



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Campus de Guaratinguetá - SP

MIRIAM RICCIULLI DE OLIVEIRA

**Aplicação da análise termogravimétrica na avaliação da interação entre os componentes
do bagaço e da palha de cana-de-açúcar**

Guaratinguetá

2020

Miriam Ricciulli de Oliveira

Aplicação da análise termogravimétrica na avaliação da interação entre os componentes do bagaço e da palha de cana-de-açúcar

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Energia.

Orientadora: Profa. Dra. Ivonete Ávila
Coorientadora: Profa. Dra. Eliana Vieira Canettieri
Coorientadora: Dra. Gretta Larisa Aurora Arce Ferrufino

Guaratinguetá - SP

2020


O48a	<p>Oliveira, Miriam Ricciulli de</p> <p>Aplicação da análise termogravimétrica na avaliação da interação entre os componentes do bagaço e da palha de cana-de-açúcar / Miriam Ricciulli de Oliveira – Guaratinguetá, 2020.</p> <p>102 f : il.</p> <p>Bibliografia: f. 93-98</p> <p>Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2020.</p> <p>Orientadora: Prof^ª Dr^ª. Ivonete Ávila</p> <p>Coorientadoras: Prof.^a Dra^a Eliana Vieira Canettieri</p> <p>Prof.^a Dr^a Gretta Larisa Aurora Arce Ferrufino</p> <p>1. Biomassa. 2. Termogravimetria. 3. Bagaço de cana. I. Título</p> <p style="text-align: right;">CDU 620.91(043)</p>
------	--

MIRIAM RICCIULLI DE OLIVEIRA


ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”


PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO : MESTRADO

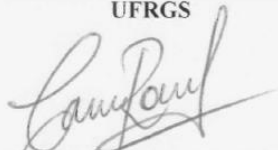
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof.ª Dr.ª. Ivonte Ávila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof.ª Dr.ª. IVONETE ÁVILA
Orientadora / UNESP/FEG


Prof.ª Dr.ª. DANIELA ANDRESA MORTARI
UFRGS


Prof. Dr. CARLOS MANUEL ROMERO LUNA
UNESP/ITAPEVA

DADOS CURRICULARES

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 Engenharia Industrial Química
EEL/USP

À minha família e amigos, pela torcida
e apoio ao longo desta caminhada.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me guiado durante esses anos, me dando saúde e força, tornando possível a conclusão desta caminhada.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório Combustão e Captura de Carbono (LC₃) do Departamento de Energia da FEG/UNESP que forneceu a base para a realização deste projeto,

As minhas coorientadoras Prof. Dr.^a Eliana Vieira Canettieri e Dra. Gretta Larisa Aurora Arce Ferrufino pela aprendizagem, incentivo e oportunidade.

Aos meus colegas de laboratório, que me acompanharam durante esta jornada.

Em especial, a minha orientadora Prof. Dr.^a Ivonete Ávila, pela dedicação e contribuição para a realização deste trabalho.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela concessão da bolsa de mestrado.

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - código de financiamento 001."

“A vida nunca é fácil para aqueles que sonham.”

Robert James Waller

RESUMO

A biomassa apresenta-se como uma promissora alternativa aos combustíveis fósseis por ser renovável, de baixo custo e amplamente disponível. Esta pode ser obtida a partir de resíduos agroindustriais mostrando-se como um importante modelo de energia sustentável. Os principais componentes da biomassa são hemicelulose, celulose e lignina e, por possuírem diferentes propriedades químicas, influenciam diretamente na eficiência de um processo de conversão termoquímica. Metodologias convencionais atualmente aceitas na determinação dos principais componentes da biomassa requerem maior tempo e possuem alto custo. A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica rápida e de baixo custo, resultando em curvas TG/DTG que fornecem uma indicação do percentual de cada um dos componentes da biomassa. Entretanto, não há uma metodologia aceita no sentido de substituir o método convencional por via úmida na determinação dos constituintes de materiais lignocelulósicos. Portanto, o objetivo deste estudo é avaliar o efeito da interação entre os componentes do bagaço e da palha de cana-de-açúcar (hemicelulose, celulose e lignina), isolados por diferentes tratamentos químicos, por meio da análise de sinergismo em ensaios termogravimétricos. Este estudo contribuirá para a elaboração de uma metodologia para determinação dos teores desses componentes por meio da análise termogravimétrica, com precisão similar aos métodos convencionais. Os resultados da caracterização química e a caracterização físico-química pela técnica de FTIR e DRX dos componentes isolados das biomassas mostraram que os tratamentos químicos foram adequados para o isolamento da celulose e lignina, porém para a hemicelulose verificou-se a necessidade de buscar uma metodologia mais adequada para seu isolamento. Pela TG, observou-se os eventos de decomposição de cada amostra em atmosfera inerte (N_2) e oxidante (ar sintético) e realizou-se um estudo de sinergismo entre os componentes por meio de diferentes misturas preparadas entre eles. Ao comparar as curvas DTG experimentais (DTG_{exp}) e DTG teóricas (DTG_{teo}) das misturas, verificou-se efeito sinérgico entre os componentes isolados, indicado pela diferença entre os perfis de decomposição, principalmente em temperaturas acima de $350^\circ C$, atribuindo o sinergismo a presença de lignina nas amostras. Ressalta-se que a diferença entre as curvas DTG_{exp} e DTG_{teo} é melhor evidenciado em atmosfera oxidante do que em inerte, onde os perfis de decomposição são muito semelhantes.

PALAVRAS-CHAVE: Análise termogravimétrica. Biomassa. Isolamento dos componentes. Bagaço de cana-de-açúcar. Palha de cana-de-açúcar.

