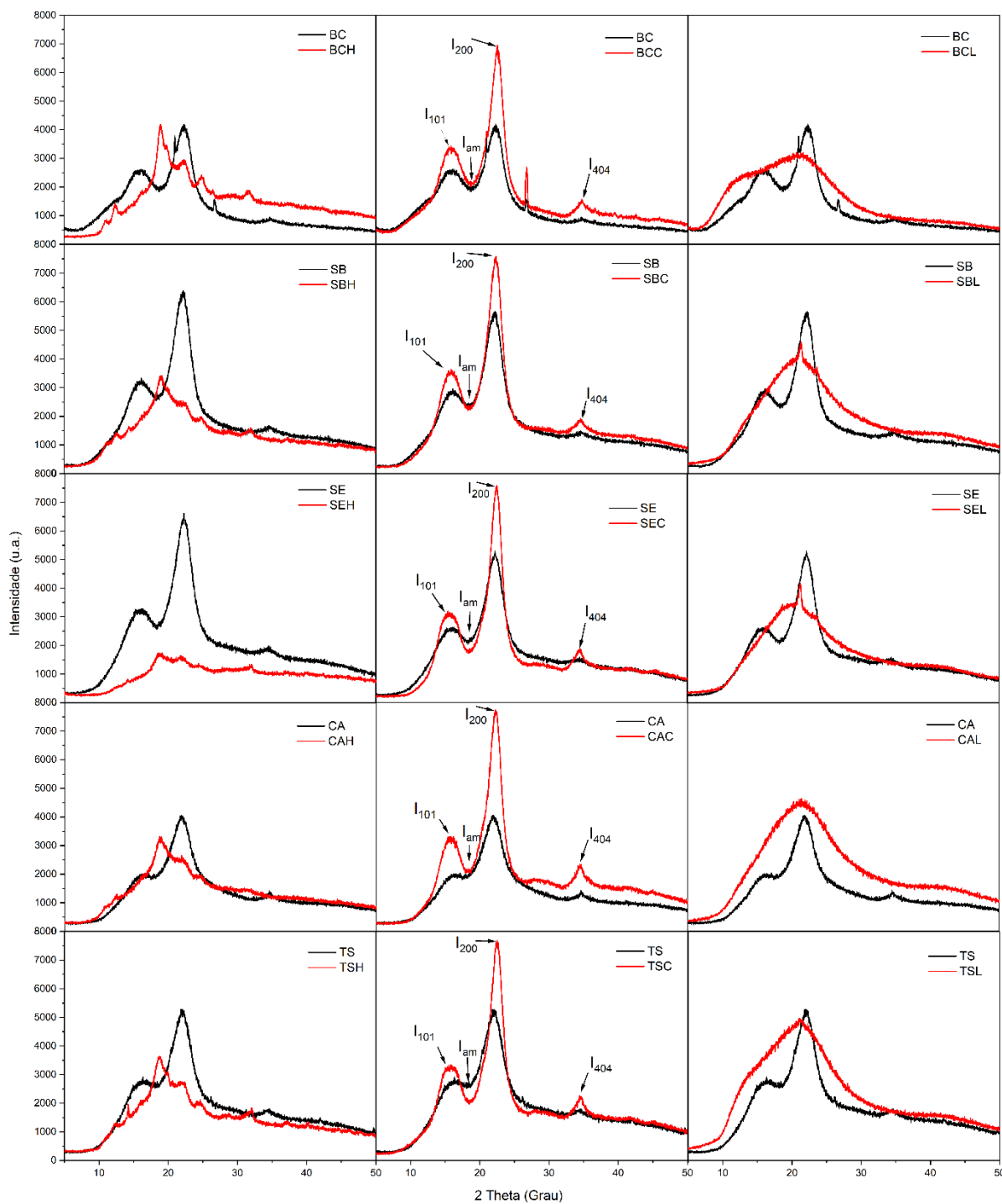
Os índices de cristalinidade (I_{cr}) calculados pela equação (2) para as amostras de biomassa *in natura* e suas respectivas celulosas isoladas estão descritos na Tabela 4.

Observa-se que o valor de I_{cr} foi superior para BCC, SBC, SEC, CAC e TSC em relação a suas respectivas biomassas *in natura*, demonstrando que o processo de isolamento da celulose foi eficiente, removendo a fração amorfa da biomassa.

As amostras BCH, SBH, SEH, CAH e TSH apresentaram característica de um material de estrutura amorfa, com a maior intensidade do difratograma na região de $2\theta=19^\circ$, característico de regiões cristalinas de xilana semicristalina (URTIGA *et al.*, 2020).

As amostras BCL, SBL, SEL, CAL e TSL apresentaram uma ampla área abaixo da curva dos difratogramas, indicando a característica predominante amorfa da amostra. O amplo halo amorfo das amostras foi mais intenso na região de $2\theta=21^\circ$, confirmando a característica amorfa das amostras, sendo que a variação da intensidade entre as amostras deve-se a diferença entre a natureza das biomassas e a estrutura da lignina (GOMIDE *et al.*, 2020).

Figura 14 - Difratoigramas de raios X das amostras para as amostras de biomassa e seus componentes isolados



Fonte: autoria própria

Tabela 4 - Índice de cristalinidade das amostras de biomassa e suas respectivas celuloses

Material	I _{am}	I ₂₀₀	%I _{cr}
BC	1953	4147	52,9057
BCC	2090	6885	69,6442
SB	2678	6282	57,3703
SBC	2548	8467	69,9067
SE	2661	6423	58,5708
SEC	2248	9348	75,9521
CA	1913	3952	51,5941
CAC	2129	7681	72,2823
TS	2574	5215	50,6424
TSC	2050	7602	73,0334

Fonte: autoria própria

4.2.4 Microscopia eletrônica por varredura (MEV)

As análises por MEV tiveram como intuito determinar as características morfológicas superficiais das amostras, avaliando o efeito dos tratamentos químicos no processo de isolamento dos componentes. As micrografias obtidas pelo MEV são apresentadas na Figura 15.

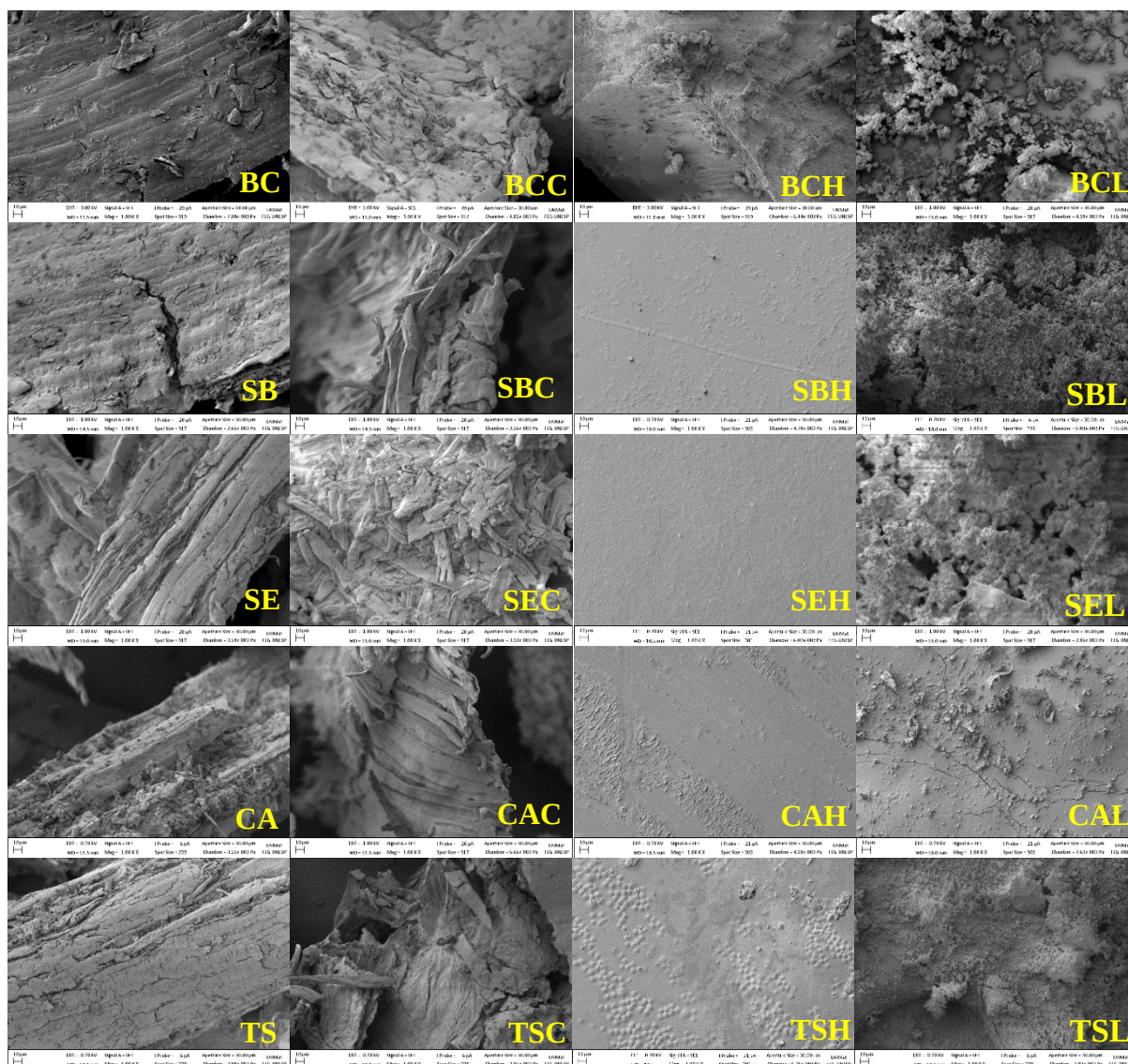
De forma geral, observa-se uma diferença na morfologia superficial entre as amostras *in natura* devido à natureza de cada biomassa. A superfície das amostras BC, SB e SE apresentaram uma estrutura regular, com baixa rugosidade, enquanto que nas micrografias de TS e CA, observa-se uma estrutura externa relativamente irregular. É possível identificar a presença de partículas na superfície das biomassas *in natura*, indicando possivelmente a presença de impurezas, além de partículas globulares de cera, extrativos e pectina (LEÃO *et al.*, 2017).

Observa-se que as amostras BCC, SBC, SEC, CAC e TSC apresentaram uma superfície com alta rugosidade, pois as fibras internas das biomassas foram rompidas e expostas devido aos tratamentos químicos para o isolamento da celulose. Durante o tratamento químico, ocorre a ruptura da estrutura lignocelulósica, com a solubilização da hemicelulose e lignina presentes na biomassa *in natura*, responsáveis por revestir as fibras da celulose e preencher os espaços vazios da matriz lignocelulósica, respectivamente, expondo as fibras da celulose.

A amostra BCH apresentou uma superfície irregular e rugosa, com partículas agregadas em sua superfície enquanto as demais amostras isoladas de hemicelulose (SBH, SEH, CAH e TSH) mais regular. Essa diferença se deve a estrutura de biofilme obtido, que variou de uma película fina e plástica a uma estrutura rugosa e quebradiça entre as amostras. As amostras

isoladas de lignina (BCL, SBL, SEL, CAL e TSL) apresentaram partículas de tamanho variados e aglutinados, com uma superfície com alta irregularidade.

Figura 15 - Imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura para as amostras de biomassa e seus componentes isolados



Fonte: autoria própria

4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA PELA VIA ÚMIDA (NREL)

Os ensaios de caracterização química pela via úmida (NREL) para as biomassas *in natura* é necessária para caracterizar as amostras, sendo que esses resultados serão aplicados para construir o modelo TGA-PLS.

No caso dos componentes isolados, a caracterização foi necessária para determinar a

pureza de cada componente.

As amostras foram caracterizadas quimicamente, seguindo a metodologia descrita pelo NREL, para a determinação do teor dos componentes pelo método convencional por via úmida. Os resultados para as biomassas *in natura* obtidos estão descritos na Tabela 5 e para os componentes isolados estão descritos na Tabela 6. Esses ensaios foram executados em duplicata.

Tabela 5 - Composição química pelo NREL da biomassa *in natura* - extrativos (E), hemicelulose (H), celulose (C) e lignina (L) e cinzas (Cz) - total e desvio padrão (dP)

Amostras	Teor (% m/m) - Valores médios					Soma	
	E	H	C	L	Cz	Total	± dP
BC	2,95	27,02	46,17	23,71	6,29	106,14	0,41
SB	6,43	29,41	43,31	24,8	3,83	107,78	0,34
SE	5,64	15,23	51,49	29,86	0,5	102,72	0,45
CA	1,56	20,23	38,62	25,61	13,96	99,8	0,58
TS	2,1	22,48	38,49	31,45	2,87	97,39	0,48

Fonte: autoria própria

Pela análise dos dados, verifica-se que os teores dos componentes de BC estão próximos aos valores reportados na literatura, apresentando maior variabilidade para o teor de celulose que foi superior aos valores citados (33,2 e 38,59%) (FERREIRA *et al.*, 2023; SGANZERLA *et al.*, 2022). Para SB, os valores de hemicelulose e lignina apresentaram pouca diferença com os valores citados na literatura, enquanto que o valor de celulose foi superior aos valores reportados (29,14 e 30,72%) (BATISTA *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2019).

Para CA, a maior variabilidade foi para o teor de cinzas que se mostrou inferior aos valores citados na literatura (17,27 e 19,11%) (CORRALES CENTENO *et al.*, 2023; MONTIPÓ *et al.*, 2019).

As biomassas SE e TS apresentaram uma variabilidade significativa entre os valores dos principais componentes e os valores reportados na literatura (AGNIHOTRI; MONDAL, 2023; CARVALHEIRO *et al.*, 2022; SHARMA *et al.*, 2023; ZHANG; LI; ZHU, 2017). Observou-se também que os valores dos extrativos das biomassas foram inferiores aos valores citados na literatura. Essa diferença de valores deve-se as diferenças de localidade, época da colheita e condições do cultivo e solo.

As amostras BCH, SBH, SEH, CAH e TSH apresentaram teores de 53,99%, 67,66%, 64,83%, 68,24% e 66,08% de hemicelulose em sua composição, respectivamente. Encontrou-se um alto teor de lignina nestas amostras, variando entre 11,75 e 21,85%, que se deve a forte ligação covalente éster existente entre a lignina e a hemicelulose, dificultando a separação.

Tabela 6 - Composição química dos componentes isolados - extrativos (E), hemicelulose (H), celulose (C) e lignina (L) e cinzas (Cz) - total e desvio padrão (dP)

Amostras	Teor (% m/m) - Valores médios				Soma		Y(%)
	H	C	L	Cz	Total	± dP	
BCH	53,99	3,99	21,85	15,14	94,97	0,37	26,28
BCC	3,79	82,41	9,35	3,19	98,74	0,42	78,00
BCL	8,16	0,76	90,11	0,44	99,47	0,58	58,80
SBH	67,66	8,04	11,75	3,38	90,83	0,86	19,04
SBC	11,38	83,72	4,45	0,69	100,24	0,49	60,49
SBL	10,25	1,57	86,36	0,02	98,20	0,32	24,80
SEH	64,83	8,37	13,94	7,28	94,42	0,52	35,46
SEC	1,15	97,06	2,66	0,59	101,46	0,64	72,63
SEL	10,08	0,38	92,19	0,00	102,65	0,39	61,28
CAH	68,24	5,63	12,14	4,75	90,76	0,68	20,23
CAC	2,64	94,23	2,33	0,39	99,59	0,41	68,36
CAL	12,06	0,23	89,94	0,00	102,23	0,58	30,85
TSH	66,08	7,18	13,61	6,23	93,10	0,73	48,93
TSC	8,21	84,66	9,48	1,37	103,72	0,54	75,86
TSL	13,37	0,13	87,19	0,14	100,83	0,55	17,96

Fonte: autoria própria

Observa-se uma quantidade significativa de cinzas nas amostras BCH, SEH e TSH (15,14%, 7,28% e 6,23%), possivelmente se devendo a sais formados durante a neutralização do filtrado coletado após o tratamento alcalino, ao qual é adicionado solução de HCL para a neutralização. Verifica-se dessa forma a necessidade de um maior número de lavagens do precipitado com etanol 70% para a diminuição das impurezas associadas ao material.

Com a recuperação de até 78% da celulose, o processo de polpação acetosolv seguido pelo processo de branqueamento em meio alcalino se mostrou efetivo para o isolamento da celulose, visto que as amostras obtidas do processo apresentaram um alto teor de celulose (82,41%, 83,72%, 97,06%, 94,23% e 84,66% para BCC, SBC, SEC, CAC e TSC, respectivamente). As amostras de celulose apresentaram coloração esbranquiçada, sendo seu clareamento ocasionado pela ação do peróxido de hidrogênio que remove os compostos cromóforos da lignina responsável pela coloração escura da biomassa.

O processo de polpação acetosolv também se mostrou eficiente no isolamento da lignina, visto que as amostras BCL, SBL, SEL, CAL e TSL apresentaram 90,11%, 86,36%, 92,19%, 89,94% e 87,19% de lignina. As amostras se apresentaram como um material particulado fino e aglomerado, com características de substância hidrofílica e coloração marrom.

4.4 ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DAS BIOMASSAS

Na caracterização térmica, foi aplicada a técnica de análise termogravimétrica (TGA), para todas as amostras de biomassa *in natura*, seus componentes isolados, padrões comerciais e biomassas sintéticas.

4.4.1 Biomassas utilizadas na pesquisa e seus componentes isolados

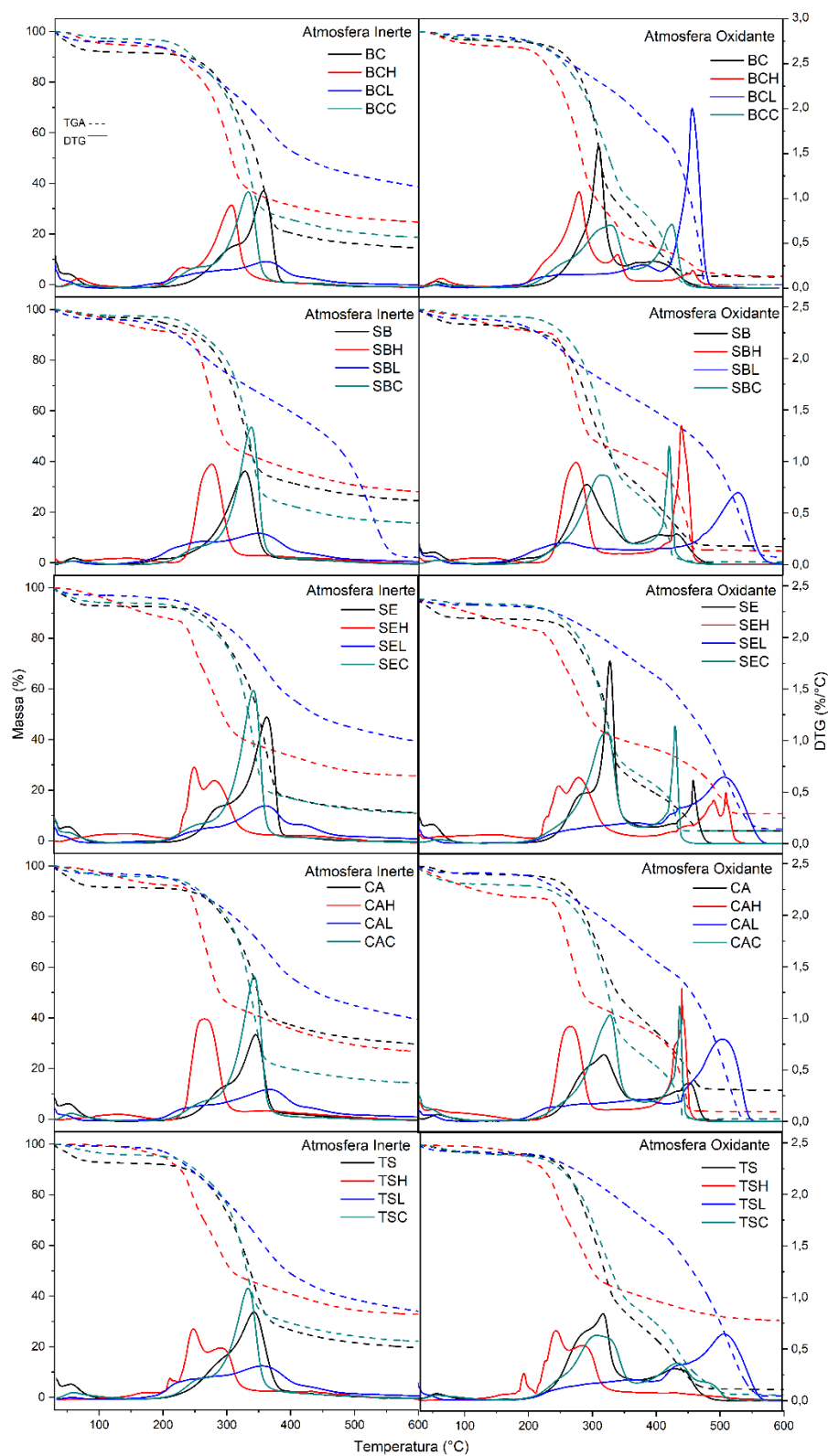
As curvas TG/DTG das amostras de biomassa *in natura* e de seus componentes isolados em ambiente inerte e oxidante estão apresentadas na Figura 16. Os dados obtidos das curvas, com os eventos de decomposição com suas respectivas faixas de temperatura e porcentagem de perda de massa estão descritos na Tabela 7.

Observa-se que de modo geral em atmosfera inerte, o evento principal de decomposição, com maior taxa de decomposição e maior perda de massa, ocorre entre 200 e 400 °C, enquanto em atmosfera oxidante ocorre dois eventos principais, sendo o primeiro ocorrendo entre 200 e 350 °C e o segundo entre 350 e 600 °C.

Em atmosfera inerte, identificam-se 4 eventos de decomposição para as amostras de biomassas *in natura*. O primeiro evento que ocorre até a temperatura por volta de 120 °C, é atribuído a perda de umidade da amostra. O segundo evento de decomposição é quando ocorre o início de decomposição do material, havendo a decomposição de compostos de baixa massa molar, como os extrativos, e da hemicelulose, que possui baixa estabilidade térmica devido à seu baixo grau de polimerização (DOREZ *et al.*, 2014).

Durante a decomposição da hemicelulose ocorre a quebra de ligações glicosídicas e radicais de cadeia lateral, além de reações de desidratação, despolimerização, aromatização e condensação (FAN *et al.*, 2017). A temperatura de início de decomposição (T_i) ocorre por volta de 176, 174, 136, 184 e 165 °C para BC, CA, SB, SE e TS, respectivamente. O segundo evento apresenta-se como um ombro em relação ao pico principal de decomposição, a exceção de SB, que se apresenta como um evento de menor intensidade na faixa entre 136 e 270 °C.

Figura 16 - Curvas TG/DTG obtidas para todas as biomassas e seus componentes isolados em atmosferas oxidante (ar sintético) e inerte (nitrogênio)



Fonte: autoria própria

Tabela 7 - Dados obtidos das curvas TG/DTG das amostras de biomassas e seus componentes isolados

(Continua)

Amostra	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo em 1200 °C (%)	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo em 800 °C (%)
Atmosfera Inerte						Atmosfera Oxidante				
BC	176	1º	30-112	7,86	8,35	176	1º	30-110	3,12	2,64
		2º	176-325	27,38			2º	176-295	21,39	
		3º	325-388	41,59			3º	295-344	40,58	
		4º	388-1200	12,39			4º	344-800	26,48	
BCH	162	1º	30-140	5,07	12,99	171	1º	30-144	5,34	2,98
		2º	162-242	8,64			2º	171-238	9,49	
		3º	242-357	48,58			3º	238-322	51,83	
		4º	357-1200	19,94			4º	322-367	10,97	
		-	-	-			5º	367-800	13,70	
BCC	157	1º	30-134	2,66	12,91	167	1º	30-140	2,93	0,00
		2º	157-270	12,27			2º	167-267	12,57	
		3º	270-396	53,70			3º	267-368	49,30	
		4º	396-1200	12,91			4º	368-800	30,54	
BCL	121	1º	30-108	3,94	31,05	138	1º	30-84	1,18	0,00
		2º	121-195	1,93			2º	138-317	18,45	
		3º	195-223	2,67			3º	317-404	18,36	
		4º	223-306	14,59			4º	404-800	60,00	
		5º	306-413	24,91			-	-	-	
		6º	413-484	6,70			-	-	-	
		7º	484-1200	12,45			-	-	-	

Tabela 7 - Dados obtidos das curvas TG/DTG das amostras de biomassas e seus componentes isolados

(Continuação)

Amostra	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo em 1200 °C (%)	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo em 800 °C (%)
Atmosfera Inerte						Atmosfera Oxidante				
CA	136	1°	30-119	8,36	24,07	176	1°	30-121	2,95	10,57
		2°	174-307	15,57			2°	176-300	20,24	
		3°	307-386	36,84			3°	300-371	31,12	
		4°	386-1200	13,74			4°	371-800	27,81	
CAH	89	1°	30-89	1,79	21,84	88	1°	30-88	6,58	2,91
		2°	89-206	5,63			2°	88-189	5,45	
		3°	206-325	49,24			3°	189-317	43,33	
		4°	325-1200	21,26			4°	317-436	22,92	
		-	-	-			5°	436-800	17,39	
CAC	179	1°	30-132	3,82	1,86		1°	30-116	6,98	0,00
		2°	179-282	10,05			2°	164-270	8,25	
		3°	282-390	61,19			3°	270-383	58,66	
		4°	390-1200	21,28			4°	383-800	24,46	
CAL	123	1°	30-95	2,91	33,31		1°	30-97	2,73	0,00
		2°	123-181	0,70			2°	160-302	14,41	
		3°	181-271	8,77			3°	302-418	23,16	
		4°	271-420	34,10			4°	418-800	59,24	
		5°	420-491	7,32			-	-	-	
		6°	491-1200	11,88			-	-	-	

Tabela 7 - Dados obtidos das curvas TG/DTG das amostras de biomassas e seus componentes isolados

(Continuação)

Amostra	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo em 1200 °C (%)	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo em 800 °C (%)
Atmosfera Inerte						Atmosfera Oxidante				
SB	136	1°	30-109	2,82	13,71	136	1°	30-114	5,96	5,71
		2°	136-270	11,51			2°	136-207	2,32	
		3°	270-375	48,39			3°	207-253	5,95	
		4°	375-1200	17,60			4°	253-361	54,29	
		-	-	-			5°	361-421	15,26	
		-	-	-			6°	421-800	11,67	
SBH	80	1°	30-80	2,50	23,24	84	1°	30-84	2,39	4,39
		2°	80-203	6,65			2°	84-206	5,97	
		3°	203-330	48,08			3°	206-321	45,05	
		4°	330-1200	19,58			4°	321-800	41,37	
SBC	166	1°	30-129	2,28	11,27	161	1°	30-121	2,38	0,05
		2°	166-269	8,49			2°	161-259	7,19	
		3°	269-395	61,92			3°	259-373	59,18	
		4°	395-1200	10,28			4°	373-800	25,27	
SBL	119	1°	30-97	1,44	33,31	115	1°	30-95	3,69	1,86
		2°	119-224	7,01			2°	115-301	21,29	
		3°	224-283	12,65			3°	301-419	17,50	
		4°	283-410	31,39			4°	419-800	54,44	
		5°	410-479	6,71			-	-	-	
		6°	479-1200	10,93			-	-	-	

Tabela 7 - Dados obtidos das curvas TG/DTG das amostras de biomassas e seus componentes isolados

(Continuação)

Amostra	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo em 1200 °C (%)	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo em 800 °C (%)
Atmosfera Inerte						Atmosfera Oxidante				
SE	184	1°	30-110	7,10	7,23	190	1°	30-105	8,23	0,00
		2°	184-301	14,75			2°	190-298	20,11	
		3°	301-392	58,88			3°	298-388	51,77	
		4°	392-1200	10,16			4°	388-800	19,80	
SEH	80	1°	30-80	1,68	23,24	80	1°	30-80	3,62	6,95
		2°	80-205	9,98			2°	80-201	9,27	
		3°	205-264	19,73			3°	201-260	16,56	
		4°	264-368	30,84			4°	260-378	33,41	
		5°	368-1200	18,46			5°	378-460	9,62	
		-	-	-			6°	460-504	13,00	
		-	-	-			7°	504-800	7,13	
SEC	171	1°	30-112	5,79	6,72	162	1°	30-113	1,96	0,00
		2°	171-270	8,49			2°	162-262	7,64	
		3°	270-390	66,4			3°	262-376	62,26	
		4°	390-1200	10,49			4°	376-800	22,60	
SEL	126	1°	30-90	2,88	33,15	144	1°	30-87	2,48	0,82
		2°	126-193	1,04			2°	144-398	29,48	
		3°	193-290	9,11			3°	398-458	17,39	
		4°	290-402	29,97			4°	458-800	48,39	
		5°	402-487	10,78			-	-	-	
		6°	487-1200	11,74			-	-	-	

Tabela 7 - Dados obtidos das curvas TG/DTG das amostras de biomassas e seus componentes isolados

(Conclusão)

Amostra	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo em 1200 °C (%)	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo em 800 °C (%)
Atmosfera Inerte						Atmosfera Oxidante				
TS	165	1°	30-125	7,29	12,8	171	1°	30-117	3,03	3,96
		2°	165-298	17,64			2°	171-300	29,93	
		3°	298-391	46,55			3°	300-372	33,65	
		4°	391-1200	14,21			4°	372-800	23,96	
TSH	144	1°	30-144	1,31	27,38	145	1°	30-145	1,39	25,75
		2°	144-190	2,89			2°	145-181	2,06	
		3°	190-219	4,01			3°	181-213	4,41	
		4°	219-266	22,44			4°	213-231	3,84	
		5°	266-350	24,56			5°	231-265	20,24	
		6°	350-1200	17,39			6°	265-352	25,59	
TSC	167	-	-	-	2,22	165	7°	352-800	16,73	0,00
		1°	30-153	4,01			1°	30-154	3,51	
		2°	167-267	8,62			2°	165-263	8,52	
		3°	267-377	52,31			3°	263-372	48,85	
		4°	377-1200	27,40			4°	372-470	25,44	
TSL	122	-	-	-	25,21	144	5°	470-800	7,44	
		1°	30-97	0,75			1°	30-91	2,33	
		2°	122-246	9,42			2°	124-301	19,95	
		3°	246-299	11,59			3°	301-408	21,94	
		4°	299-411	29,47			4°	408-800	55,63	
		5°	411-484	7,50			-	-	-	
		6°	484-1200	13,42			-	-	-	

Fonte: autoria própria

O terceiro evento em atmosfera inerte representa o principal evento de decomposição para as amostras de biomassa *in natura*, levando a perda de 41,59%, 36,84%, 57,26%, 58,88% e 46,66% de massa para BC, CA, SB, SE e TS, respectivamente. Neste evento, que inicia-se por volta de 300 °C (com exceção de SB) ocorre principalmente a decomposição da celulose, que possui uma estrutura regular e boa estabilidade térmica, gerando uma grande quantidade de material volátil em um período curto de tempo, levando a ocorrência do pico intenso de decomposição (FAN *et al.*, 2017).

Durante a decomposição da celulose, ocorre reações de despolimerização, desidratação ou decomposição de unidades glicosil (OLIVEIRA *et al.*, 2016). O quarto evento é atribuído a decomposição da lignina, porém, devido à complexidade de sua estrutura, sua decomposição é iniciada junto ao segundo evento e continua se decompondo lentamente até o final da reação.

A lignina é um polímero aromático com uma estrutura diferente dos dois outros componentes, contendo radicais de cadeia lateral de hidroxil e metoxil, que possuem baixa energia de ligação, que rompem facilmente em temperaturas baixas (cerca de 200 °C). Durante a decomposição da lignina, ocorre principalmente clivagens de cadeias laterais e ligações éteres em uma ampla faixa de temperatura além de ocorrer também reações de ciclização e coqueificação fundidas que levam a uma maior quantidade de resíduos sólidos (FAN *et al.*, 2017).

Ao final da reação em atmosfera inerte, verifica-se que a quantidade de cinzas, composta principalmente por material inorgânico e carbonoso, foi superior para CA em relação às outras amostras de biomassa *in natura* (24,07%), estando de acordo com os resultados de composição química e FRX encontrados.

Em atmosfera oxidante é também identificado quatro eventos de perda de massa para as amostras *in natura*, exceção para SB que apresentou 5 eventos de decomposição. Verifica-se que o terceiro evento de decomposição em atmosfera oxidante também foi o mais intenso, com perda de massa de 40,50%, 36,87%, 57,26%, 58,88% e 46,66% para BC, CA, SB, SE e TS, respectivamente, levando à formação de um pico intenso de decomposição. O quarto evento de decomposição para as amostras em atmosfera oxidante foi mais intenso em relação ao quarto evento de decomposição em atmosfera inerte levando à formação de um segundo pico de decomposição, porém menos intenso. Observa-se que para SB, ocorreu dois picos na mesma faixa de temperatura. Dessa forma, a quantidade de cinzas para as amostras em atmosfera oxidante foi bem inferior aos valores encontrados em atmosfera inerte. Isso ocorre pois o aumento da concentração de oxigênio no ambiente reacional leva a uma oxidação do material carbonoso resultante da decomposição dos carboidratos, a partir de temperatura de 350 °C,

ocasionando o aumento significativo de perda de massa (LOPES; PEREIRA; TANNOUS, 2018). Segundo Cao *et al.* (2019), a diferença entre as quantidades de resíduo sólido em ambos ambientes reacionais é igual ao teor de carbono fixo na celulose.

Ressalta-se que a variabilidade da temperatura de decomposição e perda de massa de cada evento, assim como a temperatura da taxa máxima de decomposição (pico) para cada amostra de biomassa *in natura* deve a diferença de estrutura e composição de cada biomassa.

Analisando os dados obtidos das curvas termogravimétricas das amostras obtidas no processo de isolamento da hemicelulose (BCH, CAH, SBH, SEH e TSH) em atmosfera inerte, verifica-se que BCH, CAH e SBH apresentaram 4 eventos principais de decomposição, enquanto SEH apresentou 5 eventos e TSH apresentou 6 eventos. Observa-se pelas curvas TG/DTG que para estas amostras houve o deslocamento do pico principal de decomposição para a faixa de temperatura de decomposição da hemicelulose, quando comparada a curva de decomposição da sua respectiva biomassa *in natura*. Observa-se que houve maior perda de massa das amostras para esta faixa de temperatura, entre 200 e 300 °C, indicando alto teor de hemicelulose na amostra.

Observa-se que CAH e SBH apresentaram um pico de decomposição principal, em ambiente inerte, enquanto CBH e SEH apresentaram dois picos e TSH apresentou 3 picos. Observa-se que a partir de 350 °C ocorre uma significativa perda de massa de material para estas amostras (entre 17 e 20%), indicando a presença de lignina na amostra. Além disso, estas amostras apresentaram alto teor de cinzas, indicando grande quantidade de impureza nas amostras, possivelmente sais formados durante a reação de neutralização do filtrado durante o processo de isolamento da hemicelulose.

Em atmosfera oxidante, CAH e SBH apresentaram dois eventos principais de decomposição, com dois picos distintos, sendo o primeiro pico ocorrendo entre 200 e 320 °C, atribuído a faixa de decomposição da hemicelulose e o segundo entre 320 e 450 °C, atribuído a reação de oxidação do material carbonoso e da decomposição da lignina. BCH apresentou 3 picos, com o primeiro mais intenso correspondendo a perda de 51,83% de massa do material, sendo atribuído a decomposição da hemicelulose. O segundo e terceiro picos de BCH ocorrem na faixa de decomposição da celulose e lignina respectivamente. SEH apresentou quatro picos de decomposição, com os dois primeiros ocorrendo na faixa de decomposição da hemicelulose, com a perda de 49,97% do material, e o terceiro e quarto são atribuídos a decomposição da lignina presente na amostra. Para TSH a reação de decomposição ocorreu principalmente na faixa de decomposição da hemicelulose, não apresentando o segundo pico de decomposição na faixa de decomposição da lignina em atmosfera oxidante, porém a amostra obteve alto teor de

cinzas ao final da reação, indicando alto teor de material inorgânico na amostra, ao contrário de BCH, CAH, SBH e SEH, que apresentaram teor de cinzas bem inferior quando comparado com o valor obtido após a reação de decomposição em ambiente inerte.

As amostras BCC, CAC, SBC, SEC e TSC apresentaram 4 eventos de decomposição, com pico intenso na faixa de temperatura de decomposição da celulose (terceiro evento), com a perda de 53,70%, 61,19%, 61,92%, 66,40% e 52,31%, indicando alto teor de celulose nas amostras. O pico de decomposição de BCC apresentou intensidade similar a sua biomassa *in natura*, porém a taxa máxima de decomposição foi antecipada. SEC e TSC apresentaram um pico mais intenso de decomposição em relação a suas biomassas *in natura* e tiveram a taxa máxima de decomposição antecipada. CAC e SBC apresentaram a temperatura da taxa máxima de decomposição próxima a de sua respectiva biomassa *in natura*, porém, com intensidade superior.

Em atmosfera oxidante, as amostras BCC, CAC, SBC, SEC e TSC também apresentaram 4 eventos de decomposição, com dois picos principais. Com primeiro na faixa de decomposição da celulose, onde ocorre a maior perda de massa, e o segundo na faixa de decomposição da lignina. Verifica-se que para estas amostras em atmosfera oxidante, houve a decomposição total das amostras, restando uma quantidade praticamente nula de cinzas.

As amostras obtidas do processo de isolamento da lignina (BCL, CAL, SBL, SEL e TSL) apresentaram uma ampla faixa de decomposição em ambiente inerte, com a decomposição iniciando-se na temperatura de cerca de 120 °C e se decompõe em uma ampla faixa da temperatura até o final da reação, sendo que a maior taxa de perda de massa ocorre entre 300 e 450 °C, atribuída a decomposição da lignina. Nota-se a ausência de um pico intenso de decomposição para estas amostras, como ocorre para os outros componentes em ambiente inerte. Após a reação de decomposição, as amostras apresentaram alto teor de cinzas, sendo atribuído à formação de estruturas aromáticas altamente condensadas que geram material carbonoso (WATKINS *et al.*, 2014).

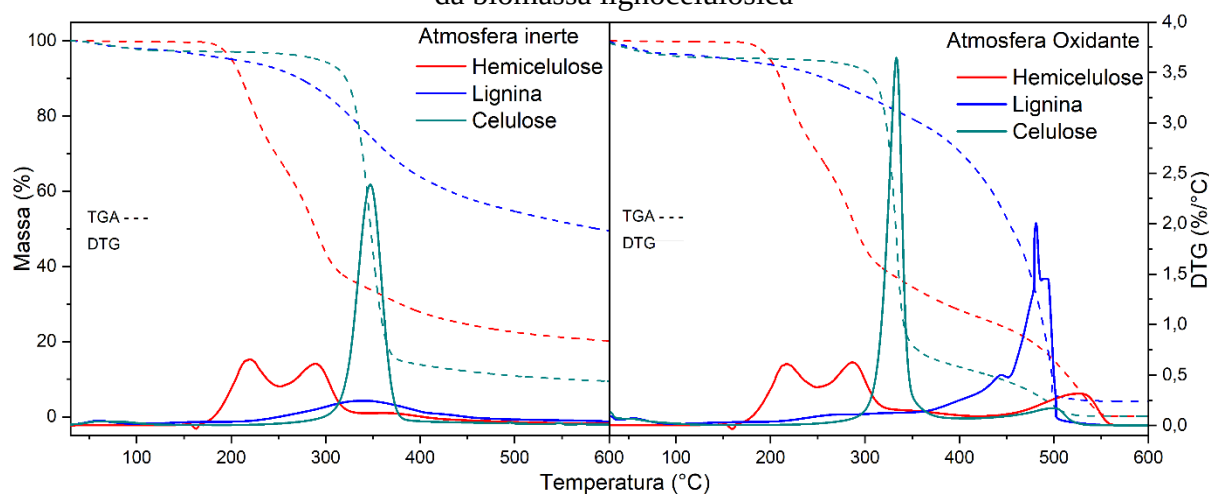
Em atmosfera oxidante BCL, CAL, SBL, SEL e TSL apresentaram também uma ampla faixa de decomposição, porém a maior taxa de decomposição ocorre entre 400 e 500 °C, atribuída a decomposição da lignina, ocorrendo um pico intenso de decomposição. Nessa faixa de temperatura ocorre a perda de 48 a 60% de massa da amostra, levando a uma quantidade mínima de resíduo ao final da reação.

A variação entre a faixa de temperatura de decomposição e a intensidade de perda de massa para cada evento entre as amostras de cada componente isolado é devida a diferença da natureza da amostra (biomassa de origem), possuindo estruturas diferentes.

4.4.2 Amostras padrão (comercial) dos componentes da biomassa lignocelulósica

Na Figura 17 é apresentado as curvas TG/DTG dos padrões de celulose, hemicelulose e lignina adquiridos comercialmente. Ressalta-se que o padrão de hemicelulose usado é constituído de xilana, que é o componente mais representativo da hemicelulose. Os dados destas curvas estão descritos na Tabela 8.

Figura 17 - Curvas TG/DTG obtidas para as amostras padrão (comercial) dos componentes da biomassa lignocelulósica



Fonte: autoria própria

Observa-se que em ambiente inerte o padrão de hemicelulose (xilana) apresenta 4 eventos principais de decomposição, sendo o primeiro a perda de umidade do material. O segundo e terceiro evento correspondem a dois picos de decomposição que ocorrem entre 168 e 338 °C, levando a perda de 62,72% de massa nessa faixa de temperatura. O ácido acético e o furfural são os principais produtos gerados durante a decomposição da xilana (DOREZ *et al.*, 2014). O quarto evento de decomposição inicia-se por volta de 338°C e se estender até o final da reação, podendo ser atribuído a decomposição do material carbonoso gerado pela degradação dos carboidratos da xilana. Verifica-se que ao final da reação, é gerado um resíduo de 13,77%. A ocorrência de uma repolimerização aleatória dos radicais produzidos durante a etapa principal de degradação leva a uma ocorrência de um alto teor de carvão em alta temperatura (DOREZ *et al.*, 2014).

Em atmosfera oxidante também são observados 4 eventos e 3 picos de decomposição. Os dois primeiros picos de decomposição ocorrem entre 164 e 425 °C, levando a perda de 73,71%. O terceiro pico corresponde ao quarto evento de decomposição, ocorre entre 425 e 800 °C, ocorrendo a oxidação do material carbonoso, levando a um resíduo praticamente nulo.

Tabela 8 - Dados obtidos das curvas TG/DTG de componentes de biomassa lignocelulósica (padrão comercial)

Amostra	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo em 1200 °C (%)	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo em 600 °C (%)
Atmosfera Inerte						Atmosfera Oxidante				
Hemicelulose	168	1º	30-106	0,23	13,77	164	1º	30-104	0,19	0,01
		2º	168-251	31,36			2º	164-250	29,48	
		3º	251-338	33,36			3º	250-425	44,23	
		4º	338-1200	21,13			4º	425-800	26,00	
Celulose	210	1º	30-152	2,66	0,00	219	1º	30-127	4,38	0,03
		2º	210-394	80,45			2º	219-409	82,67	
		3º	394-1200	14,86			3º	409-800	12,54	
Lignina	99	1º	30-99	1,93	34,45	162	1º	30-92	3,37	3,89
		2º	99-196	2,65			2º	117-210	2,88	
		3º	196-409	31,69			3º	210-349	13,72	
		4º	409-475	6,22			4º	349-457	30,11	
		5º	475-1200	20,16			5º	457-800	44,87	

Fonte: autoria própria

A amostra de padrão de celulose, apresentou 3 eventos de decomposição tanto em ambiente inerte quanto oxidante. No segundo evento ocorre o principal evento de decomposição, com um pico intenso que atinge a uma alta taxa de decomposição de 3,5%/°C, levando a perda de cerca de 80% de massa do material, levando a um resíduo nulo em ambas as atmosferas. A celulose se decompõe pela rápida reação de despolimerização pela clivagem de unidades glicosil ocorrendo a formação de 1,6-anidro- β -D-glucopiranosose (levoglucosana) (DOREZ *et al.*, 2014).

A amostra de padrão de lignina em atmosfera inerte apresenta 5 eventos de decomposição, sendo que o 2° e 5° e eventos apresentam a maior perda de massa. A decomposição da amostra ocorre em uma ampla faixa de temperatura, com a ausência de um pico intenso de decomposição, porém gera um resíduo de 34,45%.

De acordo com a literatura (DOREZ *et al.*, 2014), entre 230 e 260 ° ocorre a liberação de compostos de baixo peso molecular pela quebra da cadeia lateral do propanóide, enquanto que entre 275 e 450 °C ocorre a clivagem da cadeia principal por C-C e β -cisão ou por clivagem éter-aril, liberando uma grande quantidade de metano. A partir de 500 °C ocorre novos rearranjos e condensação da estrutura aromática da lignina, gerando alto teor de carvão e liberação de di-hidrogênio na fase gasosa.

Em ambiente oxidante, a amostra de padrão de lignina se decompõe também em uma ampla faixa de temperatura e apresenta um pico intenso de decomposição entre 457 e 800 °C, levando a perda de 44,87% de massa da amostra e um resíduo de 3,89%.

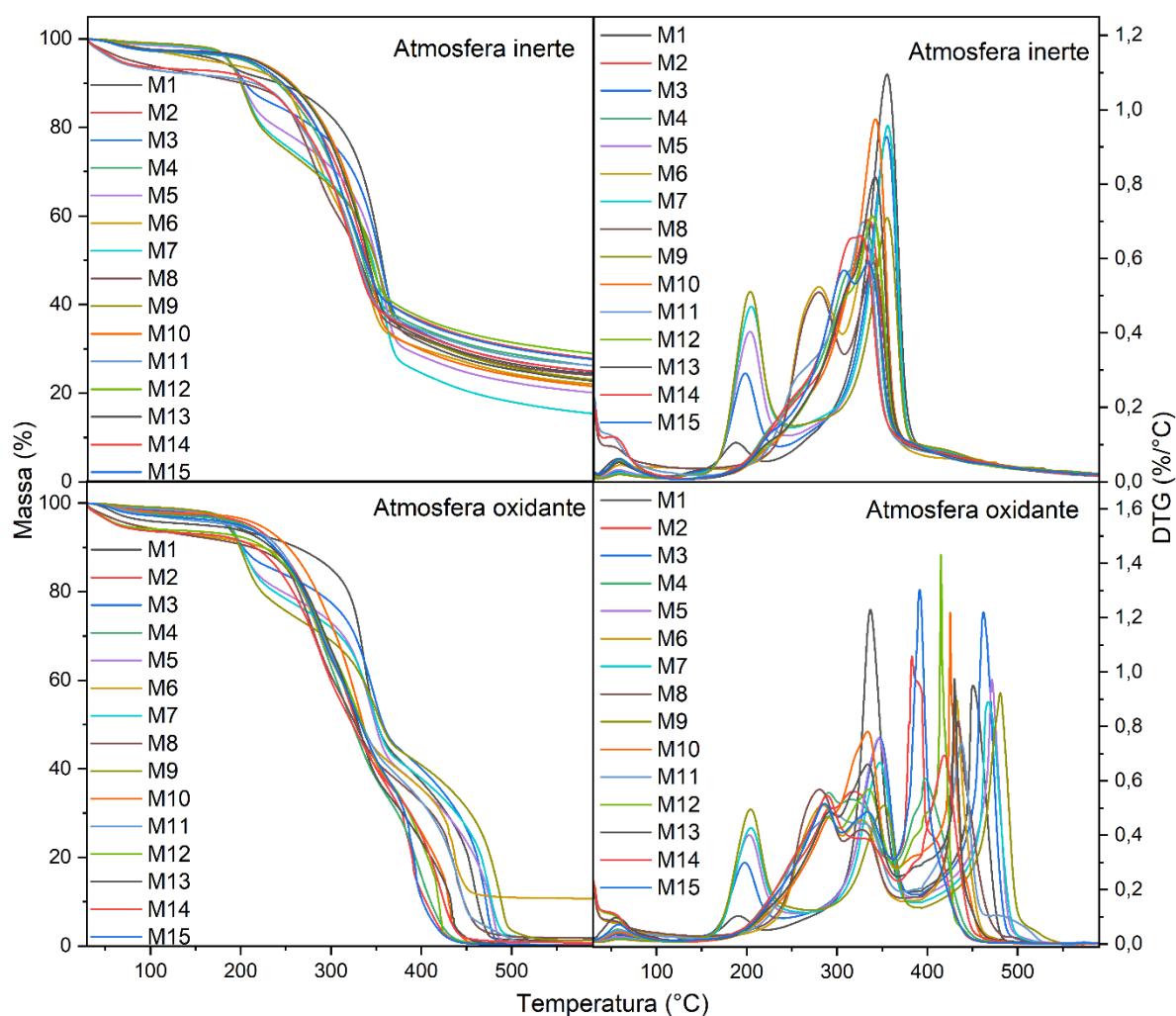
As curvas obtidas para os padrões dos componentes estavam de acordo com os dados reportados na literatura (CAO *et al.*, 2019; DOREZ *et al.*, 2014; FAN *et al.*, 2017).