ABSTRACT

Biomass presents itself as a promising alternative energy source to replace or reduce the use of fossil fuels because it is renewable, low cost and widely available. This can be obtained from agro-industrial waste, showing itself as an important model of sustainable energy. The main components of biomass are hemicellulose, cellulose and lignin and, due to their different chemical properties, they directly influence the efficiency of a thermochemical conversion process. Currently, the accepted methodologies for determining the main components of biomass require time and are expensive. Thermogravimetric analysis (TGA) is a fast and low-cost technique, resulting in TGA/DTG curves that provide an indication of the percentage of each biomass components. However, there is no accepted methodology in the sense to replace the conventional wet method use to determining the lignocellulosic materials components. Therefore, the objective of this study is to evaluate the effect of the interaction between the components of sugarcane bagasse and straw (hemicellulose, cellulose and lignin), isolated by different chemical treatments, through the analysis of synergism in thermogravimetric tests. This study will contribute to the development of a methodology for determining the content of these components through thermogravimetric analysis, with precision similar to conventional methods. The results of chemical characterization and physico-chemical characterization by FTIR and DRX technique of the components isolated from sugarcane bagasse and straw showed that the chemical treatments were adequate for the isolation of cellulose and lignin. However, further studies should be performed to develop an adequate methodology for hemicellulose isolation. Through the thermogravimetric analysis, the decomposition events of each sample were observed in an inert atmosphere (N₂) and oxidant (synthetic air) and a study of synergism between the components was carried out by means of mixtures prepared between them. When comparing the DTG_{exp} and DTG_{teo} curves of the mixtures, it was found that the pure components had a synergistic effect due to the difference between the degradation profiles, mainly at temperatures above 350 °C, attributing synergism to the presence of lignin in the samples. It is noteworthy that the difference between the DTG_{exp} and DTG_{teo} curves is better evidenced in an oxidizing atmosphere than in an inert atmosphere, where the degradation profiles are very similar.

KEYWORDS: Thermogravimetric analysis. Biomass. Isolation of components. Sugarcane bagasse. Sugarcane straw.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução do número de documentos publicados por ano envolvendo os termos “Biomass”, “Chemical Composition” e “Thermogravimetric”	22
Figura 2 - Evolução do número de documentos publicados por ano, considerando o refinamento imposto	26
Figura 3 - Países/territórios que mais publicam na área, considerando o refinamento imposto	27
Figura 4 - Percentual de publicações por área, considerando o refinamento imposto	27
Figura 5 - Mapa Percentual de publicações por área, considerando o refinamento imposto ...	28
Figura 6 - Componentes da biomassa lignocelulósica.....	33
Figura 7 - Quebra da parede celular pelo tratamento químico	35
Figura 8 - Biomassas na forma como recebidas: (a) Bagaço de cana-de-açúcar, (b) Palha de cana-de-açúcar, e preparadas para o estudo: (c) BL, (d) PL.....	37
Figura 9 - Equipamentos de alta precisão utilizados na caracterização, disponíveis no DEN: (a) CLAE; (b) Espectrofotômetro de UV-visível	39
Figura 10 - Outros equipamentos utilizados na pesquisa: (a) balança semi-analítica com infravermelho; (b) rotaevaporador; (c) autoclave vertical; (d) mufla e (e) banho térmico	40
Figura 11 - Bancadas experimentais: (a) Determinação de extrativos pelo método Soxhlet; (b) Processo polpação acetosolv; (c) Extração de hemicelulose pelo tratamento com H ₂ O ₂ em meio alcalino; (d) Concentração do filtrado na extração de hemicelulose; (e) Branqueamento da biomassa.....	41
Figura 12 - Fluxograma simplificado da metodologia utilizada na pesquisa	42
Figura 13 - Fluxograma simplificado das etapas do tratamento químico para isolar os principais componentes da biomassa.....	43
Figura 14 - Fluxograma simplificado da metodologia utilizada para determinar a composição química da biomassa lavada e amostras obtidas no tratamento químico.....	46
Figura 15 - Sistema simultâneo de análise térmica (TG/DTA/DSC), disponível no LC ₃ /DEN	51
Figura 16 - Amostras obtidas do processo acetosolv: (a) BLIG e (b) PLIG	54
Figura 17 - Amostras obtidas no isolamento de hemicelulose: (a) BHEM e (b) PHEM	55
Figura 18 - Amostras obtidas do processo de isolamento da celulose: (a) BCEL1; (b) BCEL2; (c) PCEL1 e (d) PCEL2	57

Figura 19 - Espectros no infravermelho para amostras de BL, BCEL1 e BCEL2	58
Figura 20 - Espectros no infravermelho para amostras de PL, PCEL1 e PCEL2	59
Figura 21 - Espectros no infravermelho para amostras de BL e BLIG	59
Figura 22 - Espectros no infravermelho para amostras de PL e PLIG	61
Figura 23 - Espectros no infravermelho para amostras de BL e BHEM.....	61
Figura 24 - Espectros no infravermelho para amostras de PL e PHEM.....	62
Figura 25 - Difrátogramas de raios X das amostras BL, BCEL1 e BCEL2	64
Figura 26 - Difrátogramas de raios X das amostras PL, PCEL1 e PCEL2	64
Figura 27 - Curvas TG/DTG para BL em atmosferas (a) oxidante e (b) inerte	66
Figura 28 - Curvas TG/DTG para PL em atmosfera (a) oxidante e (b) inerte	66
Figura 29 - Curvas (a) TG e (b) DTG obtidas em atmosfera de inerte para os componentes isolados de BL	70
Figura 30 - Curvas (a) TG e (b) DTG obtidas em atmosfera inerte para os componentes isolados de PL.....	70
Figura 31 - Curvas (a) TG e (b) DTG obtidas em atmosfera oxidante para os componentes isolados de BL	74
Figura 32 - Curvas (a) TG e (b) DTG obtidas para os componentes isolados de PL em atmosfera oxidante.....	74
Figura 33 - Ensaio em atmosfera oxidante: (a) curvas TG e DTG (teórica e experimental) de BM e (b) curvas DTG de BL e DTG (teórica e experimental) BM.....	78
Figura 34 - Ensaio em atmosfera oxidante: (a) curvas TG e DTG (experimental e teórica) de PM e (b) curvas DTG de PL e DTG (experimental e teórica) de PM	78
Figura 35 - Ensaio em atmosfera inerte: (a) curvas TG e DTG (experimental e teórica) de BM e (b) curvas DTG de BL e DTG (experimental e teórica) de BM.....	80
Figura 36 - Ensaio em atmosfera inerte: (a) curvas TG e DTG (experimental e teórica) de PM e (b) curvas DTG de PL e DTG(experimental e teórica) de PM.....	81
Figura 37 - Ensaio em atmosfera oxidante: (a) curvas TG e DTG (experimental e teórica) de BHEMLIG e (b) curvas TG e DTG (experimental e teórica) de PHEMLIG	83
Figura 38 - Ensaio em atmosfera inerte: (a) curvas TG e DTG (experimental e teórica) de BHEMLIG e (b) e curvas TG e DTG (experimental e teórica) PHEMLIG	83
Figura 39 - Ensaio em atmosfera oxidante: (a) curvas TG e DTG (experimental e teórica) de BCEL1HEM e (b) e curvas TG e DTG (experimental e teórica) PCEL1HEM	85
Figura 40 - Ensaio em atmosfera inerte: (a) curvas TG e DTG (experimental e teórica) de BCEL1HEM e (b) e curvas TG e DTG (experimental e teórica) PCEL1HEM	86