Comparando as curvas termogravimétricas dos padrões com os componentes isolados, as amostras SEH e TSH são as que mais se assemelham visualmente com a amostra de padrão de hemicelulose pois possuem os dois picos de decomposição entre 200 e 300 °C. As amostras obtidas do processo de isolamento da celulose, possuem o pico principal de decomposição em uma faixa de decomposição próxima ao do padrão de celulose, porém com uma intensidade inferior. As amostras obtidas do processo de isolamento da lignina apresentam o mesmo comportamento que as curvas do padrão de lignina em ambas as atmosferas, com uma ampla faixa de decomposição, ausência de pico intenso de decomposição, alta quantidade de resíduos em ambiente inerte, e um pico de decomposição intenso em ambiente oxidante entre 400 e 500 °C.

4.4.3 Caracterização térmica das biomassas sintéticas

Preparou-se 15 biomassas sintéticas, simulando biomassas lignocelulósicas em diferentes composições, por meio da mistura entre os componentes isolados e os padrões comerciais. Todas as curvas TG/DTG das 15 biomassas sintéticas, obtidas em ambiente inerte e oxidante, estão apresentadas na Figura 18. Ressalta-se que as curvas individuais são apresentadas no Apêndice A. Os dados obtidos destas curvas estão descritos Tabela 9.

Figura 18 - Curvas TG/DTG das biomassas sintéticas



Fonte: autoria própria

Tabela 9 - Dados obtidos das curvas TG/DTG das biomassas sintéticas

(Continua)

Amostra	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo em 600 °C (%)	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo em 600 °C (%)
Atmosfera Inerte						Atmosfera Oxidante				
M1	121	1°	30-106	2,66	22,06	122	1°	30-101	1,44	1,20
		2°	121-217	5,47			2°	122-215	4,98	
		3°	217-290	7,20			3°	215-289	6,18	
		4°	290-397	52,54			4°	289-375	44,70	
		5°	397-600	8,768			5°	375-600	39,62	
M2	143	1°	30-126	2,58	26,18	143	1°	30-123	2,27	0,242
		2°	143-273	13,22			2°	143-297	17,72	
		3°	273-386	42,95			3°	297-360	29,59	
		4°	386-600	9,37			4°	360-385	11,72	
		-	-	-			5°	385-401	11,75	
		-	-	-			6°	401-600	11,07	
M3	118	1°	30-102	1,28	24,10	118	1°	30-105	1,68	0,00
		2°	118-236	12,96			2°	118-241	13,99	
		3°	236-293	7,41			3°	241-279	4,81	
		4°	293-390	43,18			4°	279-384	37,61	
		5°	390-600	9,64			5°	384-600	44,16	
M4	143	1°	30-121	2,87	24,66	142	1°	30-120	2,55	0,00
		2°	143-270	13,03			2°	142-260	13,43	
		3°	270-316	19,69			3°	260-303	20,57	
		4°	316-388	24,82			4°	303-362	26,52	
		5°	388-600	9,09			5°	362-600	32,37	

Tabela 9 - Dados obtidos das curvas TG/DTG das biomassas sintéticas

(Continuação)

Amostra	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo em 600 °C (%)	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo em 600°C (%)
Atmosfera Inerte						Atmosfera Oxidante				
M5	124	1º	30-105	1,44	19,50	118	1º	30-107	1,31	0,00
		2º	124-246	18,53			2º	118-254	19,38	
		3º	246-393	48,99			3º	254-379	39,70	
		4º	393-600	8,66			4º	379-600	39,03	
M6	152	1º	30-126	3,46	21,51	162	1º	30-131	6,47	10,46
		2º	152-306	32,10			2º	162-304	28,97	
		3º	306-398	31,88			3º	304-372	22,20	
		4º	398-600	8,03			4º	372-600	29,02	
M7	115	1º	30-106	1,19	14,90	162	1º	30-105	0,99	1,80
		2º	115-250	22,32			2º	121-262	21,36	
		3º	250-392	49,25			3º	262-383	35,47	
		4º	392-600	9,72			4º	383-600	37,71	
M8	113	1º	30-104	0,96	22,43	162	1º	30-133	6,86	1,73
		2º	113-250	23,56			2º	162-306	32,93	
		3º	250-388	40,22			3º	306-372	20,49	
		4º	388-600	10,52			4º	372-433	16,99	
		-	-	-			5º	433-600	8,19	
M9	116	1º	30-104	0,96	22,44	113	1º	30-102	0,87	1,28
		2º	116-252	23,83			2º	113-266	24,83	
		3º	252-391	40,23			3º	266-388	30,32	
		4º	391-600	10,20			4º	388-600	40,30	

Tabela 9 - Dados obtidos das curvas TG/DTG das biomassas sintéticas

(Continuação)

Amostra	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo em 600 °C (%)	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo em 600 °C (%)
Atmosfera Inerte						Atmosfera Oxidante				
M10	148	1º	30-118	2,47	20,29	136	1º	30-119	2,14	0,00
		2º	148-277	11,44			2º	136-300	25,45	
		3º	277-390	51,43			3º	300-366	37,46	
		4º	390-600	8,54			4º	366-600	37,36	
M11	153	1º	30-131	7,59	25,76	155	1º	30-140	3,61	0,00
		2º	153-269	12,65			2º	155-319	37,43	
		3º	269-378	42,21			3º	319-372	17,71	
		4º	378-600	9,77			4º	372-468	32,72	
		-	-	-			5º	468-600	4,71	
M12	134	1º	30-117	2,40	27,37	135	1º	30-111	5,92	0,00
		2º	134-241	4,95			2º	135-303	28,01	
		3º	241-315	22,48			3º	303-365	28,26	
		4º	315-378	27,66			4º	365-403	14,36	
		5º	378-600	9,72			5º	403-600	22,37	
M13	138	1º	30-125	2,46	22,83	140	1º	30-123	4,29	0,00
		2º	138-236	4,36			2º	140-302	28,29	
		3º	236-317	24,05			3º	302-368	31,76	
		4º	317-380	30,51			4º	368-401	9,23	
		5º	380-600	9,62			5º	401-600	22,67	

Tabela 9 - Dados obtidos das curvas TG/DTG das biomassas sintéticas

(Conclusão)

Amostra	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo em 600 °C (%)	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo em 600 °C (%)
Atmosfera Inerte						Atmosfera Oxidante				
M14	148	1º	30-122	6,68	24,53	138	1º	30-129	6,56	0,69
		2º	148-260	10,63			2º	138-258	13,14	
		3º	260-377	45,97			3º	258-315	25,81	
		4º	377-600	10,43			4º	315-367	17,53	
		-	-	-			5º	367-600	34,42	
M15	135	1º	30-116	2,61	25,76	155	1º	30-115	2,89	0,00
		2º	135-239	5,57			2º	131-250	9,54	
		3º	239-320	28,97			3º	250-305	22,81	
		4º	320-376	20,56			4º	305-363	24,33	
		5º	376-600	10,25			5º	363-600	36,40	

Fonte: autoria própria

Observa-se de forma geral que em ambiente inerte as biomassas reconstituídas M1, M3, M5, M7 e M9, preparadas com os padrões comerciais, apresentaram dois eventos principais de decomposição, com o primeiro ocorrendo entre 115 e 252 °C, e o segundo entre 236 e 398 °C, enquanto em ambiente oxidante as amostras apresentaram três eventos principais de decomposição, que ocorreram nas faixas de temperatura compreendidas entre 113 e 266 °C, entre 241 e 388 °C, e entre 380 e 600°C.

Comparando com as curvas TG/DTG individuais dos padrões, verifica-se que o evento atribuído a decomposição da hemicelulose ocorre entre 120 e 250 °C, com um único pico que varia de intensidade conforme a proporção do padrão de hemicelulose na mistura, nas temperaturas por volta de 188, 198, 203, 205 e 204 °C, para M1, M3, M5, M7 e M9, respectivamente, em ambas atmosferas, enquanto que na curva DTG de decomposição do padrão de hemicelulose ocorrem dois picos, nas temperaturas por volta de 218 e 288 °C, em ambas as atmosferas. Dessa forma, observa-se que houve o deslocamento do primeiro pico para temperaturas inferiores, e que na faixa de temperatura do segundo pico ocorreu um evento de menor intensidade que precede o pico intenso atribuído a decomposição da celulose, indicando a ocorrência de sinergismo entre os componentes nas misturas, com cada componente influenciando o comportamento de decomposição do outro.

A faixa de temperatura atribuída a decomposição da celulose nas amostras M1, M3, M5, M7 e M9 em ambas as atmosferas correspondem a mesma faixa de temperatura das curvas TG/DTG do padrão de celulose, entre 280 e 380 °C, com um pico intenso de decomposição. Porém, observa-se que houve o deslocamento da temperatura do pico de decomposição na mistura, quando comparado com a curva DTG do padrão de celulose, demonstrando a ocorrência do sinergismo dos componentes na mistura. O pico ocorreu nas temperaturas de 336, 347, 345, 348 e 352 °C em atmosfera oxidante para M1, M3, M5, M7 e M9, respectivamente, e em atmosfera inerte, o pico ocorreu por volta de 355 para todas as amostras. Nas curvas do padrão de celulose, o pico ocorreu em 346 e 333 °C para as atmosferas inerte e oxidante, respectivamente. Observa-se que ocorreu também a variação da intensidade do pico de acordo com a proporção do componente celulose na mistura, com exceção para o pico da amostra M7 em atmosfera inerte. Apesar de possuir em sua composição 45 % m/m do padrão de celulose, a amostra M7 apresentou a mesma intensidade do pico da amostra M3 em atmosfera inerte (0,95 %/°C).

Em atmosfera oxidante, a região na faixa de temperatura entre 380 e 540 °C, atribuída principalmente a decomposição da lignina, a ocorrência do sinergismo é evidente, pois há o deslocamento do pico de decomposição nessa faixa de temperatura. Para as amostras M1, M3,

M5, M7 e M9, o pico ocorreu em 453, 466, 479, 467 e 480 °C, enquanto o pico do padrão de lignina ocorreu em 480 °C. Verificou-se que a intensidade do pico não foi proporcional a quantidade do componente na mistura, variando entre 0,71 e 1,09 %/°C.

A presença de um componente, bem como sua quantidade, influencia o comportamento de decomposição do outro componente, devido ao efeito sinérgico na mistura. A presença da hemicelulose na mistura pode afetar a decomposição da celulose, diminuindo sua taxa de decomposição, pois as partículas de hemicelulose decompostas podem formar um filme carbonizado sobre as partículas de celulose, limitando transferência de massa e calor entre as partículas, levando a uma taxa de decomposição mais lenta (RICCIULLI *et al.*, 2024).

A lignina pode levar a uma intensificação da decomposição da hemicelulose, pois promove a quebra das ligações menos estáveis da estrutura da hemicelulose, intensificando sua decomposição, podendo levar também a antecipação da decomposição da hemicelulose. A hemicelulose, também possui efeito positivo na decomposição da lignina pois fornece grupos de iniciação suficientes para a reação em cadeia de decomposição da lignina. A presença da lignina na mistura também influencia na decomposição da celulose, atrasando sua decomposição, pois a decomposição da lignina em baixas temperaturas pode inibir a ação dos grupos ativos responsáveis pela ruptura das ligações glicosídicas na celulose (RICCIULLI *et al.*, 2024).

As amostras M2 e M4 foram preparadas com os componentes isolados de BC. Em ambiente inerte, as amostras apresentaram maior perda de massa entre 200 e 400 °C com um pico de decomposição em 336°C para ambas as amostras. Em atmosfera oxidante ocorrem dois eventos principais, o primeiro entre 200 e 358 °C, e o segundo ocorre entre 358 e 450 °C. Comparando as curvas de M2 e M4 com a curva da biomassa *in natura* BC e com as curvas dos componentes isolados, BCC, BCH e BCL, verifica-se que em ambiente inerte o pico das misturas corresponde ao pico de decomposição de BCC, com um atraso em 3 °C. Dessa forma, observa-se que, apesar de M2 e M4 apresentarem a mesma tendência de comportamento de decomposição de BC, houve a antecipação dos eventos em relação à BC. Observa-se também que a amostra M4 apresentou em ambiente inerte um evento a mais de decomposição, ocorrendo entre 270 e 316 °C, região correspondente a decomposição da hemicelulose apresentando-se como um ombro de BC. Isso deve-se possivelmente ao fato de M4 possuir uma maior % de hemicelulose em sua composição em relação a M2.

Em atmosfera oxidante, o evento atribuído a decomposição da hemicelulose ocorre entre a temperatura de 142 e 303 °C, com um pico em 288 °C em M4, com intensidade superior ao pico característico da celulose. Isso possivelmente se deve ao fato de o componente isolado de

hemicelulose de BC (BCH), apresentar 21,85 % de lignina em sua composição, e somado a adição de BCL na mistura M4, potencializou a decomposição da hemicelulose. O pico da celulose ocorre na temperatura de 318 °C, para M2 e M4, enquanto para BC e BCC ocorreu em 311 e 328 °C, respectivamente, indicando o efeito sinérgico nas misturas. O efeito sinérgico também pode ser observado pelo último evento de decomposição das misturas M2 e M4 em atmosfera oxidante, atribuído principalmente a decomposição da lignina, pelo deslocamento da temperatura do pico e a variação de sua intensidade, quando comparado com as curvas DTG de BC, BCC e BL.

As amostras M6 e M8, constituída pela mistura dos componentes isolados de SB, apresentaram dois picos em atmosfera inerte, em 280 e 340 °C, em ambas as amostras. O pico em 280 °C, atribuído a decomposição da hemicelulose foi mais intenso que o pico característico da celulose, podendo se dever ao fato de que a amostra de SBH apresenta 11,75% de lignina em sua composição, que somado ao teor de SBL na mistura, intensificou a decomposição da hemicelulose na mistura. Em atmosfera oxidante, ocorreu três picos de decomposição, com o pico em 280°C também mais intenso que o pico característico da celulose. A intensidade dos picos variou conforme a proporção dos componentes na mistura, para ambas as atmosferas. Comparando com as curvas DTG das misturas com as curvas de SB e dos componentes isolados SBH, SBC, SBL, verifica-se o deslocamento da temperatura dos picos de decomposição indicando o sinergismo entre os componentes na mistura. Observa-se também que a amostra não apresentou o mesmo comportamento de decomposição da de SB, diferenciando-se principalmente na região de decomposição da hemicelulose.

As amostras M10 e M13 foram preparadas com os componentes isolados de CA. Em ambiente inerte, as amostras apresentaram um evento principal de decomposição, com pico em 341 °C para ambas as amostras, e em atmosfera oxidante apresentaram dois eventos principais de decomposição com picos por volta de 334 e 430 °C para ambas as amostras. Observa-se que em atmosfera oxidante, a região de decomposição da hemicelulose apresentou um pico em 290 °C na curva DTG de M13, enquanto em M10 a região de decomposição, na mesma temperatura, apresentou-se como um ombro precedendo o pico de decomposição atribuído a celulose. Isso possivelmente se deve ao fato da amostra M13 ser constituída de uma maior proporção de hemicelulose em relação a M10. Os demais picos presentes nas misturas seguiram a mesma tendência, com a intensidade variando conforme a proporção do componente na mistura, em ambas as atmosferas.

Comparando com as curvas da biomassa in natura CA e dos componentes isolados CAH, CAC e CAL, verifica-se que em atmosfera inerte o pico principal de decomposição teve um

pequeno deslocamento, sendo antecipado em 4 °C em relação a CA, e em 2 °C em relação a CAC. O sinergismo entre os componentes nas misturas foi mais evidente em atmosfera oxidante, pois observa-se o atraso do pico de decomposição da celulose nas misturas em 15 °C em relação a CA e em 10 °C em relação a CAC, e observa-se a antecipação do pico atribuído a lignina em 20 °C em relação a CA e em 73 °C em relação a CAL. Observou-se também q as misturas M10 e M13 apresentaram a mesma tendência de comportamento de decomposição de CA em ambas as atmosferas.

Com os componentes isolados de TS foram preparadas as amostras M11 e M14. Em atmosfera inerte apresentaram um evento principal de decomposição, com um pico em 328 e 321 °C, para M11 e M14, respectivamente. O evento atribuído a decomposição da lignina ocorreu na faixa de temperatura compreendida entre 134 e 269 °C, e entre 148 e 260 °C, para M11 e M14 respectivamente, porém o evento de M11 apresentou maior intensidade de decomposição, com um ombro evidente que precede o pico principal de decomposição, apesar da amostra possuir menor teor de hemicelulose em sua composição em relação a M14.

Em atmosfera oxidante, M11 apresentou dois eventos principais de decomposição, sendo o primeiro compreendido entre 155 e 372 °C. Observa-se que nesta faixa de temperatura de decomposição, atribuída a decomposição dos carboidratos, não ocorreu o pico característico de decomposição da celulose, com a maior taxa de decomposição ocorrendo em 294 °C, evento atribuído a decomposição da hemicelulose. O segundo evento principal ocorreu em entre 372 e 530 °C, com um pico intenso em 438 °C, atribuído a decomposição da lignina. A amostra M14 também apresentou dois eventos principais de decomposição em atmosfera oxidante, com o primeiro apresentando um pico em 289 °C, atribuído a região de decomposição da hemicelulose. Observa-se que, assim como M11, a amostra M14 não apresentou o pico característico de decomposição da celulose, ocorrendo apenas um evento de menor intensidade em relação ao pico que o precede. Isso se deve possivelmente a proporção dos componentes na mistura e ao efeito sinérgico entre eles, uma vez que uma maior proporção de lignina (35%) e uma menor proporção de celulose (35%), em relação as demais misturas, pode ter levado a uma diminuição da intensidade de decomposição da celulose e ao aumento da intensidade de decomposição da hemicelulose.

Comparando as curvas TG/DTG de M11 e M14 com as curvas de CA, observa-se que as misturas em atmosfera oxidante não seguiram a mesma tendência do comportamento de decomposição de CA, apenas em atmosfera inerte. Isso se deve ao efeito sinérgico entre os componentes, e que ao proceder o isolamento dos componentes por diferentes tratamentos químicos houve a mudança da estrutura dos componentes (RICCIULLI *et al.*, 2024). O efeito

sinérgico também é observado pelo deslocamento da temperatura dos picos de decomposição quando se compara as curvas das misturas com as curvas de CA e seus componentes isolados em ambas as atmosferas.

As amostras M12 e M15 foram preparadas com os componentes isolados de SE. Ao comparar a curvas destas misturas com as curvas de SE, observa-se que apenas M12 em ambiente inerte seguiu a tendência de comportamento de decomposição de SE, com um pico de decomposição em 340 °C, atribuído a decomposição da celulose, precedido de um evento menos intenso que se apresenta como um ombro do pico, atribuído a decomposição da hemicelulose. A amostra M15 em ambiente inerte, e as amostras M12 e M15 em ambiente oxidante apresentaram um pico nas temperaturas de 307, 289 e 287 °C, atribuído a decomposição da hemicelulose. A intensidade dos picos de hemicelulose e celulose foi semelhante para a amostra M15 em ambiente inerte, enquanto em ambiente oxidante a amostra M15 apresentou maior intensidade para o pico de hemicelulose. Em atmosfera oxidante, M12 e M15 apresentaram um pico intenso em 419 e 391 °C, respectivamente, correspondendo a faixa de decomposição da lignina, porém com diferença de intensidade entre os dois picos apesar de serem constituídos com a mesma proporção de lignina. Verifica-se o deslocamento da temperatura dos principais picos de decomposição ao comparar as curvas de M12 e M15 com as curvas de SE e seus respectivos componentes isolados, indicando o sinergismo entre os componentes.

4.5 EMPREGO DA CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA NA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA POR TGA

Para a determinação da composição da biomassa por TGA, os dados obtidos das curvas termogravimétricas das biomassas *in natura* e das biomassas sintéticas foram pré-processados e aplicados a técnica de calibração multivariada PLS.

No pré-processamento, foram analisadas as curvas DTG e selecionados os intervalos das curvas DTG que correspondem a faixa de decomposição da hemicelulose, celulose e lignina. Estes intervalos selecionados foram então separados gerando 3 novos conjuntos de curvas DTG para cada amostra.

As curvas DTG foram agrupadas por componente (hemicelulose, celulose e lignina) e por ambiente reacional, gerando então 6 conjuntos de curvas DTG. Como o objetivo principal desta pesquisa é determinar a composição de biomassas *in natura* por termogravimetria, foram descartadas de cada grupo as curvas DTG que não seguiam a tendência de comportamento de

decomposição das curvas de biomassa *in natura*.

Para os grupos de curvas de hemicelulose, em atmosfera inerte não foram consideradas as curvas de M1, M3, M5, M6, M7, M8, M9 e M15, e em atmosfera oxidante não foram consideradas as curvas de M1, M3, M5, M6, M7, M8, M9, M14 e M15 por apresentarem um pico intenso na região de decomposição da hemicelulose que não ocorre nas curvas de decomposição das biomassas *in natura* usadas deste estudo. Para os grupos de lignina, como a faixa de decomposição deste componente é ampla, também foram excluídas as curvas que apresentaram pico de decomposição na região da hemicelulose. Para o grupo de celulose, em ambiente oxidante foram excluídas as curvas de M2, M4, M6, M8, M11 e M14 e em ambiente inerte foram excluídas as curvas de M15 por não apresentarem o pico intenso característico de decomposição da celulose.

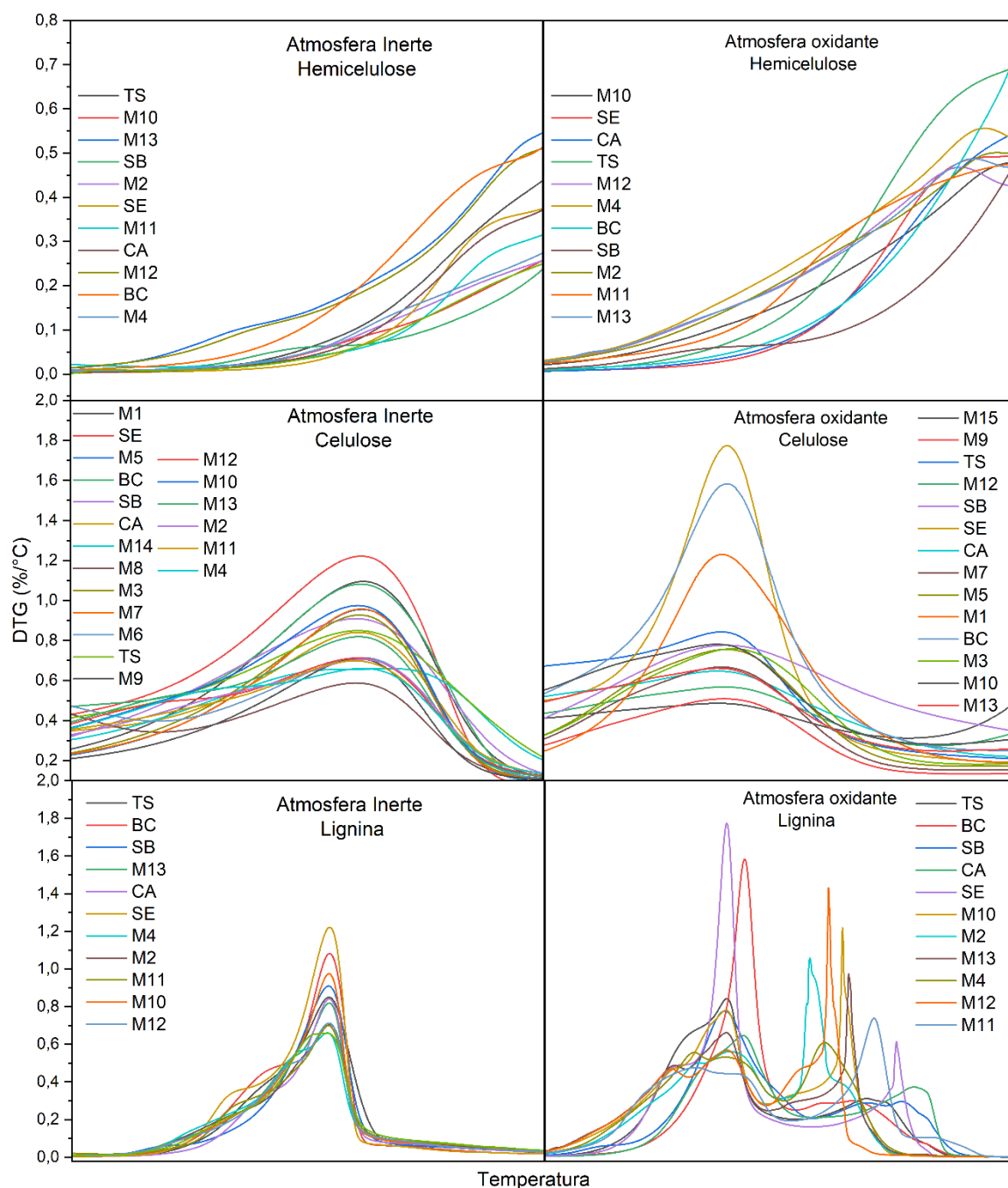
Como a faixa de temperatura dos eventos de decomposição variam de uma amostra para outra, foi feito então um alinhamento dos eventos de decomposição para cada conjunto de curvas DTG, de forma a aumentar a precisão da técnica de calibração e evitar prejuízos a modelagem.

Para os grupos de hemicelulose, os gráficos foram alinhados combinando a temperatura final de cada amostra, enquanto os grupos de celulose foram alinhados combinando a temperatura do pico das curvas. Para a lignina em atmosfera inerte, as curvas foram alinhadas combinando a temperatura do pico das curvas, porém em atmosfera oxidante as curvas apresentaram dois picos em diferentes temperaturas, não sendo possível alinhar precisamente as curvas.

A Figura 19 apresenta as curvas DTG de cada grupo de amostras alinhadas, enquanto as Tabela 10 e Tabela 11 descrevem os dados das amostras considerados para o alinhamento das curvas.

Após o pré-processamento dos dados, prosseguiu-se com a construção do modelo de calibração. Cada grupo foi subdividido em cerca de 70% de amostras de calibração e 30% de validação, considerando a variável dependente (concentração) de forma a obter uma melhor distribuição entre os subgrupos. Nessa subdivisão, uma curva oriunda de biomassa *in natura* foi deixada de fora do modelo, para ser usada como amostra de teste, com o intuito de predizer o teor do componente após a construção e validação do modelo. Esta etapa foi repetida para todas as biomassas *in natura*, gerando um modelo de calibração diferente para cada variável de interesse de forma a predizer o teor de cada componente.

Figura 19 -Alinhamento das curvas DTG de cada conjunto em atmosfera inerte e oxidante



Fonte: autoria própria

Na sequência, foi feita a etapa de escolha do número de variáveis latentes (VL), sendo calculado os valores de RMSECV por validação cruzada. Esta etapa é fundamental para o desenvolvimento de um modelo preditivo eficaz, pois permite capturar as relações entre as variáveis independentes e dependentes, representando um sistema com a quantidade ideal de informação.

Tabela 10 - Dados considerados para o alinhamento das curvas DTG em atmosfera inerte

Hemicelulose				Celulose				Lignina			
Amostra	ΔT (°C)	$T_{\max}$ (°C)	$DTG_{\max}$ (%/°C)	Amostra	ΔT (°C)	$T_{\max}$ (°C)	$DTG_{\max}$ (%/°C)	Amostra	ΔT (°C)	$T_{\max}$ (°C)	$DTG_{\max}$ (%/°C)
BC	176-325	325	0,51	BC	325-388	356	1,08	BC	176-600	356	1,08
CA	174-307	307	0,37	CA	307-386	344	0,89	CA	174-600	344	0,89
SB	136-270	270	0,24	SB	270-375	327	0,90	SB	136-600	327	0,90
SE	184-301	301	0,37	SE	301-392	363	1,21	SE	184-600	363	1,21
TS	165-298	298	0,44	TS	298-391	339	0,85	TS	165-600	339	0,85
M2	143-273	273	0,26	M1	217-397	355	1,09	M2	143-600	336	0,71
M10	148-277	277	0,25	M3	236-390	355	0,92	M4	143-600	336	0,66
M11	153-269	269	0,32	M5	246-393	355	0,95	M10	148-600	342	0,97
M12	134-315	315	0,51	M6	306-398	339	0,72	M11	153-600	328	0,69
M13	138-317	317	0,54	M7	250-392	355	0,96	M12	134-600	340	0,71
M4	143-270	270	0,57	M8	250-388	340	0,59	M13	138-600	342	0,82
M14	148-260	260	0,26	M14	260-377	321	0,66	M14	148-600	321	0,66
n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	M2	273-386	335	0,70	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	M4	316-388	333	0,66	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	M9	252-391	354	0,71	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	M10	277-390	342	0,97	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	M11	269-378	328	0,70	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	M12	315-378	340	0,72	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	M13	317-380	342	0,82	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

n.a. - não aplicável

 $T_{\max}$ - máxima temperatura da faixa de temperatura $DTG_{\max}$ a intensidade máxima da faixa de temperatura

Fonte: autoria própria

Tabela 11 - Dados considerados para o alinhamento das curvas DTG em atmosfera oxidante

Hemicelulose				Celulose				Lignina					
Amostra	ΔT (°C)	$T_{\max}$ (°C)	$DTG_{\max}$ (%/°C)	Amostra	ΔT (°C)	$T_{\max}$ (°C)	$DTG_{\max}$ (%/°C)	Amostra	ΔT (°C)	$T_{\max}$ (°C)	$DTG_{\max}$ (%/°C)	$T_{\max 2}$ (°C)	$DTG_{\max 2}$ (%/°C)
BC	176-295	295	0,72	BC	295-344	312	1,57	BC	176-600	312	1,57	402	0,30
CA	176-300	300	0,55	CA	300-371	321	0,65	CA	176-600	321	0,65	454	0,38
SB	136-253	253	0,47	SB	253-361	293	0,77	SB	136-600	293	0,77	432	0,29
SE	190-298	298	0,49	SE	298-388	328	1,77	SE	190-600	328	1,77	460	0,60
TS	171-300	300	0,69	TS	300-372	319	0,85	TS	171-600	319	0,85	436	0,30
M2	143-297	297	0,50	M1	215-375	336	1,22	M2	142-600	318	0,56	381	1,06
M4	142-303	303	0,56	M5	254-379	345	0,75	M4	142-600	317	0,53	394	0,60
M10	136-300	300	0,48	M7	262-383	348	0,66	M10	136-600	334	0,78	430	1,22
M13	155-319	302	0,49	M9	266-388	352	0,50	M12	135-600	334	0,56	415	1,43
M12	135-303	303	0,47	M12	303-365	334	0,56	M13	140-600	334	0,66	429	0,97
M11	155-319	319	0,48	M15	305-363	334	0,48	M11	155-600	296	0,48	437	0,74
n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	M3	279-384	345	0,76	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	M10	300-366	334	0,78	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	M13	368-401	344	0,65	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

n.a. - não aplicável

$T_{\max}$ - máxima temperatura da faixa de temperatura
 $DTG_{\max}$ a intensidade máxima da faixa de temperatura

Fonte: autoria própria

O número de VL escolhido para a construção do modelo é aquele a partir do qual não existe variação apreciável no valor de RMSECV, levando em consideração a quantidade de variáveis latentes capaz de gerar os modelos mais precisos.

A utilização de um número excessivo de variáveis latentes pode introduzir ruídos e informações irrelevantes, comprometendo a capacidade preditiva do modelo devido à superestimação. Por outro lado, a escolha de um número muito reduzido de variáveis pode resultar em subestimação, deixando de incorporar padrões relevantes dos dados e prejudicando a qualidade do ajuste (GRANGEIRO JÚNIOR, 2011).

As Tabela 12 e Tabela 13 mostram, em atmosfera inerte e oxidante respectivamente, o número de VL escolhido para cada variável resposta, o correspondente valor de RMSECV e o valor de R^2_v , que representa o coeficiente de determinação para os valores obtidos de RMSECV em função do número de VL. A evolução dos valores de RMSECV em função do número de VL para cada variável resposta, em atmosfera inerte e oxidante, são apresentados no Apêndice B.

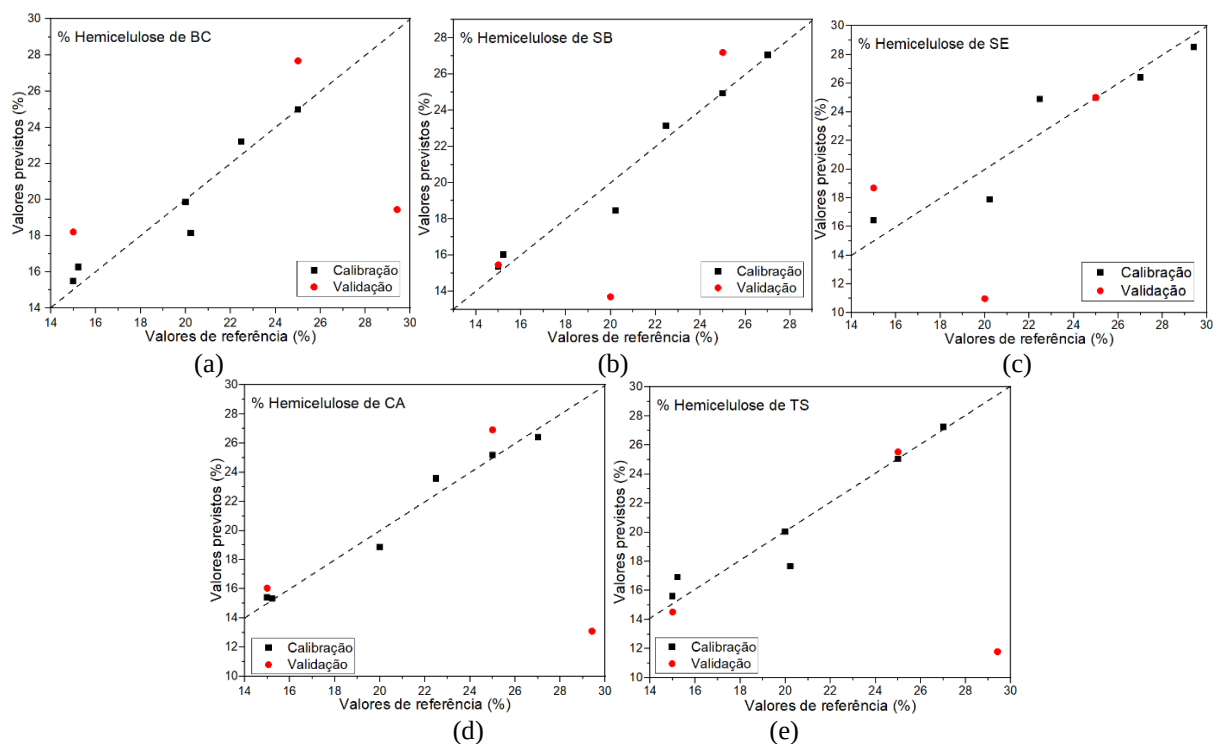
Observa-se que o número de VL ideal não é único entre as variáveis respostas, variando entre 4 e 6 de acordo com a variável resposta. Verifica-se que a maioria das variáveis resposta apresentaram baixos valores de R^2_v , com exceção das variáveis do teor de celulose em atmosfera inerte e do teor de hemicelulose em atmosfera oxidante. Isso ocorre devido à alta variação do valor de RMSECV em função do número de VL, levando a uma baixa linearidade entre os pontos.

Na construção do modelo para cada variável resposta, testou-se diferentes combinações entre as amostras do subgrupo de calibração e validação, buscando os melhores valores de RMSEC e RMSEP. Na escolha do melhor modelo, foram descartadas as “outliers”, ou seja, curvas DTG dos subgrupos de calibração que apresentaram maior variação entre valores previstos e de referência, mantendo pelo menos 6 curvas de calibração e 3 de validação.

Os modelos de calibração obtidos em atmosfera inerte são apresentados pelas Figura 20, Figura 21 e Figura 22, enquanto em atmosfera oxidante são apresentados nas Figura 23, Figura 24 e Figura 25. Nessas figuras são apresentados a relação entre os valores reais de concentração pelos valores previstos obtidos para as amostras de calibração e validação do conjunto de cada variável resposta (teores de celulose, hemicelulose e lignina, para todas as biomassas *in natura* em ambas as atmosferas).

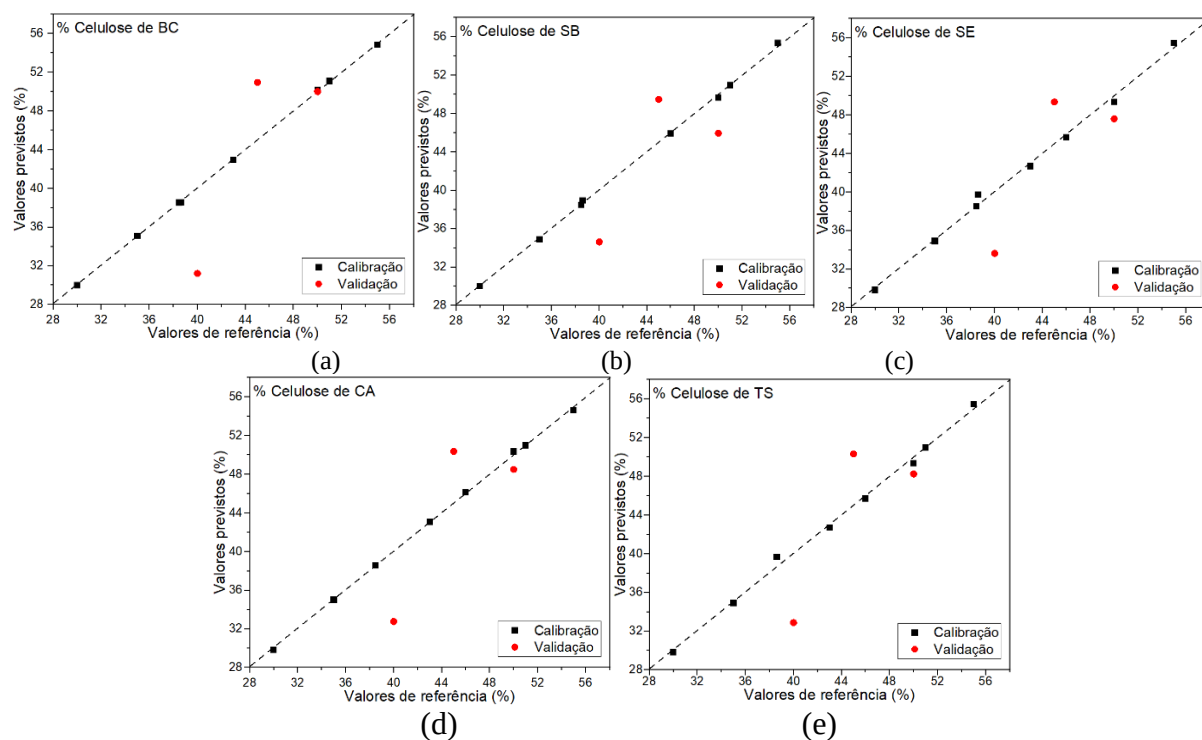
Após a construção do modelo prosseguiu-se a avaliação da adequação do modelo em termos de desempenho com base nos valores de RMSEC, R^2_c , RMSEP e R^2_p . Quanto menor os valores de RMSEC e RMSEP, mais preciso é o modelo. Os resultados obtidos de RMSEC, R^2_c , RMSEP e R^2_p para os modelos de calibração escolhidos, em atmosfera inerte e oxidante, estão descritos nas Tabela 12 e Tabela 13, respectivamente.

Figura 20 - Relação entre os valores de referência e os previstos obtidos pelo modelo TGA-PLS em atmosfera inerte para a variável resposta: (a) %Hemicelulose de BC; (b) %Hemicelulose de SB; (c) %Hemicelulose de SE; (d) %Hemicelulose de CA; (e) %Hemicelulose de TS



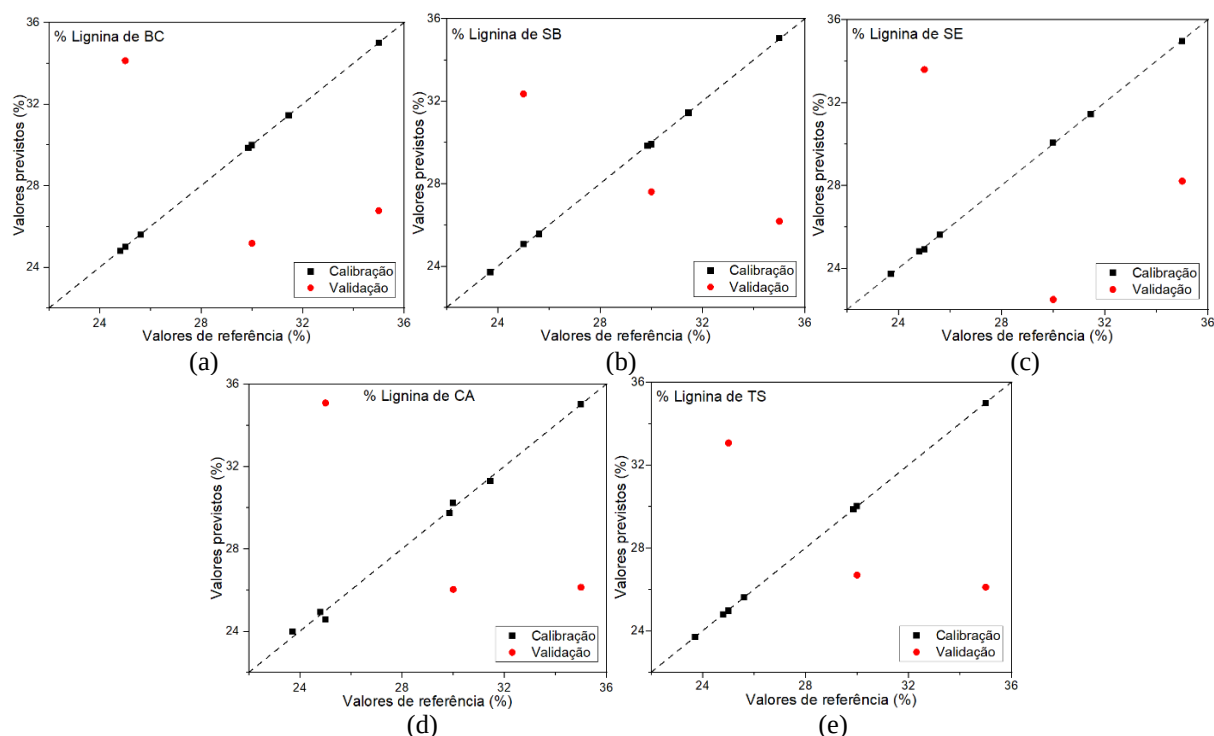
Fonte: autoria própria

Figura 21 - Relação entre os valores de referência e os previstos obtidos pelo modelo TGA-PLS em atmosfera inerte para a variável resposta: (a) %Celulose de BC; (b) %Celulose de SB; (c) %Celulose de SE; (d) %Celulose de CA; (e) %Celulose de TS



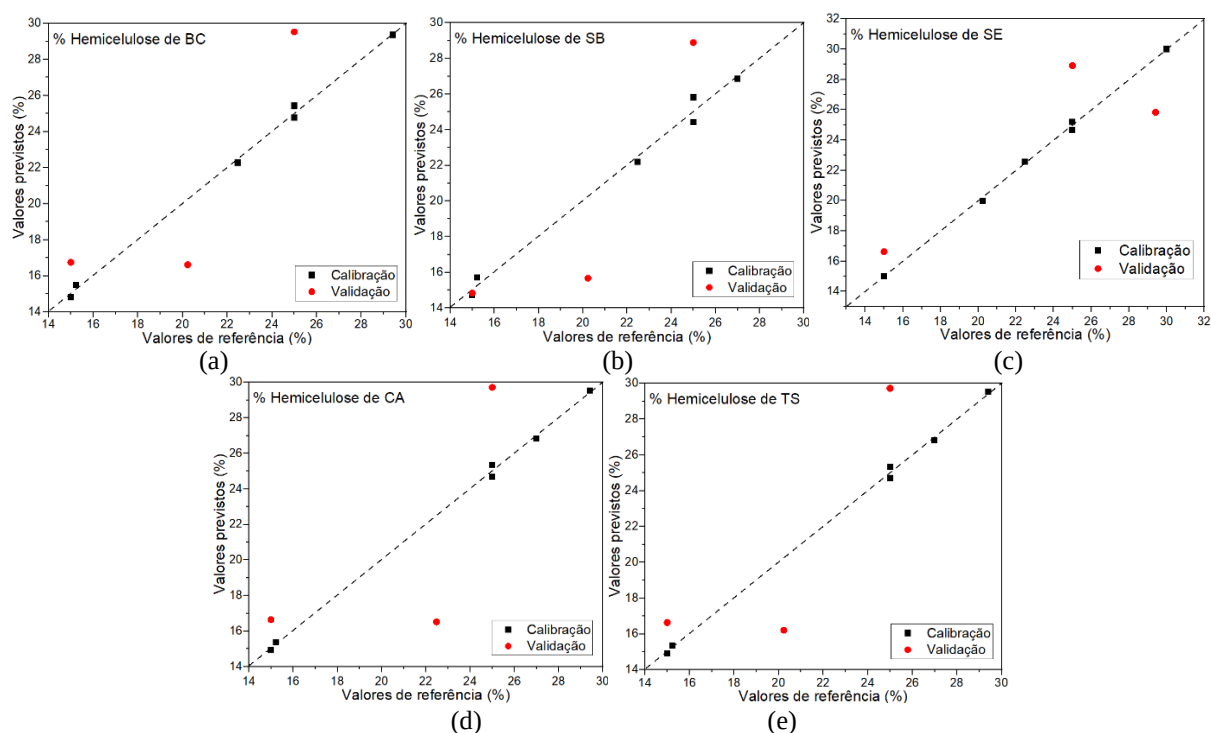
Fonte: autoria própria

Figura 22 - Relação entre os valores de referência e os previstos obtidos pelo modelo TGA-PLS em atmosfera inerte para a variável resposta: (a) %Lignina de BC; (b) %Lignina de SB; (c) %Lignina de SE; (d) %Lignina de CA; (e) %Lignina de TS