Figura 41 - Ensaios em atmosfera oxidante: (a) curvas TG e DTG (experimental e teórica) de BCEL1LIG e (b) e curvas TG e DTG (experimental e teórica) PCEL1LIG.....	88
Figura 42 - Ensaios em atmosfera inerte: (a) curvas TG e DTG (experimental e teórica) de BCEL1LIG e (b) e curvas TG e DTG (experimental e teórica) PCEL1LIG.....	88
Figura 43 - Distribuição granulométrica de BL	101
Figura 44 - Distribuição granulométrica de PL.....	102

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Combinações de palavras-chave utilizadas na busca na base de dados	21
Quadro 2 - Combinação de palavras-chave na base dados <i>Scopus</i>	23
Quadro 3 - Número de Citações por palavras-chave	23
Quadro 4 - Combinações de palavras-chave utilizadas na busca na base de dados <i>Scopus</i>	25
Quadro 5 - Documentos encontrados que abordam temas similares ao proposta nesta pesquisa	29
Quadro 6 - Composição química (%) do bagaço e palha de cana-de-açúcar obtido por diversos autores.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados obtidos da caracterização química para BL e PL.....	53
Tabela 2 - Teor dos componentes obtidos pela caracterização química para BLIG e PLIG....	54
Tabela 3 - Teor dos componentes obtidos na caracterização química para BHEM e PHEM ..	55
Tabela 4 - Teores obtidos na caracterização química de BCEL1, BCEL2, PCEL1 e PCEL2.	57
Tabela 5 - Resultados obtidos pela análise de FRX e cinzas totais.....	63
Tabela 6 - Índice de cristalinidade das biomassas <i>in natura</i> e suas celuloses.....	65
Tabela 7 - Dados obtidos das curvas TG/DTG de BL e PL em atmosfera oxidante e inerte ...	67
Tabela 8 - Dados de perda de massa (%) obtidos das curvas TG/DTG de BL e por meio da caracterização química.....	69
Tabela 9 - Dados obtidos das curvas TG/DTG em atmosfera inerte para os componentes isolados de BL	71
Tabela 10 - Dados das curvas TG/DTG obtidas em atmosfera inerte para os componentes isolados de PL.....	72
Tabela 11 - Dados obtidos das curvas TG/DTG em atmosfera oxidante para os componentes isolados de BL	75
Tabela 12 - Dados obtidos das curvas TG/DTG dos componentes isolados de PL em atmosfera oxidante.....	76
Tabela 13 - Dados obtidos das curvas TG e DTG de BM, PM, BL e PL em atmosfera oxidante	79
Tabela 14 - Dados obtidos das curvas TG e DTG de BM, PM, BL e PL em atmosfera inerte	82
Tabela 15 - Dados obtido das curvas TG/DTG de BHEMLIG e PHEMLIG em atmosfera oxidante e inerte.....	84
Tabela 16 - Dados obtidos das curvas TG/DTG de BCEL1HEM e PCEL1HEM em atmosfera oxidante e inerte.....	87
Tabela 17 - Curvas TG/DTG de BCEL1LIG em atmosfera oxidante e inerte	89
Tabela 18 - Planilha usada para a escolha de peneiras	99
Tabela 19 - Determinação do diâmetro médio da amostra BL.....	100
Tabela 20 - Determinação do diâmetro médio da amostra PL	101

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

BCEL1	Amostra de celulose do bagaço de cana-de-açúcar obtida pela Rota 1
BCEL1HEM	Amostra obtida da mistura das amostras BCEL1 e BHEM
BCEL1LIG	Amostra obtida da mistura das amostras BCEL1 e BLIG
BCEL2	Amostras de celulose do bagaço de cana-de-açúcar obtida pela Rota 2
BHEM	Amostra de hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar
BHEMLIG	Amostra obtida da mistura das amostras BHEM e BLIG
BL	Bagaço de cana-de-açúcar lavado
BLIG	Amostra de lignina do bagaço de cana-de-açúcar
BM	Amostra de bagaço de cana-de-açúcar reconstituído
D_m	Diâmetro médio de partículas
DTG	Termogravimetria derivada
DTG_{exp}	Termogravimetria derivada experimental
DTG_{teo}	Termogravimetria derivada teórica
DRX	Difração de raios x
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra acético
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
HCl	Ácido clorídrico
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
H_2SO_4	Ácido clorídrico
NaOH	Hidróxido de sódio
PCEL1HEM	Amostra obtida da mistura das amostras PCEL1 e PHEM
PCEL1LIG	Amostra obtida da mistura das amostras PCEL1 e PLIG
PCEL2	Amostras de celulose da palha de cana-de-açúcar obtida pela Rota 2
PHEM	Amostra de hemicelulose da palha de cana-de-açúcar
PHEMLIG	Amostra obtida da mistura das amostras PHEM e PLIG
PL	Palha de cana-de-açúcar lavado
PLIG	Amostra de lignina da palha de cana-de-açúcar
PM	Amostra de palha de cana-de-açúcar reconstituído
TG	Análise termogravimétrica
T_i	Temperatura de início de degradação
Δ_{ERRO}	Erro absoluto entre os perfis teórico e experimental