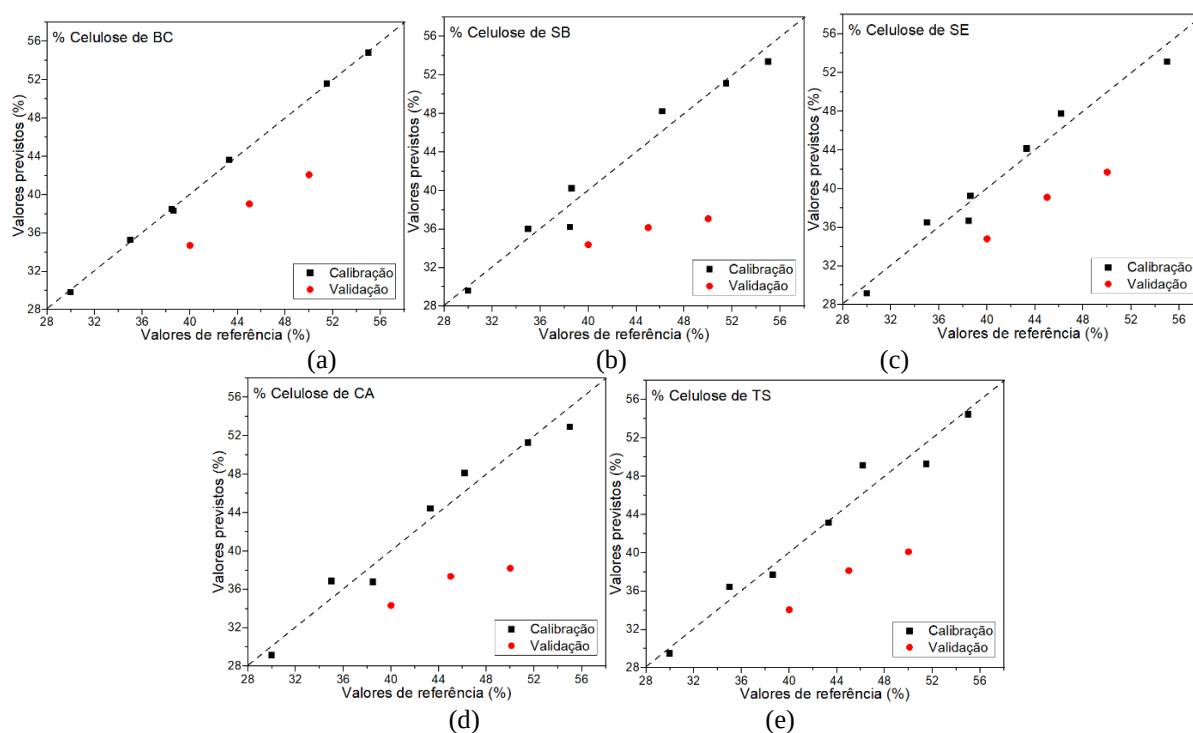
Fonte: autoria própria

Figura 23 - Relação entre os valores de referência e os previstos obtidos pelo modelo TGA-PLS em atmosfera oxidante para a variável resposta: (a) %Hemicelulose de BC; (b) %Hemicelulose de SB; (c) %Hemicelulose de SE; (d) %Hemicelulose de CA; (e) %Hemicelulose de TS



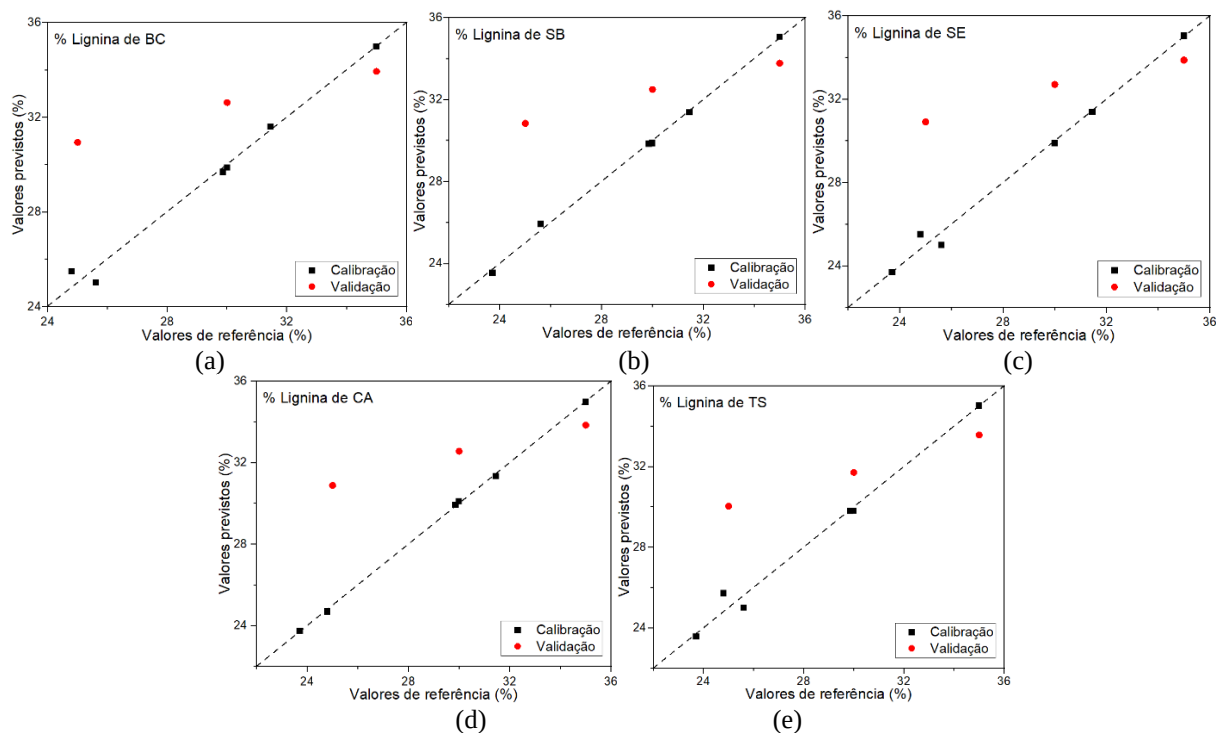
Fonte: autoria própria

Figura 24 - Relação entre os valores de referência e os previstos obtidos pelo modelo TGA-PLS em atmosfera oxidante para a variável resposta: (a) %Celulose de BC; (b) %Celulose de SB; (c) %Celulose de SE; (d) %Celulose de CA; (e) %Celulose de TS



Fonte: autoria própria

Figura 25 - Relação entre os valores de referência e os previstos obtidos pelo modelo TGA-PLS em atmosfera oxidante para a variável resposta: (a) %Lignina de BC; (b) %Lignina de SB; (c) %Lignina de SE; (d) %Lignina de CA; (e) %Lignina de TS



Fonte: autoria própria

Tabela 12 - Resultados obtidos pelo método TGA-PLS para a determinação da concentração dos componentes lignocelulósicos nas biomassas *in natura* em atmosfera inerte

Componente	Biomassa	NVL	RMSECV	R ² _v	RMSEC	R ² _c	RMSEP	R ² _p	Teor (% m/m)	
									Referência (Tabela 5)	Prevista
Hemicelulose	BC	4	17,59	0,53	0,62	1,00	3,49	0,72	27,02	28,91
	SB	4	13,45	0,36	1,18	0,99	3,46	0,77	29,41	22,93
	SE	4	9,44	0,09	0,50	1,00	3,21	0,73	15,23	21,36
	CA	4	7,99	0,05	0,53	1,00	4,49	0,47	20,23	16,21
	TS	4	7,99	0,05	0,53	1,00	3,70	0,70	22,48	16,50
Celulose	BC	4	1,59	0,86	0,42	1,00	6,49	0,99	46,17	53,93
	SB	5	12,67	0,89	4,00	0,97	9,60	0,97	43,31	43,64
	SE	4	5,88	0,90	2,60	0,97	6,60	0,98	51,49	43,63
	CA	5	10,21	0,87	4,07	0,97	8,75	0,90	38,62	40,53
	TS	4	6,04	0,03	2,93	0,96	7,75	0,96	38,49	34,48
Lignina	BC	4	3,18	0,52	0,95	0,99	3,80	1,00	23,71	23,09
	SB	4	3,64	0,31	0,39	1,00	3,74	0,99	24,80	26,76
	SE	4	3,32	0,16	0,95	0,99	3,81	0,99	29,86	29,05
	CA	4	3,98	0,18	0,20	1,00	3,77	0,99	25,61	23,91
	TS	4	4,29	0,83	1,13	0,99	3,19	1,00	31,45	28,96

Fonte: autoria própria

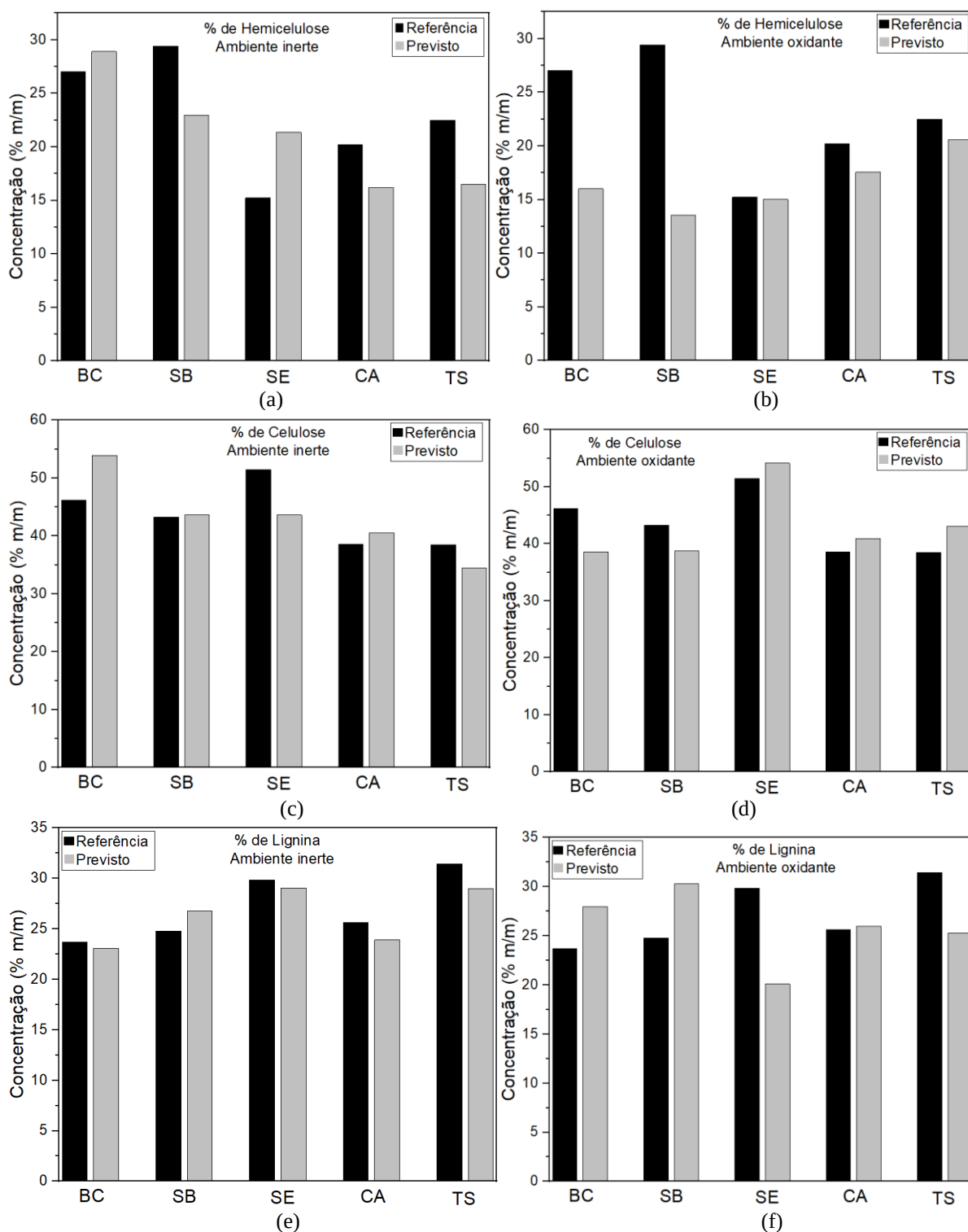
Tabela 13 - Resultados obtidos pelo método TGA-PLS para a determinação da concentração dos componentes lignocelulósicos nas biomassas *in natura* em atmosfera oxidante

Componentes	Biomassa	NVL	RMSECV	R ² _v	RMSEC	R ² _c	RMSEP	R ² _p	Teor (% m/m)	
									Referência (Tabela 5)	Prevista
Hemicelulose	BC	4	11,12	0,82	2,48	0,92	6,24	0,11	27,02	16,01
	SB	4	11,45	0,92	2,09	0,96	3,86	0,64	29,41	13,57
	SE	4	20,19	0,83	3,80	0,89	5,63	0,20	15,23	15,01
	CA	4	11,87	0,85	1,74	0,98	9,50	0,03	20,23	17,55
	TS	4	13,48	0,10	3,14	0,92	10,19	0,10	22,48	20,60
Celulose	BC	6	2,36	0,50	0,30	1,00	6,13	0,71	46,17	38,62
	SB	6	3,06	0,14	0,60	1,00	4,67	0,53	43,31	38,75
	SE	6	13,23	0,56	1,46	1,00	4,66	0,66	51,49	54,18
	CA	6	1,87	0,51	0,55	1,00	5,27	0,66	38,62	40,92
	TS	6	7,96	0,43	1,41	1,00	5,22	0,65	38,49	43,03
Lignina	BC	5	7,07	0,08	0,03	1,00	7,62	0,59	23,71	27,96
	SB	5	4,65	0,38	0,14	1,00	6,77	0,91	24,8	30,31
	SE	5	3,40	0,16	0,12	1,00	7,66	0,24	29,86	20,10
	CA	5	6,68	0,00	0,60	1,00	8,08	0,74	25,61	25,99
	TS	5	4,64	0,80	0,04	1,00	7,19	0,81	31,45	25,27

Fonte: autoria própria

Os valores de concentração obtidos para cada variável resposta também estão descritos na Tabela 12 e Tabela 13. A concentração prevista é comparada com os valores de referência na Figura 26.

Figura 26 - Relação entre os valores de concentração e referência obtidos para as variáveis resposta: % de Hemicelulose em atmosfera inerte (a) e oxidante (b); % de Celulose em atmosfera inerte (c) e oxidante(d); % de Lignina em atmosfera inerte (e) e oxidante (f)



Fonte: autoria própria

Observa-se uma diferença significativa entre os valores de RMSEC e RMSEP, com os valores de RMSEP superiores ao de RMSEC o que indica um sobreajuste aos dados de calibração. O sobreajuste ocorre quando há uma precisão elevada em relação aos dados de calibração, porém o modelo é pouco preciso para amostras externas. Em atmosfera inerte os valores para RMSEC e RMSEP variaram entre 0,2-4,7% e entre 3,19-9,6% respectivamente, enquanto em atmosfera oxidante variaram entre 0,04-3,8% 3,86-10,19%, respectivamente. Desta forma, a escolha do melhor modelo foi baseada nas análises visuais dos gráficos apresentados nas Figura 20 a Figura 25.

Observa-se pelas Figura 20 e Figura 25 que os modelos escolhidos apresentaram alta linearidade para os subgrupos de calibração, com valores de R^2_c entre 0,97 e 1,00 com exceção da variável “teor de hemicelulose” em ambiente oxidante que obteve valores de R^2_c entre 0,92 e 0,98. Segundo Acquah *et al.* (2017) um modelo com R^2 maior que 0,5 pode ser aplicado em diversos campos, variando na sensibilidade. Observa-se que para as variáveis “teor de hemicelulose” de TS, CA e SB houve pouca distribuição das amostras de calibração ao longo da linha de paridade do quadrante. Isso se deve a baixa variação de concentração dos componentes entre o subgrupo de calibração para estas variáveis resposta. A melhor distribuição foi obtida pelas variáveis de teor de celulose em ambas as atmosferas, que apresentaram um maior número de amostras no subconjunto de calibração.

Pelas Figura 20 a Figura 25 também é possível observar que apesar da maioria das amostras de validação não estarem próximos da linha de paridade do quadrante, apresentaram bons valores para R^2_p , com exceção para as variáveis de hemicelulose em atmosfera oxidante. Os bons valores obtidos foram devidos a boa linearidade entre os pontos.

A disparidade entre os pontos observados nos gráficos e a linha de paridade do quadrante das amostras pertencentes aos subgrupos de validação, deve-se principalmente ao fato que as amostras destes subgrupos eram em sua maioria as biomassas reconstituídas, e que ao apresentarem sinergismo entre os componentes na mistura, o comportamento de decomposição variou entre as amostras. Verifica-se também que a intensidade dos eventos não foi proporcional ao teor dos componentes na mistura. Isso pode ser melhor observado comparando a intensidade dos picos da DTG de celulose em ambas as atmosferas (descritos na Tabela 10 e na Tabela 11) com os respectivos valores de concentração. Essa relação é proporcional entre os picos das biomassas *in natura*, porém não entre as biomassas sintéticas. A exclusão destas amostras invalida o modelo, pois ficaria com um baixo número de amostras para a construção do modelo.

Apesar da relação proporcional entre a intensidade do evento de decomposição e a

concentração para a celulose das biomassas *in natura*, ele não é observado para a hemicelulose e lignina. Ao comparar os eventos de decomposição da hemicelulose entre as biomassas *in natura*, verifica-se que não possuem a mesma tendência de comportamento de decomposição. Isso pode ser melhor observado para SB, no qual o evento correspondente à faixa de decomposição da hemicelulose apresentou a menor intensidade quando comparada as outras biomassas, porém SB possui o maior valor de teor de hemicelulose entre as biomassas, de acordo com os resultados obtidos experimentalmente. Também pode ser observado pela diferença de comportamento entre TS e CA apesar de possuírem valores próximos de concentração. SE apresentou uma alta intensidade apesar de possuir o menor valor de concentração entre as biomassas *in natura*. Essa diferença na relação da proporção se deve a diferença da natureza entre as biomassas *in natura*, que apresentam diferentes estruturas dos componentes, influenciando o seu comportamento de decomposição. Além disso ocorre a sobreposição dos eventos de decomposição, com parte da decomposição da hemicelulose ocorrendo junto a celulose, devido as interações entre os macrocomponentes que possuem ligações intrínsecas entre si.

A diferença entre o comportamento das curvas de lignina é melhor observada em atmosfera oxidante, que geraram picos de diferentes comportamento principalmente na região que ocorre a oxidação do material carbonoso (acima de 350 °C) e por essa razão não puderam ser alinhados precisamente. Em seu trabalho, Guizani *et al.* (2021) afirmam que a análise termogravimétrica em atmosfera oxidante pode comprometer a performance do modelo, pois as reações de oxidação são muito mais sutis e difíceis de controlar. Pequenas mudanças nas condições experimentais entre um teste e outro podem afetar os termogramas das amostras, apresentando variações significativas entre si.

Os modelos de calibração em atmosfera inerte obtiveram ligeira melhor performance, quando comparado aos modelos obtidos em atmosfera oxidante, ao comparar os teores de referência e previstos.

Apesar do modelo não ter apresentado a capacidade preditiva adequada, com valores de RMSEP superiores a RMSEC, bons resultados foram obtidos para os teores de lignina em atmosfera inerte, corroborando com os dados obtidos por Acquah *et al.* (2017). Isso possivelmente se deve ao fato de a faixa de decomposição da lignina ser ampla, diferente do que ocorre para a celulose e a hemicelulose, aumentando a capacidade preditiva do modelo.

Bons resultados também foram obtidos para o teor de hemicelulose de BC e CA em atmosfera inerte e SE, CA e TS em ambiente oxidante, e para o teor de celulose de SB, CA e TS em atmosfera inerte e de SB, SE, CA e TS em ambiente oxidante, com pouca variação entre

os valores de referência e os previstos. Isso pode ter ocorrido pelo fato de a variável de interesse ter ficado de fora dos subconjuntos de calibração e validação, obtendo uma boa combinação do subconjunto de calibração com a amostra.

Considerando os erros entre os valores medidos e estimados, obteve-se uma média do erro máximo na ordem de 6,5 %. Esse valor foi determinado pelo valor absoluto da diferença entre o valor medido e o estimado. O erro médio de pior caso foi adotado como sendo a média dos valores absolutos, ficando na faixa de 5,5 %.

Observa-se que a pior faixa foi para a estimativa da hemicelulose em ambiente oxidante. Mesmo assim, observa-se que apenas duas em cinco medidas estiveram com valores acima da média de 5,0%. Esses valores poderiam ser descartados ou substituídos em um novo conjunto de experimento. A melhor estimativa foi para a lignina em ambiente inerte onde os erros foram abaixo dos 2,5% e com média de erro de pior caso 1,5 %.

A boa previsão para o teor de hemicelulose, foi contra o resultado obtido por (ACQUAH *et al.*, 2017) que não conseguiram prever o teor de hemicelulose do modelo proposto, o qual considerava toda a curva de decomposição para desenvolver o modelo, com exceção da região de perda de umidade ao início da curva.

Isto evidencia que a escolha nesta tese em selecionar, dividir, agrupar e alinhar as curvas DTG conforme região de decomposição foi uma decisão acertada. Apesar de haver a sobreposição dos eventos de decomposição, o modelo TGA-PLS foi capaz de captar as principais informações das curvas, gerando um modelo com performance adequada.

Dessa forma conclui-se que a técnica de PLS combinada a análise termogravimétrica se mostra uma boa alternativa para a predição do teor dos componentes lignocelulósicos da biomassa, porém deve-se realizar mais experimentos para confirmar o seu desempenho em trabalhos futuros. Para a construção de um modelo de calibração com performance satisfatória é necessário ter disponível um maior número de amostras de biomassas *in natura* com natureza semelhante e com a mesma tendência de comportamento de decomposição, com uma variação dos valores de composição, uma vez que o uso de biomassas sintéticas gerou um modelo com baixa capacidade de predição.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

5.1 PRINCIPAIS CONCLUSÕES

Nesta tese, foi desenvolvido um método para a determinação do teor dos principais componentes de biomassas *in natura*, aplicando-se a análise termogravimétrica (TGA) combinada à técnica de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS).

Para o desenvolvimento do modelo, procedeu-se ao isolamento dos principais componentes da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina) de cinco diferentes materiais, sendo eles o bagaço de cana-de-açúcar, sorgo biomassa, serragem de eucalipto, casca de arroz e talo de soja, utilizando distintos tratamentos químicos. Os componentes isolados, juntamente com padrões comerciais, foram empregados na obtenção de 15 amostras sintéticas, com o objetivo de expandir o conjunto de dados para calibração e validação do modelo.

As biomassas *in natura* e os componentes isolados foram caracterizados pelas técnicas de análise físico-química (FTIR, MEV, DRX e FRX) e pela metodologia convencional de caracterização química por via úmida (NREL), para a determinação dos teores dos componentes. Os resultados mostraram que os tratamentos químicos foram adequados para o isolamento.

Na construção do modelo, as curvas TG/DTG das biomassas *in natura* e sintéticas foram segmentadas e agrupadas conforme as regiões de decomposição dos principais componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) e a atmosfera reativa utilizada. Ao todo, foram desenvolvidos 30 modelos de calibração para determinar o teor de cada componente em cada biomassa *in natura* e sob cada atmosfera reativa.