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	DESCRIÇÃO DO PROBLEMA.....	18
1.2	MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA DA PESQUISA	20
1.3	DELIMITAÇÃO DA PESQUISA	22
1.4	OBJETIVOS	24
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA	25
2.2	CARACTERÍSTICAS E COMPONENTES DA BIOMASSA.....	32
2.3	TRATAMENTOS QUÍMICOS PARA ISOLAR OS COMPONENTES DA BIOMASSA	35
3	MATERIAL E MÉTODO	37
3.1	MATÉRIAS-PRIMAS	37
3.2	MATERIAS DE CONSUMO	38
3.3	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	38
3.4	MONTAGEM DAS BANCADAS EXPERIMENTAIS	40
3.5	METODOLOGIA APLICADA NA PESQUISA	41
3.6	METODOLOGIA PARA SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES DA BIOMASSA... 42	
3.6.1	Isolamento da lignina e obtenção da biomassa deslignificada 1 (R1)	44
3.6.2	Isolamento da hemicelulose e obtenção da biomassa deslignificada 2 (R2)	44
3.6.3	Extração da celulose (R1 e R2)	45
3.7	DETERMINAÇÃO DOS TEORES DOS COMPONENTES DA BIOMASSA PELO MÉTODO CONVENCIONAL POR VIA ÚMIDA.....	45
3.7.1	Determinação do teor de sólidos totais	46
3.7.2	Determinação do teor de cinzas totais	47
3.7.3	Determinação do teor de extrativos	47
3.7.4	Determinação do teor de carboidratos e lignina	48
3.7.5	Determinação dos teores de cinzas estruturais e de lignina insolúvel	48
3.7.6	Determinação do teor de lignina solúvel	49
3.7.7	Determinação de carboidratos	49
3.8	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	50

3.9 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE INTERAÇÃO DOS COMPONENTES POR MEIO DO ESTUDO DE SINERGISMO	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS <i>IN NATURA</i>	53
4.2 ISOLAMENTO DOS COMPONENTES DAS BIOMASSAS	53
4.2.1 Lignina	53
4.2.2 Hemicelulose	55
4.2.3 Celulose	56
4.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS	57
4.3.1 Análise de FTIR	57
4.3.2 Análise de FRX	62
4.3.3 Difração de raios x	63
4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS BIOMASSAS	65
4.4.1 Biomassas <i>in natura</i>	65
4.4.2 Componentes isolados	70
4.4.3 Estudo de sinergismo entre os componentes	77
5 CONCLUSÃO	91
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
REFERÊNCIAS	93
APÊNDICE A – Análise granulométrica das matérias-primas	99

1 INTRODUÇÃO

1.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

Com a crescente demanda de energia pela população e a diminuição das reservas de combustíveis fósseis, pesquisadores tem buscado fontes alternativas de combustíveis, como a biomassa. Esta representa uma fonte promissora de matéria-prima para a geração de energia, apresentando vantagens como baixa emissão de gases poluentes, baixo custo, alta disponibilidade e facilidade na obtenção (OZTURK et al., 2017).

Devido ao baixo custo, alta disponibilidade e renovabilidade, o uso de biomassa caracteriza-se como modelo de produção de energia sustentável, pois pode ser obtida de resíduos agroindustriais, florestais e domésticos (BEHERA et al., 2014). A produção anual desta matéria prima é de cerca de 181,5 bilhões de toneladas (PAUL; DUTTA, 2018) e de acordo com a Agência Internacional de Energia, a biomassa gera cerca de 14% do total da energia primária no mundo (CAI et al., 2017).

Resíduos agroindustriais são materiais lignocelulósicos compostos principalmente por hemicelulose (20-40%), celulose (35-55 %) e lignina (10-25%), e as quantidades de cada componente, além da morfologia e propriedades, dependem de diversos fatores. Dentre estes, cita-se o tipo de biomassa, localidade de plantio, condições do clima, espécie da planta, características da produção, parte da planta utilizada e condições do solo onde foram cultivadas (PEREIRA et al., 2015; JÖNSSON; MARTÍN, 2016). Os resíduos agroindustriais podem gerar energia, biocombustíveis e químicos por meio da conversão termoquímica, como processos de combustão, gaseificação, pirólise e liquefação (CAI et al., 2018; GARCÍA et al., 2013; OZTURK et al., 2017).

Favorecido por condições geográficas e naturais, o Brasil possui uma grande variedade de produção agroindustrial, sendo capaz de produzir biomassa sem competir com a agricultura local (BORGES et al., 2016). De acordo com dados publicados pela FAO (Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação), em 2017 o Brasil era o maior produtor de cana-de-açúcar, com produção em torno de 758 milhões de toneladas (FAO, 2019).

Como cada biomassa lignocelulósica possui propriedades específicas diferentes, é importante determinar a análise composicional precisa do material a fim de avaliar os rendimentos da conversão e a economia no processo (CAI et al., 2017; TORQUATO et al., 2017). Além disso, nos processos de conversão termoquímica, a hemicelulose, celulose e lignina apresentam comportamentos diferentes, sendo importante avaliá-los separadamente

(CAI et al., 2017).

A celulose é o principal componente da biomassa, constituído por unidades de anidro-celulose que formam microfibrilas estabilizadas por ligações de hidrogênio gerando macromoléculas com alta cristalinidade e difíceis de hidrolisar (JÖNSSON; MARTÍN, 2016). A hemicelulose é um polímero amorfo heterogêneo composto por monômeros de açúcares que são ligadas à celulose por ligações de hidrogênio e à lignina por ligações covalentes (HO; ONG; WU, 2019; RAVINDRAN; JAISWAL, 2016). Lignina é uma molécula complexa formada por diferentes grupos funcionais, ligadas fortemente a hemicelulose e celulose, formando uma matriz polimérica e dando sustentação a parede celular, o que a torna difícil de ser removida e degradada (HO; ONG; WU, 2019; NIJU; SWATHIKA, 2019).

Diferentes tratamentos químicos são utilizados para deslignificar a biomassa, promovendo a quebra da matriz polimérica, possibilitando o isolamento de seus componentes como o processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino e o processo de polpação organosolv (HO; ONG; WU, 2019).

Ressalta-se que na análise composicional de biomassa lignocelulósica, há diferentes métodos químicos analíticos baseados no fracionamento de amostras da biomassa e posterior isolamento de frações purificadas. Estes métodos permitem quantificar os teores de hemicelulose, celulose e lignina por meio de instrumentos analíticos convencionais. Apesar de sua precisão e robustez, esses métodos se tornam inacessíveis para uso comercial, pois são caros e demorados (CARRIER et al., 2011).

A técnica de análise termogravimétrica, permite a determinação aproximada dos teores dos principais componentes da biomassa lignocelulósica (GALINA et al., 2019; GUIMARÃES et al., 2009; MORTARI et al., 2010; OUENSANGA; PICARD, 1988). Em uma análise termogravimétrica (TG), a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura, registrando simultaneamente a taxa de perda de massa (CABEZA et al., 2015; CHENG; WINTER; STIPANOVIC, 2012). A curva diferencial termogravimétrica (DTG) corresponde a derivada da curva TG em função ao tempo ou temperatura (REGO et al., 2019).