Os resultados indicaram sobreajuste nos modelos, com valores de RMSEP superiores aos de RMSEC. Em atmosfera inerte, os valores de RMSEC e RMSEP variaram entre 0,2-4,7% e 3,19-9,6%, respectivamente, enquanto em atmosfera oxidante variaram entre 0,04-3,8% e 3,86-10,19%, respectivamente. Ainda assim, ao comparar os valores de referência com os previstos, verificou-se que os modelos apresentaram, em geral, bom desempenho, com resultados ligeiramente melhores em atmosfera inerte. Considerando os erros entre os valores medidos e estimados, obteve-se uma mediana do erro máximo da ordem de 6,5%.

A menor precisão foi observada na estimativa de hemicelulose em atmosfera oxidante, enquanto a melhor estimativa foi para lignina em atmosfera inerte, com erros inferiores a 2,5%.

Conclui-se, portanto, que a técnica TGA-PLS é adequada para a quantificação dos componentes lignocelulósicos, configurando-se como uma boa alternativa aos métodos

convencionais por via úmida. No entanto, estudos adicionais ainda são necessários para confirmar seu desempenho em aplicações futuras.

5.2 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se, para trabalhos futuros em continuidade a esta pesquisa:

- aplicar a técnica TGA-PLS na quantificação dos principais componentes em uma ampla variedade de biomassas, agrupando-as por natureza semelhante, de modo a obter modelos de calibração específicos para diferentes tipos de biomassa;
- expandir a aplicação da técnica TGA-PLS para quantificar não apenas os principais componentes da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina), mas também outros constituintes representativos, como extrativos e cinzas.

REFERÊNCIAS

- ABDELMAGID, A. A. A.; QIU, Y.; YANG, E. Using agricultural residue sustainably: Enhancing asphalt properties with rice husk ash and analyzing its mixture performance using response surface methodology. **Case Studies in Construction Materials**, Amsterdam, v. 19, n. September, p. e02476, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02476>. Acesso em: 15 out. 2023.
- ACQUAH, G. E. *et al.* Chemometric modeling of thermogravimetric data for the compositional analysis of forest biomass. **PLoS ONE**, San Francisco, v. 12, n. 3, p. 1–15, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0172999>. Acesso em: 5 abr. 2023.
- ADEL, A. M. *et al.* Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II: Physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 83, n. 2, p. 676–687, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.039>. Acesso em: 5 maio 2023.
- AGNIHOTRI, N.; MONDAL, M. K. Thermal analysis, kinetic behavior, reaction modeling, and comprehensive pyrolysis index of soybean stalk pyrolysis. **Biomass Conversion and Biorefinery**, Berlin, v. 14, p. 14977–14992, 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-023-03807-8>. Acesso em: 10 out. 2023.
- AHMED, S. F. *et al.* Pathways of lignocellulosic biomass deconstruction for biofuel and value-added products production. **Fuel**, Guildford, v. 318, n. February, p. 123618, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236122004835>. Acesso em: 12 jan. 2023.
- ANAND, A.; GAUTAM, S.; CHAND RAM, L. A characteristic-based decision tree approach for sustainable energy applications of biomass residues from two major classes. **Fuel**, Guildford, v. 339, n. November 2022, p. 127483, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127483>. Acesso em: 15 jan. 2023.
- ARROMDEE, P.; NINDUANGDEE, P. Combustion characteristics of pelletized-biomass fuels: a thermogravimetric analysis and combustion study in a fluidized-bed combustor. **Energy, Ecology and Environment**, Berlin, v. 8, n. 1, p. 69–88, 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40974-022-00263-4>. Acesso em: 5 fev. 2023.
- ASSIS, A. *et al.* Sweet sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) molasses: Physicochemical characterization and in vitro bioavailability of different genotypes. **Journal of Cereal Science**, London, v. 113, n. July, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2023.103759>. Acesso em: 13 out. 2023.
- ÁVILA, I. *et al.* Use of a fluidized bed combustor and thermogravimetric analyzer for the study of coal ignition temperature. **Applied Thermal Engineering**, Oxford, v. 114, p. 984–992, mar. 2017. Disponível em : <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.11.171>. Acesso em: 20 jan. 2023.
- BANDEIRA, F. J. S. *et al.* Potential use of palm oil and cocoa waste biomasses as sources of energy generation by gasification system in the state of Pará, Brazil. **Engenharia Agrícola**,

Jaboticabal, v. 4430, p. e20220151, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v43nepe20220151/2023>. Acesso em: 5 mar. 2023.

BARBOSA, M. A. M. *et al.* Sorgo para bioenergia. In: COLLICCHIO, E.; ROCHA, H. R. **Agricultura e mudanças do clima no estado do Tocantins: vulnerabilidade, projeções e desenvolvimento**. Palmas: EdUFT, 2022. cap. 8, p. 371–391. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/363267347_Agricultura_e_Mudancas_do_Clima_no_Estado_do_Tocantins_Vulnerabilidade_Projecoes_e_Desenvolvimento. Acesso em: 18 out. 2023.

BARNETO, A. G. *et al.* Simulation of the thermogravimetry analysis of three non-wood pulps. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 101, p. 3220–3229, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S096085240901699X>. Acesso em: 5 maio 2020.

BATISTA, V. A. P. *et al.* Chemical and bioenergetic characterization of sorghum agronomic groups. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 47, n. 4, p. 424–431, 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/pat/a/zkw8rYNwfF56ZsrJ4XmxkgK/?lang=en>. Acesso em: 7 out. 2023.

BENAR, P. **Polpação acetosolv de bagaço de cana e madeira de eucalipto**. 76 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992. Disponível em: <https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/42218>. Acesso em: 30 abr. 2020.

BHATIA, S. K. *et al.* Recent developments in pretreatment technologies on lignocellulosic biomass: Effect of key parameters, technological improvements, and challenges. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 300, n. December 2019, p. 122724, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852419319534>. Acesso em: 25 jan. 2023.

BIAGINI, E.; TOGNOTTI, L. A generalized procedure for the devolatilization of biomass fuels based on the chemical components. **Energy and Fuels**, Washington, v. 28, n. 1, p. 614–623, 2014. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef402139v>. Acesso em: 5 maio 2020.

BIAN, J. *et al.* Isolation of hemicelluloses from sugarcane bagasse at different temperatures: Structure and properties. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 88, n. 2, p. 638–645, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712000124>. Acesso em: 30 abr. 2020.

BYRNE, C. E.; NAGLE, D. C. Carbonization of wood for advanced materials applications. **Carbon**, Elmsford, v. 35, n. 2, p. 259–266, 1991.

CABEZA, A. *et al.* Autocatalytic kinetic model for thermogravimetric analysis and composition estimation of biomass and polymeric fractions. **Fuel**, Guildford, v. 148, n. February, p. 212–225, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.048>. Acesso em: 2 maio 2020.

CAI, J. *et al.* A distributed activation energy model for the pyrolysis of lignocellulosic

biomass. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 15, n. 5, p. 1331–1340, 2013. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/gc/c3gc36958g>. Acesso em: 2 set. 2020.

CAI, J. *et al.* Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 76, n. March, p. 309–322, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.072>. Acesso em: 5 jul. 2023.

CAO, W. *et al.* Experimental study on the ignition characteristics of cellulose, hemicellulose, lignin and their mixtures. **Journal of the Energy Institute**, London, v. 92, n. 5, p. 1303–1312, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.10.004>. Acesso em: 10 out. 2024.

CARRIER, M. *et al.* Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 35, n. 1, p. 298–307, jan. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.067>. Acesso em: 5 abr 2020.

CARRILLO, I. *et al.* Comparative study of cellulosic components isolated from different Eucalyptus species. **Cellulose**, London, v. 25, n. 2, p. 1011–1029, 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-018-1653-2>. Acesso em: 20 set. 2023.

CARVALHEIRO, F. *et al.* Effective mild ethanol-based organosolv pre-treatment for the selective valorization of polysaccharides and lignin from agricultural and forestry residues. **Energies**, Basel, v. 15, n. 15, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/15/15/5654>. Acesso em: 20 maio 2023.

CHAUHAN, R. *et al.* Thermogravimetric analysis and chemometric based methods for soil examination: Application to soil forensics. **Forensic Chemistry**, Amsterdam, v. 17, n. November 2019, p. 100191, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.forc.2019.100191>. Acesso em: 10 ago. 2023.

CHEN, Y. *et al.* A review on biomass thermal-oxidative decomposition data and machine learning prediction of thermal analysis. **Cleaner Materials**, Oxford, v. 9, n. June, p. 100206, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772397623000394>. Acesso em: 20 nov. 2023.

CHEN, Z. *et al.* Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 192, p. 441–450, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.062>. Acesso em: 5 ago. 2023.

CHENG, K.; WINTER, W. T.; STIPANOVIC, A. J. A modulated-TGA approach to the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis/combustion. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v. 97, p. 1606–1615, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.027>. Acesso em: 5 ago. 2023.

COLLARD, F. X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 38, p. 594–608, 2014.

CONAB - Companhia nacional de abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos:** Safra 2023/2024 - 1º levantamento, p. 1-38. Brasília, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/conab/pt-br/atuacao/informacoes-agropecuarias/safras/safra-de-graos/boletim-da-safra-de-graos>. Acesso em: 1 nov. 2023.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **A cultura do arroz:** guia de cultivo de arroz. 180 p. Brasília, 2015. Disponível em: https://biblioteca.conab.gov.br/phl82/pdf/2015_Cultura_do_arroz.pdf. Acesso: 25 out. 2023.

CORRALES CENTENO, A. *et al.* Valorization of rice husk by hydrothermal processing to obtain valuable bioproducts: xylooligosaccharides and monascus biopigment. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, Oxford, v. 6, n. September, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100358>. Acesso em 12 out. 2023.

COUSINS, D. S. *et al.* Near-infrared spectroscopy can predict anatomical abundance in corn stover. **Frontiers in Energy Research**, Lausanne, v. 10, n. February, p. 1–14, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.836690>. Acesso em: 15 ago. 2023.

COZZANI, V. *et al.* A new method to determine the composition of biomass by thermogravimetric analysis. **The canadian journal of chemical engineering**, Ontario, v. 75, p. 127–133, 1997.

DEVI, A. *et al.* Lignocellulosic biomass valorization for bioethanol production: a circular bioeconomy approach. **Bioenergy Research**, New York, v. 15, n. 4, p. 1820–1841, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12155-022-10401-9>. Acesso em: 5 fev. 2023.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, Algiers, v. 129, p. 695–716, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>. Acesso em: 20 fev. 2023.

DÍEZ, D. *et al.* Determination of hemicellulose, cellulose, and lignin content in different types of biomasses by thermogravimetric analysis and pseudocomponent kinetic model (TGA-PKM method). **Processes**, Basel, v. 8, n. 1048, p. 1–21, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2227-9717/8/9/1048>. Acesso em: 6 maio 2023.

DOREZ, G. *et al.* Effect of cellulose , hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 107, p. 323–331, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.03.017>. Acesso em: 6 maio 2023.

DOROKHOV, V. V.; NYASHINA, G. S.; STRIZHAK, P. A. Thermogravimetric, kinetic study and gas emissions analysis of the thermal decomposition of waste-derived fuels. **Journal of Environmental Sciences**, Beijing, v. 137, p. 155–171, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.02.050>. Acesso em: 15 set 2024.

DUNNIGAN, L. *et al.* Production of biochar from rice husk: Particulate emissions from the combustion of raw pyrolysis volatiles. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 172, p. 1639–1645, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.107>. Acesso em: 13 set. 2023.

EMBRAPA. **Arroz - Portal Embrapa**. Brasília: Embrapa, 2023. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/arroz>. Acesso em: 8 out. 2023.

EMBRAPA SOJA. **Soja em números (safra 2022/23)**. Brasília: Embrapa, 2023. Disponível em: <https://www.embrapa.br/web/portal/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>. Acesso em: 12 out. 2023.

ENRIQUEZ, E.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Alkali and peroxide bleach treatments on spring harvested switchgrass for potential composite application. **BioResources**, Raleigh, v. 11, n. October, p. 9922–9939, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.15376/biores.11.4.9922-9939>. Acesso em: 10 abr. 2023.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanço Energético Nacional: Relatório de síntese 2023**. Rio de Janeiro: EPE, 2023. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2023>. Acesso em: 10 out. 2023.

EVARISTO, R. B. W. *et al.* Evaluation of waste biomass gasification for local community development in central region of Brazil. **Biomass Conversion and Biorefinery**, Berlin, v. 12, n. 7, p. 2823–2834, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-020-00821-y>. Acesso em: 15 abr. 2023.

FAN, Y. *et al.* Effects of the cellulose, xylan and lignin constituents on biomass pyrolysis characteristics and bio-oil composition using the simplex lattice mixture design method. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 138, p. 106–118, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.01.075>. Acesso em: 14 maio 2023.

FAO. Food and Agriculture of the United Nations. **FAOSTAT: food and agricultural data**. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>. Acesso em: 6 set. 2023.

FATMAWATI, A.; NURTONO, T.; WIDJAJA, A. Thermogravimetric kinetic-based computation of raw and pretreated coconut husk powder lignocellulosic composition. **Bioresource Technology Reports**, Amsterdam v. 22, n. January, p. 101500, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589014X23001718>. Acesso em: 5 abr. 2024.

FELIX, C. B. *et al.* A comprehensive review of thermogravimetric analysis in lignocellulosic and algal biomass gasification. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 445, n. May, p. 136730, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136730>. Acesso em: 5 mar. 2023.

FERREIRA, D. C. M. *et al.* Sustainability approaches for agrowaste solution: Biodegradable packaging and microbial polysaccharides bio-production. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 886, n. April, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163922>. Acesso em: 15 set. 2023.

FERREIRA, M. M. C. *et al.* Chemometrics I: multivariate calibration, a tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 5, p. 724–731, 1999.

FERREIRA, F. V *et al.* Isolation and surface modification of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse waste : from a micro- to a nano-scale view. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 436, p. 1113–1122, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.137>. Acesso em: 30 maio 2020.

FREDA, C. *et al.* Mathematical tool from corn stover TGA to determine its composition. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Clifton, v. 167, n. 8, p. 2283–2294, 2012. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12010-012-9756-y>. Acesso em: 18 maio 2023.

GALINA, N. R. *et al.* Comparative study on combustion and oxy-fuel combustion environments using mixtures of coal with sugarcane bagasse and biomass sorghum bagasse by the thermogravimetric analysis. **Journal of the Energy Institute**, London, v. 92, n. 3, p. 741–754, 2019.

GOENKA, R. *et al.* Kinetic analysis of biomass and comparison of its chemical compositions by thermogravimetry, wet and experimental furnace methods. **Waste and Biomass Valorization**, Amsterdam, v. 6, n. 6, p. 989–1002, 2015. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12649-015-9402-3>. Acesso em: 10 maio 2023.

GOMIDE, R. A. C. *et al.* Development and characterization of lignin microparticles for physical and antioxidant enhancement of biodegradable polymers. **Journal of Polymers and the Environment**, New York, v. 28, n. 4, p. 1326–1334, 2020.

GRANGEIRO JÚNIOR, S. **Aplicação de métodos quimiométricos em análises de formas farmacêuticas sólidas lamivudina (3TC) + zidovudina (AZT) baseados na espectrofotometria de absorção na região ultravioleta e do infravermelho próximo**. 132 f. Tese (Doutorado em ciências farmacêuticas). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/2928>. Acesso em: 18 jul. 2024.

GUERRA, A. L. R. G. *et al.* Procedimentos metodológicos de classificação das pesquisas científicas. **Educere - Revista da Educação da UNIPAR**, Umuarama, v. 23, n. 1, p. 303–311, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.25110/educere.v23i1-018>. Acesso: 10 ago. 2025.

GUIZANI, C. *et al.* Fast and quantitative compositional analysis of hybrid cellulose-based regenerated fibers using thermogravimetric analysis and chemometrics. **Cellulose**, London, v. 28, n. 11, p. 6797–6812, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03923-6>. Acesso em: 15 set. 2024.

HO, M. C.; ONG, V. Z.; WU, T. Y. Potential use of alkaline hydrogen peroxide in lignocellulosic biomass pretreatment and valorization – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 112, n. December 2018, p. 75–86, 2019.

IEA - The U.S. Energy Information Administration. **International Energy Outlook 2023 with projections to 2050**. Washington: IEA, 2023. Disponível em: https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/IEO2023_Release_Presentation.pdf. Acesso em: 2 de out. 2023.

IONASHIRO, M. G. **Fundamentos de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz editorial, 2005. 82 p.

JAVIER-ASTETE, R.; JIMENEZ-DAVALOS, J.; ZOLLA, G. Determination of hemicellulose, cellulose, holocellulose and lignin content using FTIR in *Calycophyllum spruceanum* (Benth.) K. Schum. and *Guazuma crinita* Lam. **PLoS ONE**, San Francisco, v. 16, n. 10, p. 1–12, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0256559>. Acesso em: 5 ago. 2024.

KARATEPE, N. N.; SADRIYE, K.; KÜÇÜKBAYRAK, S. Proximate analysis of some Turkish lignites by thermogravimetry. **Thermochimica Acta**, New York, v. 213, p. 147–150, jan. 1993.

KARUPPASAMY VIKRAMAN, V. *et al.* Kinetic and thermodynamic study of finger millet straw pyrolysis through thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 342, n. August, p. 125992, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125992>. Acesso em: 12 abril 2021.

KHAN, M. *et al.* Applications of machine learning in thermochemical conversion of biomass- A review. **Fuel**, Guildford, v. 332, n. May, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236122028794>. Acesso em: 20 abril 2023.

KHANMOHAMMADI, M. *et al.* Simultaneous determination of paracetamol and codeine phosphate in tablets by TGA and chemometrics. **Thermochimica Acta**, New York, v. 530, p. 128–132, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.12.009>. Acesso em: 10 nov. 2024.

KIM, H. *et al.* Progressive deconvolution of biomass thermogram to derive lignocellulosic composition and pyrolysis kinetics for parallel reaction model. **Energy**, Basel, v. 254, p. 124446, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124446>. Acesso em: 10 maio 2023.

KIM, H.; JO, H.; RYU, C. Derivation of kinetic parameters and lignocellulosic composition from thermogram of biomass pyrolysis using convolutional neural network. **International Journal of Energy Research**, Hoboken, v. 2024, n. 1, 2024. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/er/6184508>. Acesso em: 5 ago. 2025.

KONG, H. *et al.* Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Aqueous Solution on Soybean Stalk – based Carbon. **Journal of Environmental Quality**, Madison, 1737–1744, 2011. Disponível em: <https://acsess.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2134/jeq2010.0343>. Acesso em: 8 jul. 2023.

KOUL, B.; YAKOOB, M.; SHAH, M. P. Agricultural waste management strategies for environmental sustainability. **Environmental Research**, San Diego, v. 206, p. 112285, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935121015863>. Acesso: 10 jul. 2023.

KRASZNAI, D. J. *et al.* Compositional analysis of lignocellulosic biomass: conventional methodologies and future outlook. **Critical Reviews in Biotechnology**, Boca Raton, v. 38, n. 2, p. 199–217, 2018. Disponível: Acesso em: 10 set. 2024. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28595468/>. Acesso em: 18 mar. 2025.

KUMAR, P. *et al.* Thermogravimetry and associated characteristics of pearl millet cob and eucalyptus biomass using differential thermal gravimetric analysis for thermochemical gasification. **Thermal Science and Engineering Progress**, Oxford, v. 26, n. April, p. 101104, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2021.101104>. Acesso em: 10 abr. 2023.

KUMAR, P. *et al.* Nanocrystalline cellulose derived from spruce wood: Influence of process parameters. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 221, n. March, p. 426–434, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.09.017>. Acesso em: 30 mar. 2023.

LAMBRECHT, D. M. *et al.* Intensidade e tamanho amostral para avaliar perdas de colheita na cultura da soja. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 27, n.8, p. 593–599, 2023. Disponível: <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v27n8p593-599>. Acesso em: 5 out. 2023.

LEÃO, R. M. *et al.* Environmental and technical feasibility of cellulose nanocrystal manufacturing from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 175, p. 518–529, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.07.087>. Acesso: 15 abr. 2023.

LI, H. D.; XU, Q. S.; LIANG, Y. Z. libPLS: An integrated library for partial least squares regression and linear discriminant analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Amsterdam, v. 176, p. 34–43, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2018.03.003>. Acesso em: 18 ago. 2024.

LI, J. *et al.* Green, efficient extraction of bamboo hemicellulose using freeze-thaw assisted alkali treatment. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 333, n. April, p. 125107, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852421004466>. Acesso em: 12 mar. 2024.

LI, X. *et al.* Improving enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass by bio-coordinated physicochemical pretreatment—A review. **Energy Reports**, Amsterdam, v. 8, p. 696–709, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352484721014542>. Acesso em: 14 mar.2024.

LOPES, F. C. R.; PEREIRA, J. C.; TANNOUS, K. Thermal decomposition kinetics of guarana seed residue through thermogravimetric analysis under inert and oxidizing atmospheres. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 270, n. June, p. 294–302, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418312665>. Acesso em: 17 maio 2023.

LÜHR, C.; PECENKA, R. Development of a model for the fast analysis of polymer mixtures based on cellulose, hemicellulose (xylan), lignin using thermogravimetric analysis and application of the model to poplar wood. **Fuel**, Guildford, v. 277, p. 118169, 2020. Disponível: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236120311650>. Acesso em: 20 maio 2024.

LUO, Y. *et al.* The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic

biomass: A review. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 319, p. 14–24, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586118308411>. Acesso em: 20 abr. 2020.

MA, Q. *et al.* Extraction of natural resources and sustainable renewable energy : COP26 target in the context of financial inclusion. **Resources Policy**, Oxford, v. 82, n. Nov., 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301420723001745>. Acesso em: 25 maio 2024.

MACHADO, A. R. T.; DA SILVA, A. C. Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e espectroscopia no UV/Vís para quantificação de corantes: agilidade e eficiência para estações de tratamentos de efluentes têxteis. **Revista Eletrônica Produção & Engenharia**, Juiz de Fora, v. 4, n. 2, p. 427–432, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.18407/issn.1983-9952.2013.v4.n2.p427-432>. Acesso em: 15 jul. 2024.

MARAFON, A. C. *et al.* Uso da Biomassa para a Geração de Energia. **Embrapa Tabuleiros Costeiros**, Aracaju, v. 211, p. 30, 2016. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1063559>. Acesso em: 5 abr. 2023.

MARTINS, R. P. *et al.* Solubilization of hemicellulose and fermentable sugars from bagasse, stalks, and leaves of sweet sorghum. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 170, p. 113813, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113813>. Acesso em: 5 fev. 2022.

MENDES, R. K. *et al.* Simultaneous determination of different phenolic compounds using electrochemical biosensor and multivariate calibration. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 29, n. 3, p. 482–489, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170160>. Acesso em: 15 jun. 2024.

MONTIPÓ, S. *et al.* Bioprocessing of rice husk into monosaccharides and the fermentative production of bioethanol and lactate. **Cellulose**, London, v. 26, n. 12, p. 7309–7322, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-019-02571-1>. Acesso em: 5 jun. 2021.

MORO, M. K. **Fusão de dados espectrais em quimiometria: Uma abordagem em química do petróleo**. 163 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal Do Espírito Santo, Vitória, 2022. Disponível em: <http://repositorio.ufes.br/handle/10/15921>. Acesso em: 30 Ago. 2024.

MORTARI, D. A. *et al.* Study of Thermal Decomposition and Ignition Temperature of Bagasse, Coal and Their Blends. **Revista de Engenharia Térmica**, New York, v. 9, n. 1–2, p. 81–88, 2010.

MOURA, H. O. M. A. *et al.* Novel methodology for lignocellulose composition, polymorphism and crystallinity analysis via deconvolution of differential thermogravimetry data. **Journal of Polymers and the Environment**, New York, v. 31, n. 5, p. 1915–1924, 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-022-02723-8>. Acesso em: 1 Ago. 2024.