Diversos pesquisadores têm estudado o comportamento térmico de biomassas, analisando os eventos de perda de massa por meio de suas curvas de decomposição, sendo reportado pelo menos três principais eventos característicos de materiais lignocelulósicos que são relacionados à decomposição da hemicelulose, celulose e lignina (AIMAN; STUBINGTON, 1993; BYRNE; NAGLE, 1991; CANETTIERI et al., 2018; GUIMARÃES et al., 2009; MORTARI, D. A.; ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P. M., 2013; OUENSANGA; PICARD, 1988).

É também comum aplicar as análises térmicas para avaliar o sinergismo entre os

componentes de misturas, sendo este efeito comumente definido como o resultado da combinação de tecnologias, ferramentas ou reagentes, excedendo a soma de seus efeitos individuais, levando a uma intensificação de um processo (GUDE, 2015).

A aplicação da análise termogravimétrica para determinar a composição de 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 da biomassa, tendo sido propostos métodos alternativos por meio desta técnica para calcular os teores dos componentes de biomassas lignocelulósicas. Entretanto, dentre os métodos descritos na literatura, mesmo o que se mostrou mais efetivo na determinação composicional, este foi considerado adequado somente para a determinação do conteúdo de hemicelulose e celulose quando foi aplicado para diferentes espécies de gramíneas (CARRIER et al., 2011).

Neste contexto, é necessário o desenvolvimento de novos métodos alternativos, rápidos e de fácil aplicação, mas que tenham precisão aproximada aos métodos tradicionais a fim de determinar de forma rápida os teores de hemicelulose, celulose e lignina presentes na biomassa.

1.2 MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA DA PESQUISA

O conhecimento da composição química de biomassas lignocelulósicas para os processos de conversão termoquímica é importante para definir os rendimentos do processo pois como os componentes reagem independentemente, a decomposição a biomassa gera diferentes reações químicas de devolatilização paralelas (BIAGINI; TOGNOTTI, 2014; CABEZA et al., 2015; GOENKA et al., 2015)

A metodologia convencional aceita, por via úmida, para a determinação destes componentes requer aproximadamente três semanas de análise por biomassa, sendo que o custo de insumos utilizados, como reagentes, também é alto. Em contrapartida, a análise termogravimétrica é uma técnica rápida, resultando em curvas TG/DTG que permitem fornecer uma indicação do percentual de cada um dos componentes. Entretanto, ainda não há uma metodologia validada no sentido de substituir os métodos convencionais por via úmida para a determinação dos componentes de biomassas lignocelulósicas.

Considerando este cenário e a motivação da pesquisa em desenvolver metodologias alternativas na análise composicional de biomassas lignocelulósicas, fez-se uma breve análise das publicações disponíveis na literatura a fim de verificar a relevância da pesquisa proposta. Para este fim, utilizou-se a base de dados do *Scopus*, que permite o acesso às informações

quantitativas dos artigos científicos publicados em periódicos internacionais. Este levantamento foi feito em julho de 2019 e parte dos artigos são descritos na revisão bibliográfica.

No Quadro 1 são apresentados os dados obtidos após esta análise realizada na base de dados do *Scopus*, utilizando uma combinação de palavras-chave na área da pesquisa desenvolvida, delimitando a busca no período entre 2009 e 2019. O maior número de ocorrência foi obtido pela combinação dos termos “biomass”, “chemical composition” e “thermogravimetric”, com 235 resultados, enquanto a combinação entre “biomass composition”, “thermogravimetric” e “methodology” apresentou apenas 1 ocorrência. Este resultado é indicativo da importância no desenvolvimento de mais pesquisas dentro do tema proposto.

Quadro 1 - Combinações de palavras-chave utilizadas na busca na base de dados

Palavras-Chave	Ocorrência
biomass x chemical composition x thermogravimetric	235
biomass composition x thermogravimetric	27
biomass x thermogravimetric x synergism	22
biomass x compounds x methodology x thermogravimetric	13
biomass x compounds x methodology x tg	10
biomass compounds x thermogravimetric	3
biomass composition x thermogravimetric x methodology	1

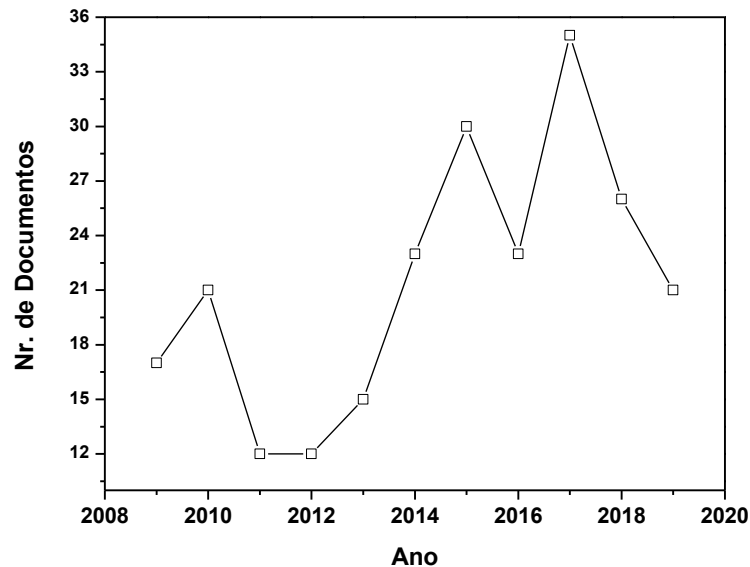
Fonte: autoria própria, com base nos dados disponibilizados no *Scopus* (2019).

Para cada combinação de palavras-chave foram analisados os artigos mais relevantes por citação, verificando se apresentavam metodologias que indicassem o percentual dos componentes da biomassa pela análise da curva termogravimétrica, observando-se nesta pesquisa feita apenas um trabalho publicado (CARRIER et al., 2011). Vale salientar, que será necessário fazer uma análise bibliométrica mais abrangente a fim de verificar se há outras pesquisas que visam propor metodologias não convencionais para prever a composição de biomassa lignocelulósica.