NAÇÕES UNIDAS BRASIL. **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável**. Brasília, 2025. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 2 ago. 2025.

NAWAZ, A. *et al.* Studies of physicochemical characterization and pyrolysis behavior of low-value waste biomass using thermogravimetric analyzer: evaluation of kinetic and thermodynamic parameters. **Bioresource Technology Reports**, Amsterdam, v. 16, p. 100858, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100858>. Acesso em: 15 jul. 2024.

NOGUEIRA, I. D. M. *et al.* Organic solvent fractionation of acetosolv palm oil lignin : the role of its structure on the antioxidant activity. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 122, p. 1163–1172, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813018324723>. Acesso em: 5 mar. 2021.

OLIVEIRA, A. C. L. DE *et al.* Spatial analysis of energy indicators and proposition of alternative generation sources for the Brazilian territory. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 356, n. July, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131894>. Acesso em: 5 Abr. 2023.

OLIVEIRA, F. B. DE *et al.* Production of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse fibers and pith. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 93, p. 48–57, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669016302941>. Acesso em: 20 abr. 2021.

OLIVEIRA, M. R. **Aplicação da análise termogravimétrica na avaliação da interação entre os componentes do bagaço e da palha de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2020.

PANG, C. H. *et al.* Relationship between thermal behaviour of lignocellulosic components and properties of biomass. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 172, p. 312–320, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414012930>. Acesso em: 20 maio 2023.

PAREDES, R. *et al.* Biomass minimum ignition temperature prediction through differential study of thermogravimetric analysis. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, Oxford, v. 92, n. October, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2024.105486>. Acesso em: 10 Ago. 2025.

PAREDES, R.; CASTELLS, B.; TASCÓN, A. Thermogravimetric assessment of biomass: unravelling kinetic, chemical composition and combustion profiles. **Fire**, Basel, v. 7, n. 11, p. 1–22, 2024. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2571-6255/7/11/396>. Acesso em: 10 ago. 2025.

PAYNE, C. E.; WOLFRUM, E. J. Rapid analysis of composition and reactivity in cellulosic biomass feedstocks with near-infrared spectroscopy. **Biotechnology for Biofuels**, London, v. 8, n. 1, p. 1–14, 2015. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1186/s13068-015-0222-2>. Acesso em: 8 ago. 2024.

PEREIRA, L. H. *et al.* Coffee adulterant quantification by derivative thermogravimetry and chemometrics analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 147, n.

13, p. 7353–7362, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-021-11016-6>. Acesso em: 15 ago. 2024.

PEREIRA, P. C. DE S. *et al.* Chemometry in undergraduate chemistry courses: a proposal for the use of multivariate analysis in the determination of pK a. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 8, p. 1417–1425, 2014. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/ZG9sYng77z5sywb5FMvx6Vx/?lang=pt>. Acesso em: 10 set. 2024.

PÉREZ-RODRÍGUEZ, C. P. *et al.* Harnessing Residual Biomass as a Renewable Energy Source in Colombia: A Potential Gasification Scenario. **Sustainability**, Basel, v. 14, n. 19, p. 1–14, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/14/19/12537>. Acesso em: 30 abr. 2023.

PINHEIRO, F. G. C. *et al.* Optimization of the acetosolv extraction of lignin from sugarcane bagasse for phenolic resin production. **Industrial Crops & Products**, Amsterdam, v. 96, p. 80–90, 2017. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.029>. Acesso em: 30 abr. 2020.

PINTOR-IBARRA, L. F. *et al.* Chemical and Energetic Characterization of the Wood of *Prosopis laevigata*: Chemical and Thermogravimetric Methods. **Molecules**, Basel, v. 29, n. 11, p. 1–14, 2024. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/29/11/2587>. Acesso: <https://www.mdpi.com/1420-3049/29/11/2587>. Acesso em: 12 set. 2024.

PIOVANI, J. T.; TRIGOSO, F. B. M. Perspectivas energéticas no Brasil e no Mundo. In: VIDAL, L. C. *et al.* **Engenharias - automação, robótica, metrologia e energia**: estudos e tendências. Guarujá: Científica Digital LTDA, 2023. v. 2, p. 131–149.

PÍPOLO, A. E. *et al.* Teores de óleo e proteína em soja: fatores envolvidos e qualidade para a indústria. **Comunicado Técnico 86 Embrapa**, Londrina, p. 1–15, n. mar., 2015. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1025298>. Acesso em: 8 jul. 2023.

POSTAWA, K. *et al.* Analyzing the kinetics of waste plant biomass pyrolysis via thermogravimetry modeling and semi-statistical methods. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 344, n. Oct., 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126181>. Acesso em: 10 maio 2023.

PRADHAN, P.; MAHAJANI, S. M.; ARORA, A. Production and utilization of fuel pellets from biomass: A review. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 181, n. August, p. 215–232, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.021>. Acesso em: 8 jul. 2023.

PRADO, A. G. S. *et al.* Thermal diesel-like analysis quality control by thermal and chemometric analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 110, n. 2, p. 865–872, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1862-5>. Acesso em: 20 ago. 2024.

PRADO, K. S.; SPINACÉ, M. A. S. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from pineapple crown waste and their potential uses. **International Journal of Biological**

Macromolecules, Guildford, v. 122, p. 410–416, 2019. Acesso em: 15 set. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014181301833976X>. Acesso em: 16 abr. 2021.

PRIMAZ, C.; GIL-CASTELL, O.; RIBES-GREUS, A. Strategies towards thermochemical valorisation of spent coffee grounds (SCG): Kinetic analysis of the thermal and thermo-oxidative decomposition. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 174, n. May, p. 106840, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953423001381>. Acesso em: 10 out. 2023.

PROTÁSIO, T. DE 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**, Oxford, v. 143, n. May, 2020. Disponível: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096195342030369X>. Acesso em: 15 ago. 2023.

QUIROGA, L. C. R.; BALESTIERI, J. A. P.; ÁVILA, I. Thermal behavior and kinetics assessment of ethanol/gasoline blends during combustion by thermogravimetric analysis. **Applied Thermal Engineering**, Oxford, v. 115, p. 99–110, mar. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135943111634025X>. Acesso em: 20 abr. 2020.

RAÍZEN. **Cana-de-açúcar**: tudo sobre sua importância e versatilidade. Disponível em: <https://www.raizen.com.br/blog/cana-de-acucar-importancia-e-versatilidade#:~:text=A%20cana-de-a%C3%A7%C3%BAcar%20%C3%A9,a%20cevada%20e%20outras%20gram%C3%ADneas>. Acesso: 30 de set. 2023.

REGO, F. *et al.* Fast determination of lignocellulosic composition of poplar biomass by thermogravimetry. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 122, p. 375–380, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953419300467>. Acesso em: 20 abr. 2020.

RICCIULLI, M. O. *et al.* Interaction among lignocellulosic biomass components in thermochemical processes. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 182, n. May, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953424000266>. Acesso em: 20 jun. 2024.

RODRIGUES, J. S. *et al.* Isolamento e caracterização de lignina acetossolve extraída do bagaço de cana-de-açúcar. **Revista virtual de química**, Niterói, v. 12, n. 4, p. 867–877, 2020. Disponível em: <https://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/3213>. Acesso em: 20 out. 2021.

ROSAS-ABURTO, A. *et al.* Determination of the composition of lignocellulosic biomasses from combined analyses of thermal, spectroscopic, and wet chemical methods. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Texas, v. 60, n. 9, p. 3502–3515, 2021. Disponível: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.0c05243>. Acesso em: 15 jun. 2022.

SAIDUR, R. *et al.* A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 15, n. 5, p. 2262–2289, 2011. Disponível: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032111000578>. Acesso em: 10 abr.

2020.

SALDARRIAGA, J. F. *et al.* Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA). **Fuel**, Guildford, v. 140, p. 744–751, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114010199>. Acesso em: 20 maio 2022.

SALIBA, E. D. O. S. *et al.* Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 31, n. 5, p. 917–928, 2001.

SAMAL, B. *et al.* Influence of process parameters on thermal characteristics of char from co-pyrolysis of eucalyptus biomass and polystyrene: Its prospects as a solid fuel. **Energy**, Basel, v. 232, p. 121050, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544221012986>. Acesso em: 15 mar. 2023.

SANTANA, D. A. R. *et al.* Pelletizing of lignocellulosic wastes as an environmentally friendly solution for the energy supply: insights on the properties of pellets from Brazilian biomasses. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 28, n. 9, p. 11598–11617, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-020-11401-y>. Acesso em: 10 set. 2022.

SANTANA, F. B. *et al.* Experimento didático de quimiometria para classificação de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio combinado com análise discriminante por mínimos quadrados parciais: um tutorial, parte V. **Química Nova**, São Paulo, v. 43, n. 3, p. 371–381, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170480>. Acesso em: 20 jul. 2024.

SANTOS, B. V. *et al.* Use of an (Hemi) cellulolytic enzymatic extract produced by Aspergilli Species Consortium in the saccharification of biomass sorghum. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Clifton, v. 189, n. 1, p. 37–48, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12010-019-02991-6>. Acesso em: 1 out. 2022.

SANTOS, B. V. *et al.* Biomass sorghum: effect of acid, basic and alkaline peroxide pretreatments on the enzymatic hydrolysis and ethanol production. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 64, p. 1–10, 2021.

SEGAL, L. *et al.* An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, Princeton, v. 29, p. 786–794, 1959.

SENA, M. M.; ALMEIDA, M. R. Quimiometria Aplicada aos Dados Espectrais no Infravermelho Próximo. In: TIBOLA, C. S. *et al.* **Espectroscopia no infravermelho próximo para avaliar indicadores de qualidade tecnológica e contaminantes em grãos**, p. 31–50. Brasília: Embrapa, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/items/acbfb0fb-7f9f-4041-847a-12b5e7444bb9>. Acesso em: 20 out. 2024.

SENG HUA, L. *et al.* Engineering wood products from Eucalyptus spp. **Advances in Materials Science and Engineering**, New York, v. 2022, p. 1-14, 2022. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2022/8000780>. Acesso em: 1 out. 2023.

SGANZERLA, W. G. *et al.* Cost analysis of subcritical water pretreatment of sugarcane straw and bagasse for second-generation bioethanol production: a case study in a sugarcane mill. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, Chichester, v. 16, n. 2, p. 435–450, 2022. Disponível em: <https://scijournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbb.2332>. Acesso: 15 jul. 2023.

SHARMA, A. *et al.* Critical insights into pyrolysis and co-pyrolysis of poplar and eucalyptus wood sawdust: physico-chemical characterization, kinetic triplets, reaction mechanism, and thermodynamic analysis. **Renewable Energy**, Algiers, v. 210, n. April, p. 321–334, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148123005165>. Acesso em: 1 nov. 2023.

SILVA, D. F. DA *et al.* Características morfológicas , melhoramento genético e densidade de plantio das culturas do sorgo e do milho : uma revisão. **Research, Society and Development**, Vargem Grande Paulista, v. 10, n. 3, p. 1–9, 2021. Disponível em: <https://rsdjournal.org/rsd/article/view/13172>. Acesso em: 1 dez. 2023.

SILVA, S. B. *et al.* Influence of physical and chemical compositions on the properties and energy use of lignocellulosic biomass pellets in Brazil. **Renewable Energy**, Algiers, v. 147, p. 1870–1879, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148119314752>. Acesso em: 1 jul. 2023.

SILVA, R. L. DA *et al.* Experimental investigation on eucalyptus sawdust torrefaction for energy properties upgrading. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 48, n. 125, p. 1–11, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.18671/scifor.v48n125.01>. Acesso em: 10 jul. 2023.

SILVA, M. F. F. *et al.* Energy potential evaluation of agroindustrial waste. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 14, n. 1, p. 46–49, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20210097>. Acesso em: 10 jun. 2023.

SIMEONE, M. L. F. *et al.* Produção e caracterização de pellets de sorgo biomassa. **Brazilian Applied Science Review**, Curitiba, v. 2, n. 5, p. 1682–1695, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.34115/basr.v2i5.478>. Acesso em: 30 abr. 2023.

SINGH, K. *et al.* Determination of composition of cellulose and lignin mixtures using thermogravimetric analysis. **Journal of Energy Resources Technology**, v. 131, n. 2, p. 0222011–0222016, 2009.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed. São Paulo: Editora Thomson, 2006.

SLUITER, A. *et al.* Determination of Ash in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP). **National Renewable Energy Laboratory (NREL)**, Golden, n. Jan. 2005. Disponível em: <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42622.pdf>. Acesso em: 220 abr. 2020.

SLUITER, A. *et al.* Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples: Laboratory Analytical Procedure (LAP). **National Renewable Energy Laboratory (NREL)**, Golden, n. March, 2008a. Disponível em: <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42621.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2020.

SLUITER, A. *et al.* Determination of extractives in biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP). **National Renewable Energy Laboratory (NREL)**, Golden, n. January, 2008b. Disponível em: <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42619.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2020.

SLUITER, A. *et al.* Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP). **National Renewable Energy Laboratory (NREL)**, Golden, n. August, 2012. Disponível em: <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy13/42618.pdf>. Acessado em: 20 abr. 2020.

SLUITER, J. B. *et al.* Compositional analysis of lignocellulosic feedstocks: review and description of methods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 58, n. 16, p. 9043–9053, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf1008023>. Acesso em: 15 abr. 2021.

SONG, J. *et al.* Data driven pathway analysis and forecast of global warming and sea level rise. **Scientific Reports**, London, p. 1–14, 2023. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-023-30789-4>. Acesso em: 10 mai. 2024.

SOPHONRAT, N.; WOOLDRIDGE, M. Revisiting biomass compositions determination using thermogravimetric analysis and independent parallel reaction model. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 739, n. April, p. 179814, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603124001539>. Acesso em: 5 ago. 2025.

SOUZA, A. M.; POPPI, J. Teaching experiment of chemimetry for exploratory analysis of edible vegetable oils by middle infrared spectroscopy and analysis of main components: a tutorial, Part I. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 35, n. 1, p. 223–229, 2012. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/9JsN7MQQygc4CX46svZLJ4p/?lang=pt>. Acesso em: 20 jul. 2024.

SOUZA, A. M. DE *et al.* Experimento didático de quimiometria para calibração multivariada na determinação de paracetamol em comprimidos comerciais utilizando espectroscopia no infravermelho próximo: um tutorial, parte II. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 7, p. 1057–1065, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000700022>. Acesso em: 20 jul. 2024.

SUN, Y. *et al.* Structural and thermal characterization of hemicelluloses isolated by organic solvents and alkaline solutions from *Tamarix austromongolica*. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 102, n. 10, p. 5947–5951, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.03.012>. Acesso em: 20 abr. 2021.

TIAN, S. Q.; ZHAO, R. Y.; CHEN, Z. C. Review of the pretreatment and bioconversion of lignocellulosic biomass from wheat straw materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 91, n. March, p. 483–489, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.113>. Acesso em: 20 abr. 2021.

TORQUATO, L. D. M. *et al.* New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO₂ atmosphere. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 128, n. 1, p. 1–14, abr. 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-016->

5882-z. Acesso em: 10 mai. 2023.

URTIGA, S. C. DA C. *et al.* Xylan microparticles for controlled release of mesalamine: Production and physicochemical characterization. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 250, n. March, p. 1–9, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116929>. Acesso em: 15 abr. 2021.

VAIDYA, A. A. *et al.* A review on organosolv pretreatment of softwood with a focus on enzymatic hydrolysis of cellulose. **Biomass Conversion and Biorefinery**, Berlin, n. 0123456789, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-022-02373-9>. Acesso em: 20 jan. 2023.

VIEIRA, F. R. *et al.* Optimization of slow pyrolysis process parameters using a fixed bed reactor for biochar yield from rice husk. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 132, n. June 2019, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105412>. Acesso em: 30 ago. 2023.

VU, H. P. *et al.* A comprehensive review on the framework to valorise lignocellulosic biomass as biorefinery feedstocks. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 743, p. 140630, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140630>. Acesso em: 20 jul. 2023.

WANG, C. *et al.* Structure and distribution changes of Eucalyptus hemicelluloses during hydrothermal and alkaline pretreatments. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 133, p. 514–521, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813018352024>. Acesso: 18 abr. 2021.

WATKINS, D. *et al.* Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of materials research and technology**, Rio de Janeiro, v. 4, n. 1, p. 26–32, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009>. Acesso em: 20 mar. 2022.

WEI, J. *et al.* COP29: Progresses and challenges to global efforts on the climate crisis. **Innovation**, New York, v. 6, n. 1, p. 100748, 2025. Disponível: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666675824001863>. Acesso: 5 ago. 2025.

WEN, J. L. *et al.* Comparative study of alkali-soluble hemicelluloses isolated from bamboo (*Bambusa rigida*). **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v. 346, n. 1, p. 111–120, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008621510004398>. Acesso em: 10 set. 2021.

WU, Z. *et al.* Quantitative analysis of pyrolysis characteristics and chemical components of tobacco materials based on machine learning. **Frontiers in Chemistry**, Lausanne, v. 12, n. February, p. 1–11, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fchem.2024.1353745>. Acesso em: 116 nov. 2024.

XAVIER, C. S. F. *et al.* Drying and evaluation of sugarcane bagasse, as adsorbent of textile dyes present in aqueous solutions. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 26, n. 1, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210001.1237>. Acesso em: 10 jun. 2023.

YUE, Z. *et al.* Structure of corn bran hemicelluloses isolated with aqueous ethanol solutions and their potential to produce furfural. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 288, n. July 2021, p. 119420, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119420>. Acesso em: 20 maio 2023.

ZENG, Y.; HIMMEL, M. E.; DING, S. Y. Visualizing chemical functionality in plant cell walls. **Biotechnology for Biofuels**, London, v. 10, n. 1, p. 1–16, 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1186/s13068-017-0953-3>. Acesso em: 30 jul. 2023

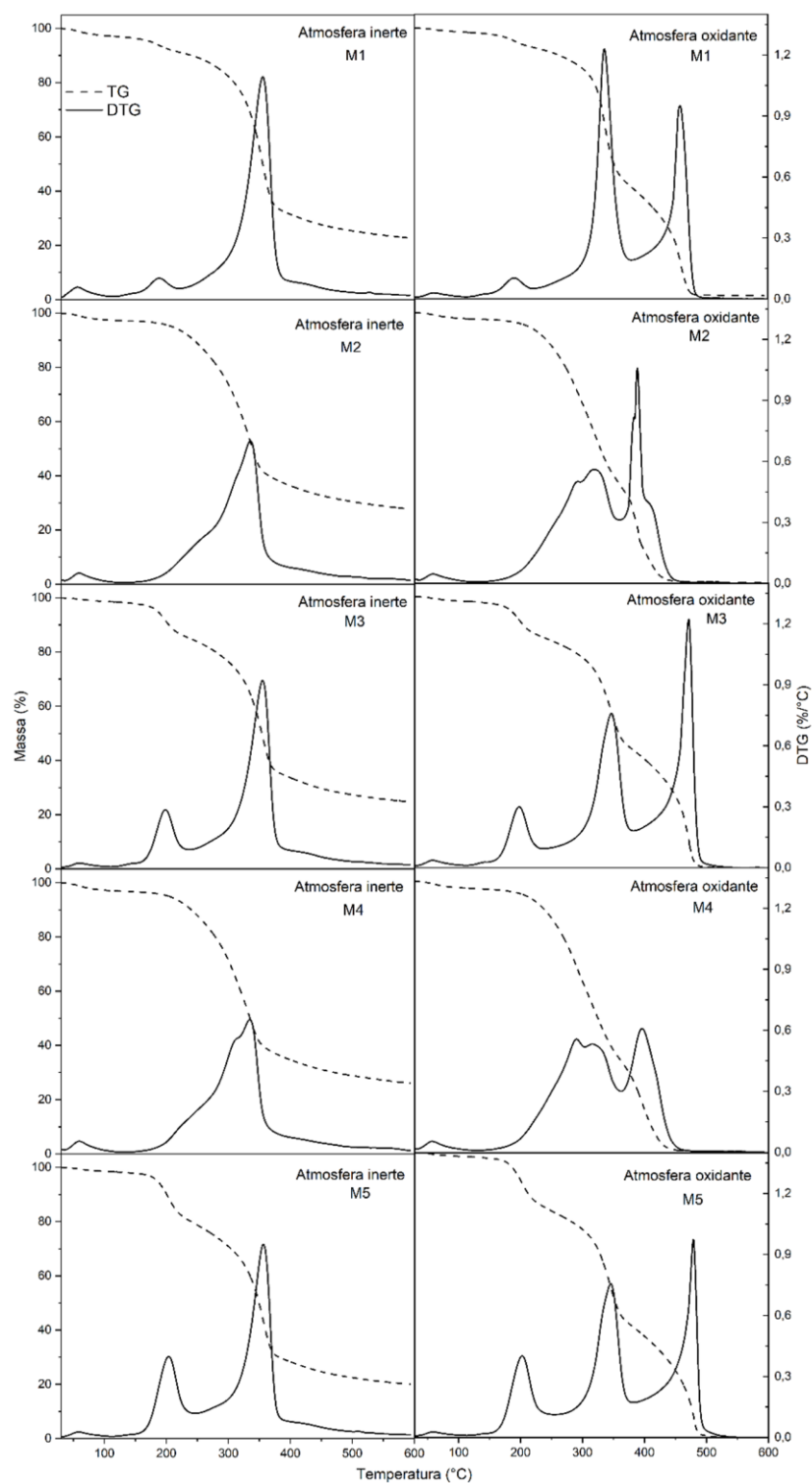
ZHANG, L.; LI, K.; ZHU, X. Study on two-step pyrolysis of soybean stalk by TG-FTIR and Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 127, n. August, p. 91–98, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.08.019>. Acesso em: 1 nov. 2023.

ZHANG, X. M. *et al.* Pretreatment of partially delignified hybrid poplar for biofuels production: Characterization of organosolv hemicelluloses. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 33, n. 2, p. 310–316, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.11.016>. Acesso em: 20 jul. 2023.

ZHUANG, J. *et al.* Ferric chloride aided peracetic acid pretreatment for effective utilization of sugarcane bagasse. **Fuel**, Guildford, v. 319, n. March, p. 123739, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123739>. Acesso em: 18 maio 2023.