Conforme apresentado na Figura 1, a pesquisa mostrou que houve um total de 128 publicações na área da pesquisa entre os anos de 2012 e 2017, envolvendo os termos “biomass”, “chemical composition” e “thermogravimetric”. De forma geral, observa-se que houve um aumento no número de publicações a partir de 2011, indicando a necessidade em investir em

pesquisas dentro do tema proposto.

Figura 1 - Evolução do número de documentos publicados por ano envolvendo os termos “Biomass”, “Chemical Composition” e “Thermogravimetric”



Fonte: autoria própria, com base nos dados disponibilizados no *Scopus* (2019).

1.3 DELIMITAÇÃO DA PESQUISA

Para a realização desta pesquisa foram definidas duas biomassas com potencial para aproveitamento energético da região sudeste brasileira. Para selecioná-las, uma nova pesquisa feita na base dados *Scopus*, utilizando combinações de diferentes palavras-chaves de forma a identificar as biomassas mais usadas na região sudeste. Foi selecionado os 5 artigos mais relevantes por citação, no período entre 2013 e 2019, para cada combinação de termos, conforme apresentado no Quadro 2.

Com os dados obtidos, apresentados no Quadro 3, verificou-se que as biomassas mais citadas são a cana-de-açúcar seguida pela madeira e grãos de café.

Quadro 2 - Combinação de palavras-chave na base dados *Scopus*

Combinação de palavras-chave	Citações
biomass x Brazil	2502
agro-industry x Brazil	101
biomass x southeast Brazil	31
biomass residue x Brazil	16
agro-industry x southeast Brazil	2

Fonte: autoria própria, com base nos dados disponibilizados no *Scopus* (2019).

Quadro 3 - Número de Citações por palavras-chave

Biomassa	Citações
Cana-de-açúcar	7
Madeira	4
Grãos de café	1

Fonte: autoria própria, com base nos dados disponibilizados no *Scopus* (2019).

A cana-de-açúcar é cultivada em mais de 120 países, liderado pelo Brasil, tendo produzido cerca de 663 milhões de toneladas nos anos de 2017/2018 em uma área de 9 milhões de hectares, resultando em 35 milhões de toneladas de açúcar e 28 bilhões de litros de bioetanol (PIMENTEL et al., 2019; SANTOS et al., 2019).

Após a colheita da cana-de-açúcar, cerca de 10 a 20 Mg/ha de palha são deixados como resíduo sobre a superfície do solo (PIMENTEL et al., 2019). O bagaço da cana-de-açúcar é disponibilizado como um resíduo lignocelulósico após o processo de moagem da cana em usinas sucroalcooleiras e utilizado para uso na geração de energia do processo.

Considerando esta análise, foram escolhidos para esta pesquisa o bagaço e a palha de cana-de-açúcar, isolando os seus componentes (hemicelulose, celulose e lignina), por meio de tratamentos químicos. As amostras de biomassa *in natura* e seus componentes foram então caracterizados por método convencional por via úmida e por análise termogravimétrica.

Diante do cenário, foi definida a questão que motivou a presente pesquisa: é possível avaliar o efeito de interação entre a hemicelulose, celulose e lignina presentes no bagaço e palha da cana-de-açúcar pela análise do sinergismo em curvas de decomposição térmica de misturas realizadas em diferentes proporções dos componentes isolados quimicamente?

A partir da resposta a ser obtida neste trabalho, os resultados da pesquisa poderão

contribuir no entendimento do processo de conversão termoquímica de biomassas lignocelulósicas em função do teor de seus principais componentes e para a elaboração de uma metodologia para determinação dos teores desses componentes por meio da análise termogravimétrica, com precisão similar aos métodos convencionais.

1.4 OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo é avaliar o efeito da interação entre os componentes do bagaço e da palha de cana-de-açúcar (hemicelulose, celulose e lignina), isolados por diferentes tratamentos químicos, por meio da análise de sinergismo em ensaios termogravimétricos.

Para atingir objetivo principal, propõe-se o cumprimento dos seguintes objetivos específicos:

1. Preparar e selecionar as amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar *in natura* a fim de isolar os seus componentes principais (hemicelulose, celulose e lignina) por meio de tratamentos químicos, bem como caracterizar todas as amostras *in natura* e isoladas;
2. Realizar a análise termogravimétrica das biomassas *in natura*, de seus componentes isolados e de diferentes misturas preparadas a partir dos componentes, a fim de avaliar o comportamento de decomposição térmica individual e o sinergismo entre os componentes;
3. Fazer uma análise comparativa entre as curvas TG/DTG obtidas para as diferentes amostras e um estudo de sinergismo de forma a avaliar o efeito de interação entre os componentes das biomassas estudadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA

De forma a encontrar os trabalhos mais relevantes e abrangentes que envolviam o tema desta pesquisa, além de complementar a análise feita em julho/2019 (Quadro 1), fez-se uma análise bibliométrica mais abrangente na base de dados *Scopus*, que foi atualizada em dezembro de 2019. Na primeira busca utilizou-se os termos “biomass” e “composition”, resultando em 55.897 documentos. A partir deste resultado, foram feitas mais seis etapas de refinamento, como apresentado no Quadro 4, resultando em 761 documentos.

Quadro 4 - Combinações de palavras-chave utilizadas na busca na base de dados *Scopus*

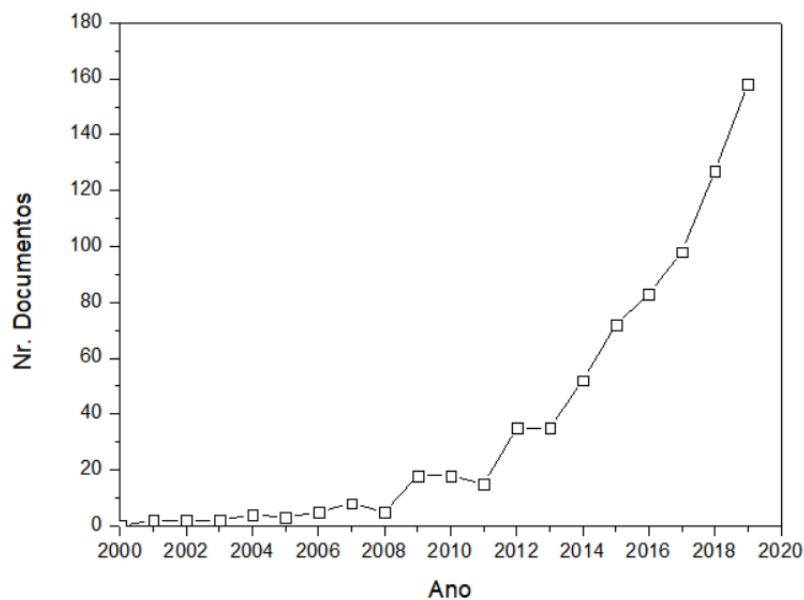
Etapas	Campos de busca	Termos de Pesquisa	Limitação	Resultados
1	Article title, Abstract, Keywords	“biomass” AND “composition”	-	55.897
2	-	lignocellulosic	-	5.865
3	-	thermogravimetric	-	926
4	Subject área	-	Chemical Engineering; Energy; Environmental Science; Chemistry; Engineering	861
5	Document type	-	Article; Review	788
6	Source type	-	Journal	784
7	Language		English	761

Fonte: autoria própria, com base nos dados disponibilizados no *Scopus* (2019).

De forma a evitar uma restrição muito grande, não foi feita restrições posteriores a sétima etapa. Realizou-se a análise dos dados a partir dos 761 documentos encontrados na Etapa 7, a

fim de avaliar a evolução das publicações ao longo dos anos dentro do tema desta pesquisa. Ressalta-se que não foi feita limitação do ano de publicação, sendo verificado que a partir das limitações impostas na busca, o primeiro artigo foi publicado em 1990 e que até o ano 2000 o número de publicações foi de apenas 5 artigos, considerando as palavras chaves e refinamentos aplicados. Na Figura 2 apresenta-se a evolução do número de publicações a partir de 2000, na qual observa-se um aumento significativo de artigos publicados. Este comportamento evidencia a relevância e interesse no tema.

Figura 2 - Evolução do número de documentos publicados por ano, considerando o refinamento imposto

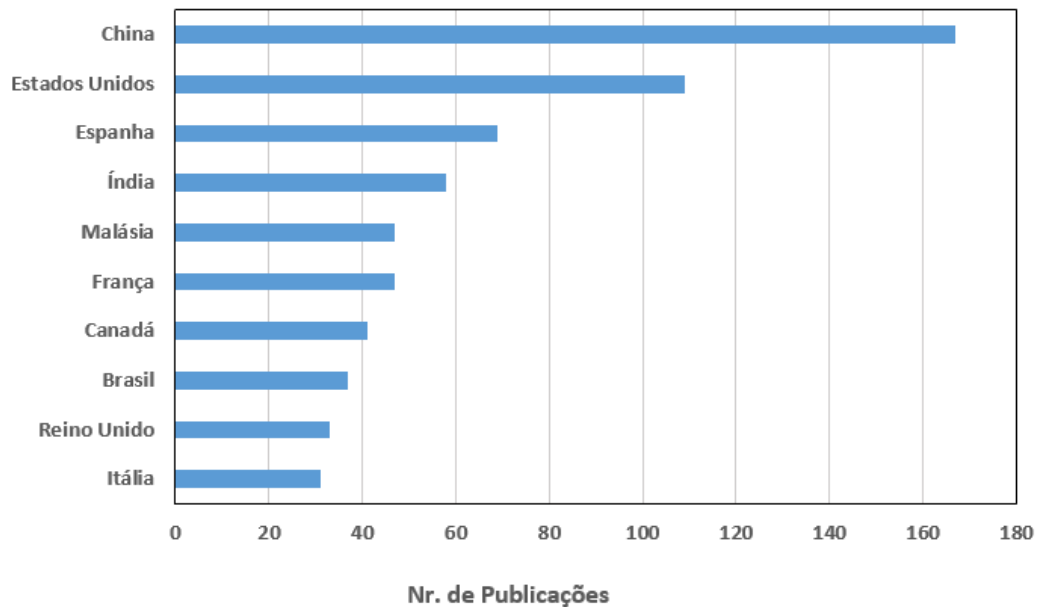


Fonte: autoria própria, com base nos dados disponibilizados no *Scopus* (2019).

Considerando os documentos encontrados, na análise dos países que mais publicam (Figura 3) e que possuem números de publicações iguais ou superior a 30, verifica-se que a China lidera com 167 artigos publicados, seguido pelos Estados Unidos (109 artigos). O Brasil ocupa a oitava posição com 37 trabalhos publicados.

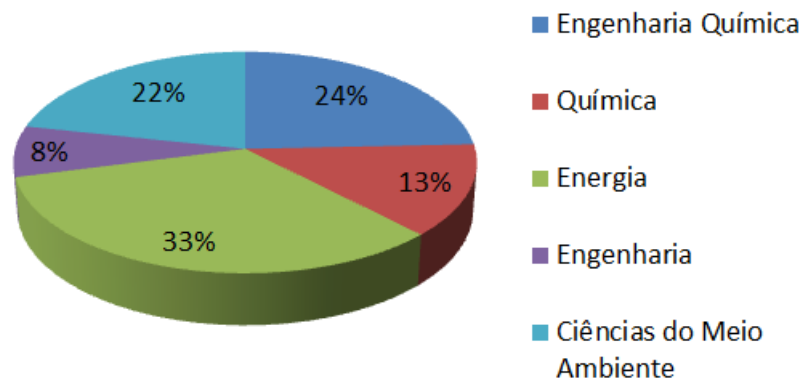
A partir dos dados selecionados e avaliando o número de publicações por área, observa-se que a área de energia contém o maior número de publicações, como mostrado na Figura 4.

Figura 3 - Países/territórios que mais publicam na área, considerando o refinamento imposto



Fonte: autoria própria, com base nos dados disponibilizados no *Scopus* (2019)

Figura 4 - Percentual de publicações por área, considerando o refinamento imposto



Fonte: autoria própria, com base nos dados disponibilizados no *Scopus* (2019).

A partir desta busca, foi feita uma avaliação dos documentos encontrados a fim de verificar se estavam dentro da temática proposta, utilizando a ferramenta *VOSviewer*. O resultado é apresentado na Figura 5, sendo que quanto maior o círculo em que contém o item (palavra-chave) maior o seu peso. A cor determina os *cluster's* ao qual os itens pertencem (mesmo grupo) e as linhas entre itens representam a conexão (*links*) entre os itens.