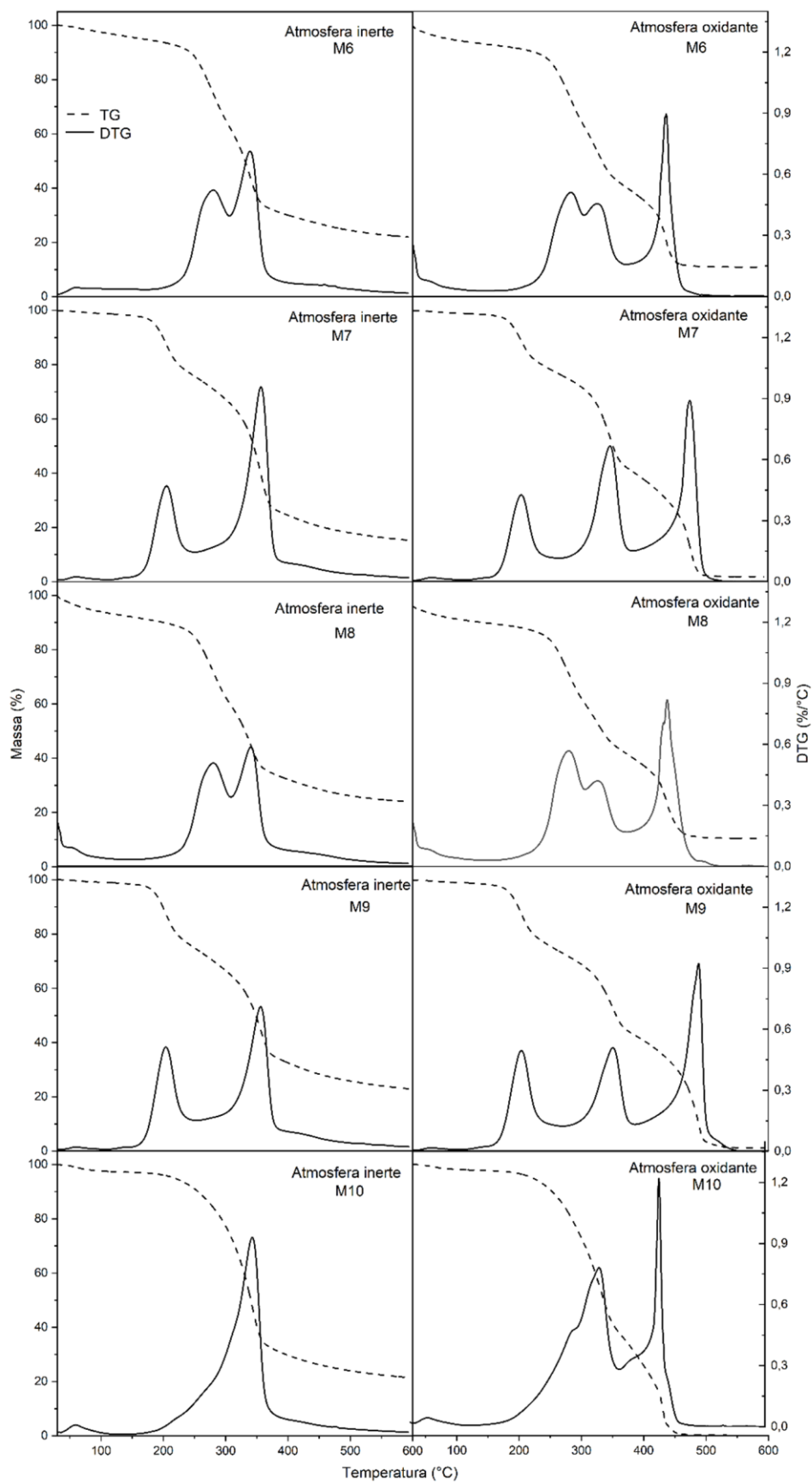
APÊNDICE A - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS BIOMASSAS SINTÉTICAS

Figura 27 - Curvas TG/DTG para as biomassas sintéticas M1, M2, M3, M4 e M5



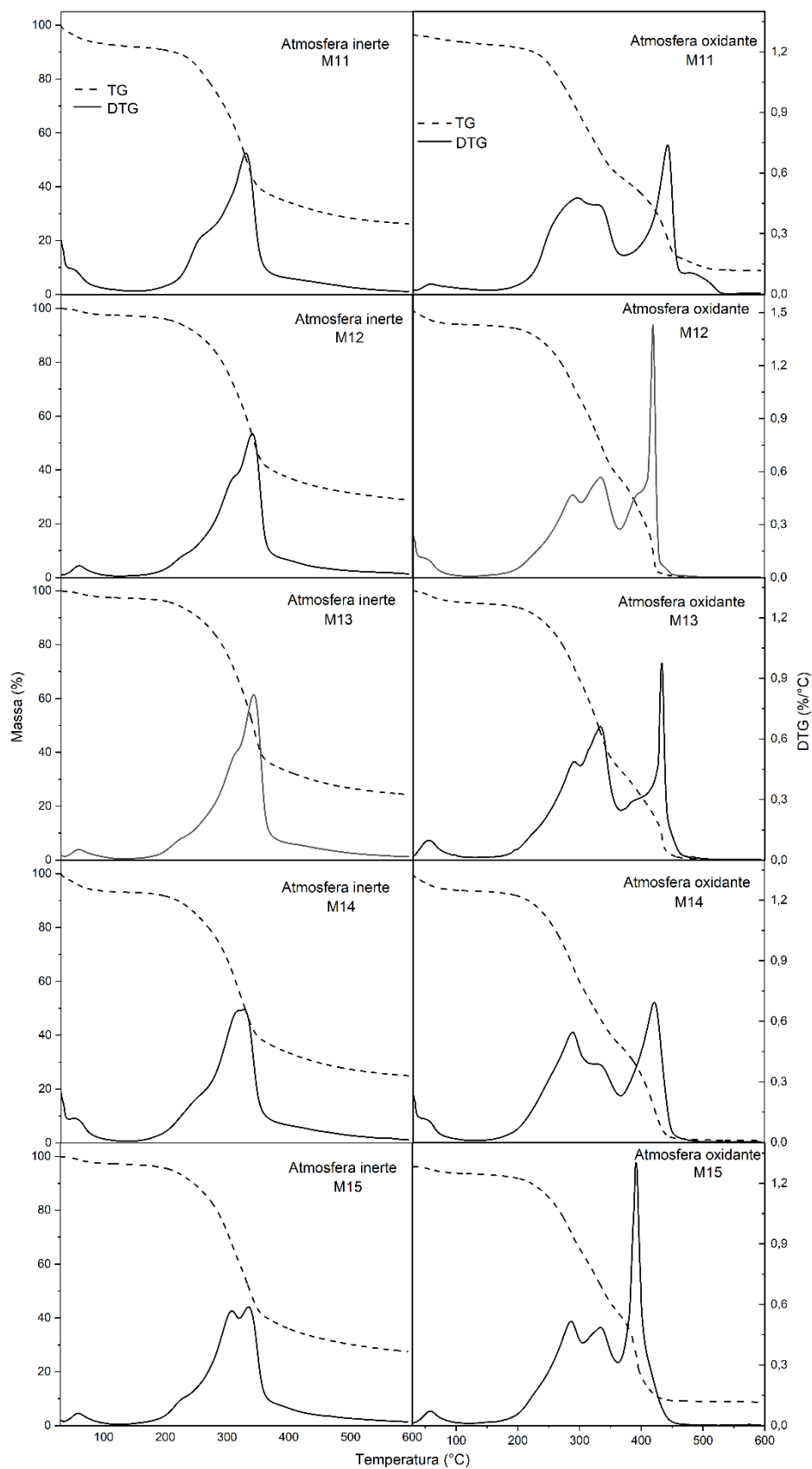
Fonte: autoria própria

Figura 28 - Curvas TG/DTG para as biomassas sintéticas M6, M7, M8, M9 e M10



Fonte: autoria própria

Figura 29 - Curvas TG/DTG das biomassas sintéticas M11, M12, M13, M14 e M15

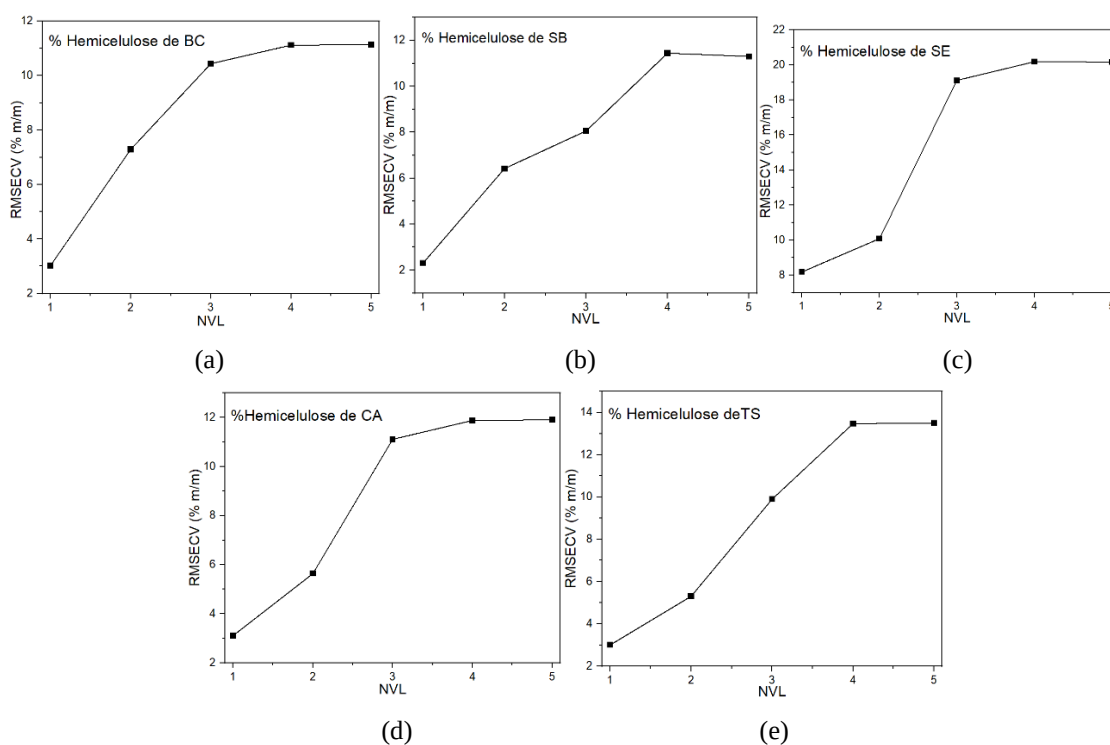


Fonte: autoria própria

APÊNDICE B - CURVAS PRODUZIDAS NA VALIAÇÃO CRUZADA

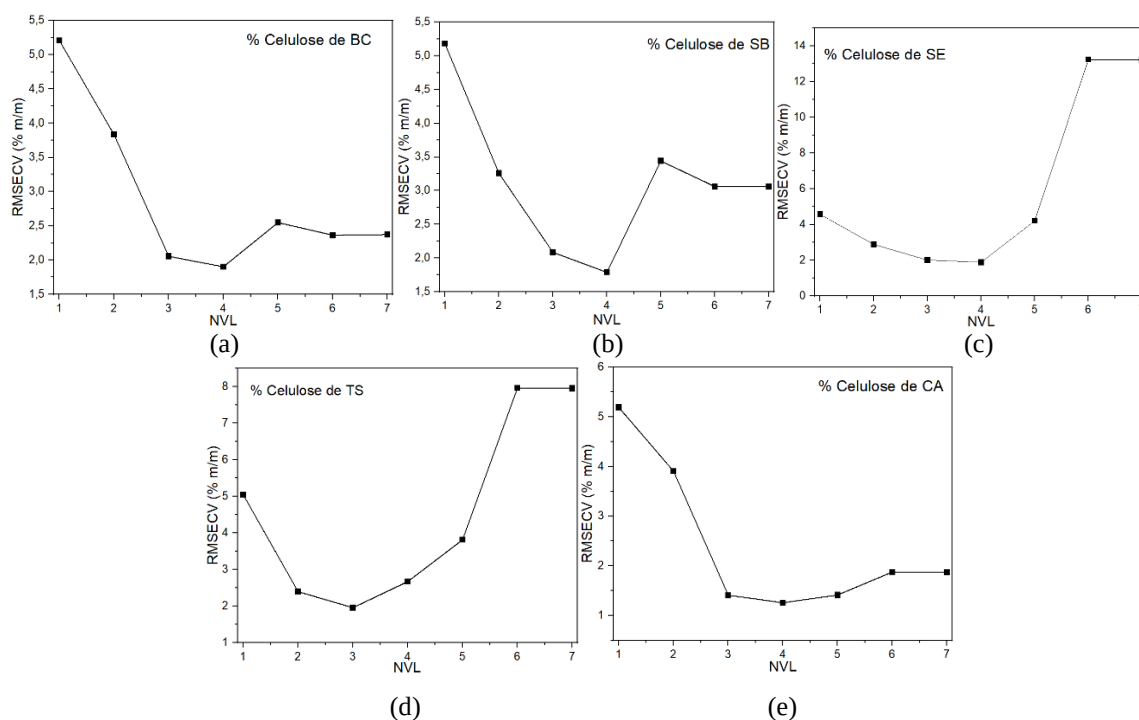
Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos pela validação cruzada para a escolha do número de variáveis latentes para cada modelo de calibração.

Figura 30 - RMSECV *versus* número de variáveis latentes das amostras em atmosfera inerte para as variáveis resposta: (a) %Hemicelulose de BC; (b) %Hemicelulose de SB; (c) %Hemicelulose de SE; (d) %Hemicelulose de CA; (e) %Hemicelulose de TS



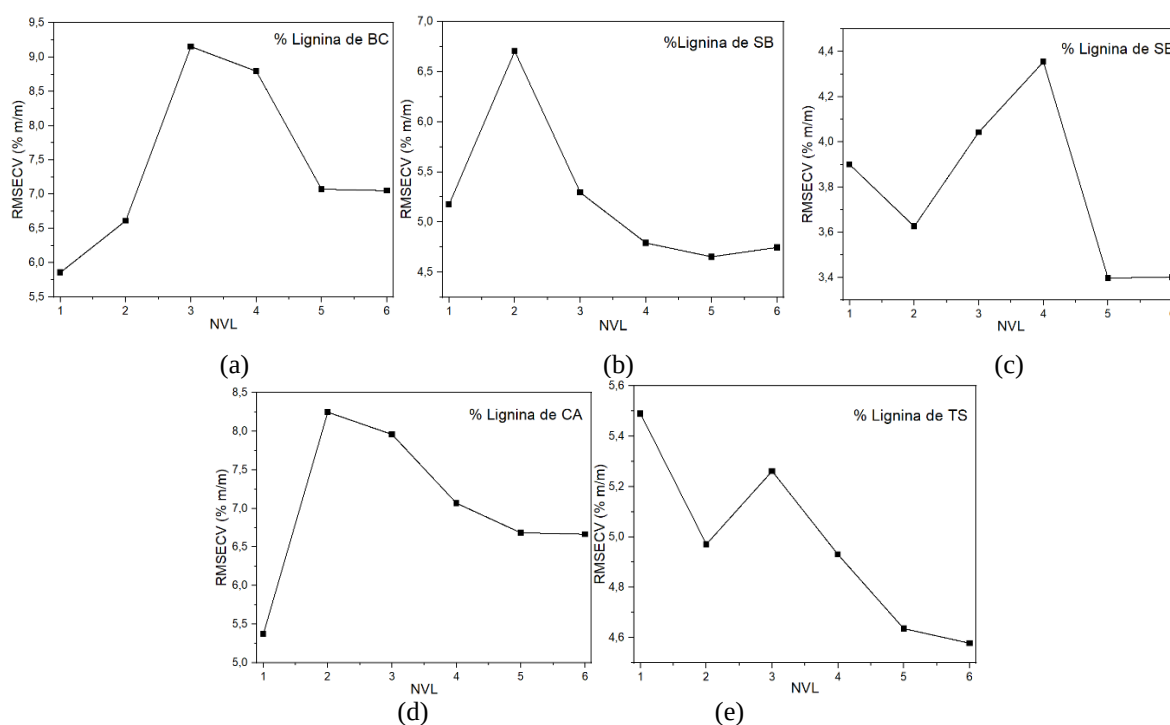
Fonte: autoria própria

Figura 31 - RMSECV *versus* número de variáveis latentes das amostras em atmosfera inerte para as variáveis resposta: (a) % Celulose de BC; (b) % Celulose de SB; (c) % Celulose de SE; (d) % Celulose de CA; (e) % Celulose de TS



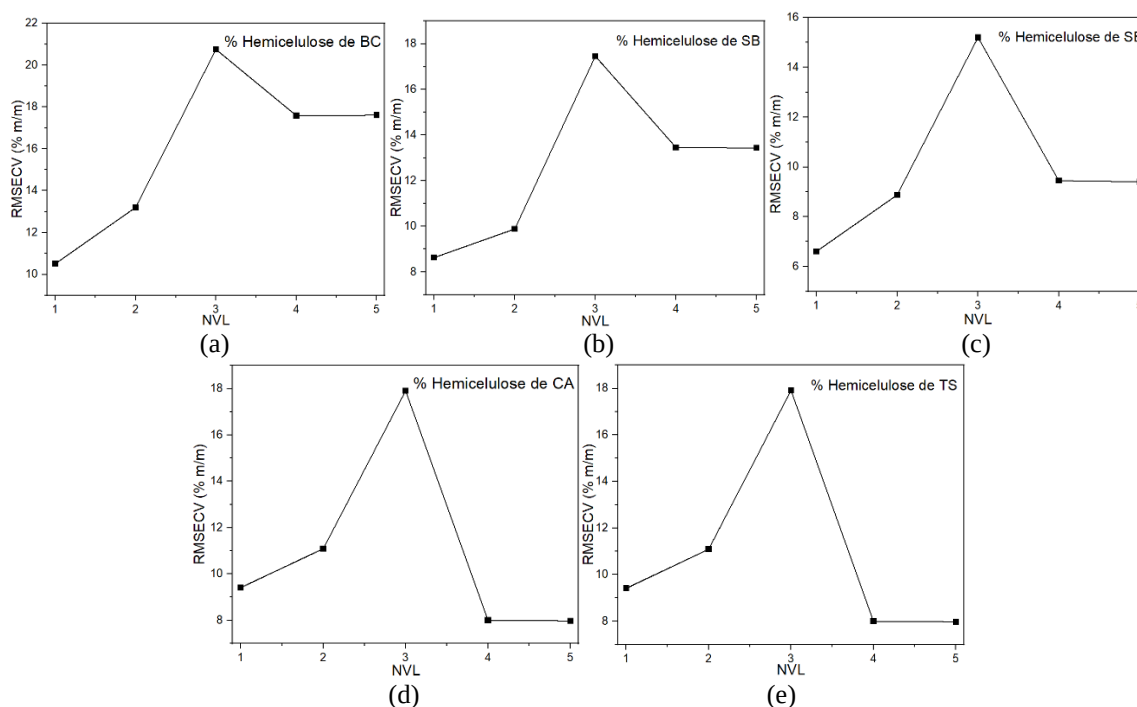
Fonte: autoria própria

Figura 32 - RMSECV *versus* número de variáveis latentes das amostras em atmosfera inerte para as variáveis resposta: (a) % Lignina de BC; (b) % Lignina de SB; (c) % Lignina de SE; (d) % Lignina de CA; (e) % Lignina de TS



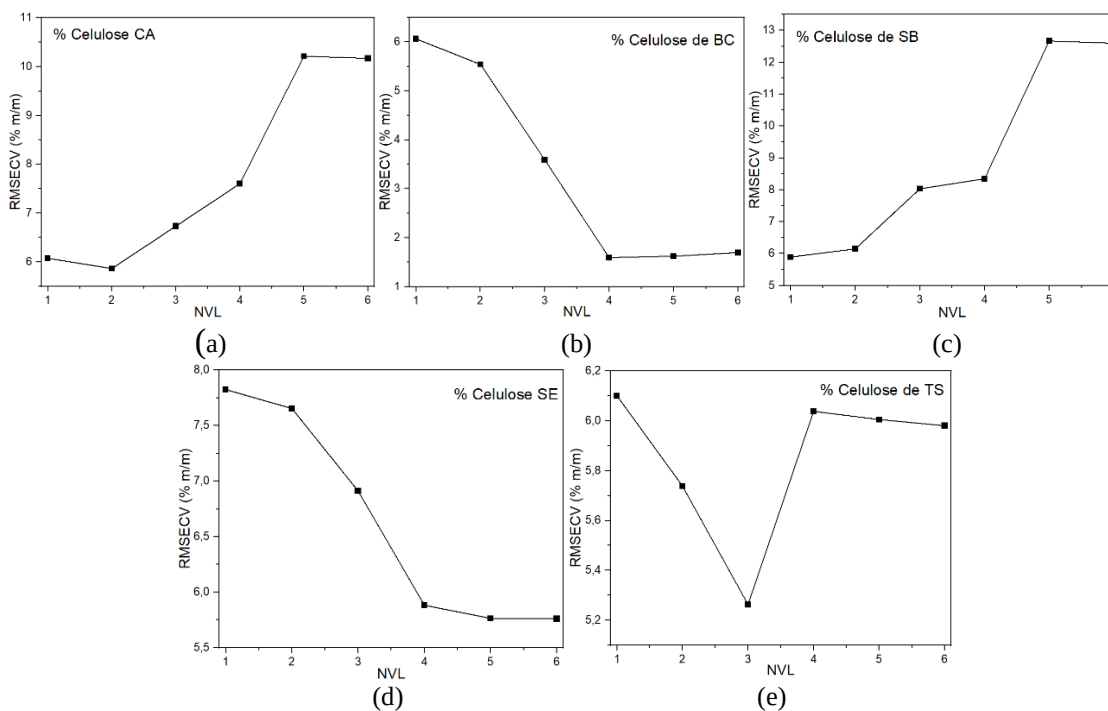
Fonte: autoria própria

Figura 33 - RMSECV *versus* número de variáveis latentes das amostras em atmosfera oxidante para as variáveis resposta: (a) %Hemicelulose de BC; (b) %Hemicelulose de SB; (c) %Hemicelulose de SE; (d) %Hemicelulose de CA; (e) %Hemicelulose de TS



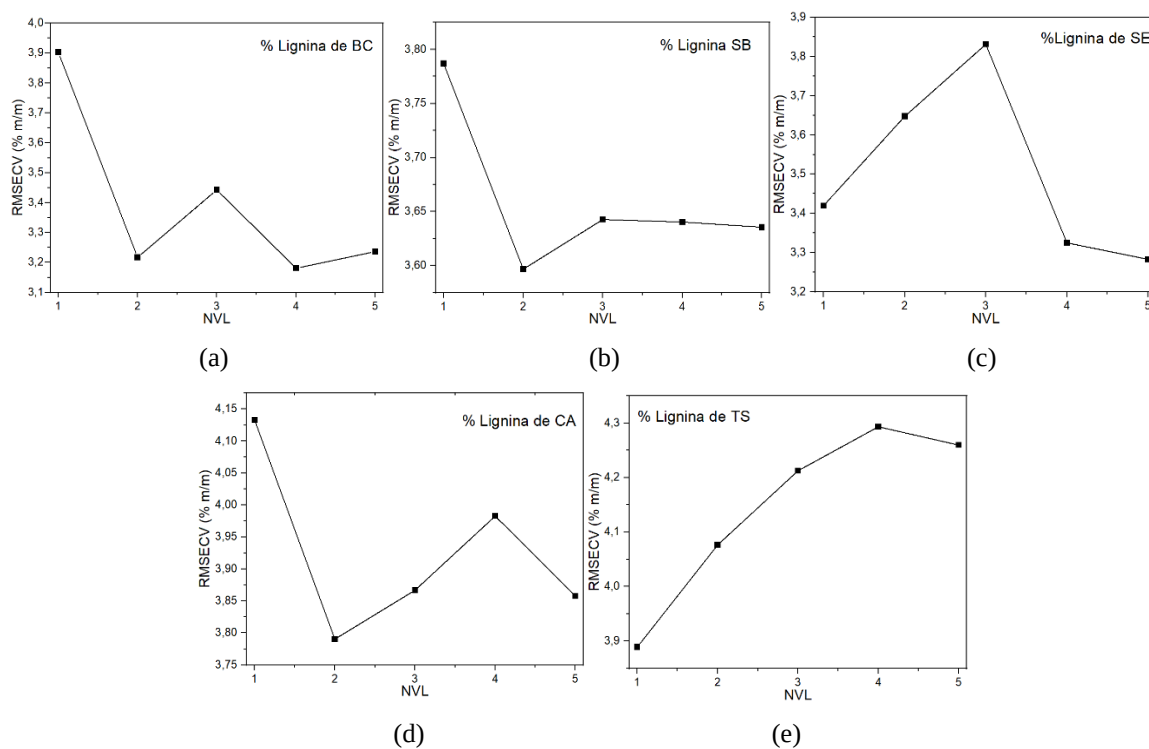
Fonte: autoria própria

Figura 34 - RMSECV *versus* número de variáveis latentes das amostras em atmosfera oxidante para as variáveis resposta: (a) %Celulose de BC; (b) % Celulose de SB; (c) % Celulose de SE; (d) % Celulose de CA; (e) % Celulose de TS



Fonte: autoria própria

Figura 35 - RMSECV *versus* número de variáveis latentes das amostras em atmosfera oxidante para as variáveis resposta: (a) %Lignina de BC; (b) % Lignina de SB; (c) % Lignina de SE; (d) % Lignina de CA; (e) % Lignina de TS



Fonte: autoria própria