Quadro 5 - Documentos encontrados que abordam temas similares ao proposta nesta pesquisa
(continua)

Autores	Título	Periódico	Citações
(CARRIER et al., 2011)	Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass	Biomass and Bioenergy	293
(CABEZA et al., 2015)	Autocatalytic kinetic model for thermogravimetric analysis and composition estimation of biomass and polymeric fractions	Fuel	12
(REGO et al., 2019)	Fast determination of lignocellulosic composition of poplar biomass by thermogravimetry	Biomass and Bioenergy	3
(CHENG; WINTER; STIPANOVIC, 2012)	A modulated –TG approach to the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis/combustion	Polymer Degradation and Stability	60
(BIAGINI; TOGNOTTI, 2014)	A generalized procedure for the procedure for the devolatilization of biomass fuels based on the chemical components	Energy & Biofuels	10
(FREDA et al., 2012)	Mathematical tool from corn stover TG to determine its composition	Applied Biochemistry and Biotechnology	7
(GOENKA et al., 2015)	Kinetic analysis of biomass and comparison of its chemical compositions by thermogravimetry, wet and experimental furnace methods	Waste and Biomass Valorization	7

Quadro 5 - Documentos encontrados que abordam temas similares ao proposta nesta pesquisa (conclusão)

Autores	Título	Periódico	Citações
(SERAPIGLIA et al., 2009)	Analysis of biomass composition using high resolutions thermogravimetric analysis and percent bark content for the selection of schrub willow bioenergy crop varieties	Bioenergy Research	37
(BARNETO et al., 2010)	Simulation of thermogravimetry analysis of three non-wood pulps	Bioresource Technology	57

Fonte: autoria própria, com base nos dados disponibilizados no *Scopus* (2019).

Carrier et al. (2011) propuseram um método para determinar a composição química da biomassa utilizando a deconvolução das curvas DTG de biomassas *in natura* e dos componentes isolado em atmosfera inerte. Foi possível estabelecer correlação apenas entre os teores de hemicelulose e celulose, por conta de muitos desvios nas curvas de correlação, não sendo efetivo para a determinação do teor de lignina. Em seus testes, não utilizaram hemicelulose pura, apenas holocelulose.

Cabeza et al. (2015) utilizaram um modelo cinético auto catalítico para simular a decomposição de materiais celulósicos e estimar a composição química da biomassa, aplicando ensaios termogravimétricos em 2 biomassas *in natura*, padrões de hemicelulose e celulose, 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 válida apenas para celulose e lignina com precisão menor de 7%.

Rego et al. (2019) utilizaram a análise termogravimétrica para avaliar a composição da biomassa de 9 diferentes genótipos da madeira, por meio da desconvolução das curvas DTG e aplicação de um modelo de pseudo-componentes. Os resultados obtidos para a porcentagem de cada componente foi similar ao reportado na literatura para a espécie de madeira estudada. Porém, não foi realizado o estudo térmico individual e de interação entre os componentes e, a determinação da composição química pelos métodos convencionais para fins de comparação foi feita apenas para a lignina.

Cheng; Winter; Stipanovic (2012) estudaram a decomposição dos componentes da biomassa adquiridos comercialmente (padrões) em atmosfera inerte e oxidante, além de uma biomassa *in natura* de madeira utilizando o método de TG modulado de alta resolução. Verificaram que os perfis de decomposição dos componentes em atmosfera oxidante combinavam com o perfil de decomposição da amostra *in natura*, atestando a possibilidade de usar a análise térmica para prever a composição química da biomassa.

Biagini; Tognotti (2014) propuseram um método para prever a composição e parâmetros cinéticos de decomposição de biomassas baseado em curvas termogravimétricas de 37 diferentes biomassas disponíveis na literatura, obtidas nas mesmas condições. Foi feito um estudo comparativo destas curvas e obtenção dos parâmetros cinéticos por meio de um modelo reacional de primeira ordem. Os autores validaram o método com curvas termogravimétricas disponíveis na literatura obtidas em diferentes condições atestando sua eficiência, porém com algumas ressalvas, como a extrema complexidade de ligninas em algumas biomassas ou o efeito das reações secundárias de decomposição.

Freda et al. (2012) propuseram uma ferramenta matemática para determinar o teor dos componentes lignocelulósicos em curvas termogravimétricas de diferentes amostras de palha de milho obtidas em atmosfera oxidante. A ferramenta utiliza a temperatura de decomposição da biomassa como função linear múltipla do conteúdo de hemicelulose, celulose e lignina da biomassa com termos interativos. O modelo forneceu resultados com erros absolutos médios de até 5,59%, em comparação ao método de determinação química por via úmida.

Goenka et al. (2015) determinaram a composição química da biomassa e parâmetros cinéticos de decomposição de 5 diferentes biomassas por meio da correlação com curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera inerte. Os autores verificaram que o teor de holocelulose é obtido com uma maior precisão do que a hemicelulose, celulose e lignina. O teor de lignina foi subestimado em cerca de 40% devido ao teor de lignina residual presente ao final da reação.

Serapiglia et al. (2009) utilizaram o método de análise termogravimétrica de alta resolução (HR-TG) para determinar a composição química de um conjunto de 25 clones de arbustos de salgueiro. As curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera oxidante foram comparadas com os resultados obtidos pelo método de via úmida para determinação do teor dos três componentes lignocelulósicos. Foi realizada uma regressão linear nos valores obtidos para os três componentes, identificando a correlação entre eles. O método se mostrou efetivo, porém estudos devem ser feitos a fim de verificar sua aplicabilidade a outros tipos de biomassa.

Barneto et al. (2010) propuseram um modelo de pirólise de biomassa que inclui a

volatilização de material carbonoso (biochar), diferente dos modelos convencionais que são baseadas apenas nos componentes hemicelulose, celulose e lignina. Para tanto realizaram ensaios termogravimétricos em 3 diferentes biomassas em atmosfera oxidante e inerte. A consideração de autocatálise nos dados obtidos permitiu obter parâmetros cinéticos de decomposição, além de um valor aproximado dos teores dos componentes lignocelulósicos na biomassa.

Como pode ser observado, os documentos apresentaram modelos para prever o teor dos componentes em biomassas lignocelulósicas, porém apresentaram diversas lacunas, sendo dessa forma necessário o desenvolvimento de modelos mais precisos, aplicáveis a uma maior variedade de biomassas.

2.2 CARACTERÍSTICAS E COMPONENTES DA BIOMASSA

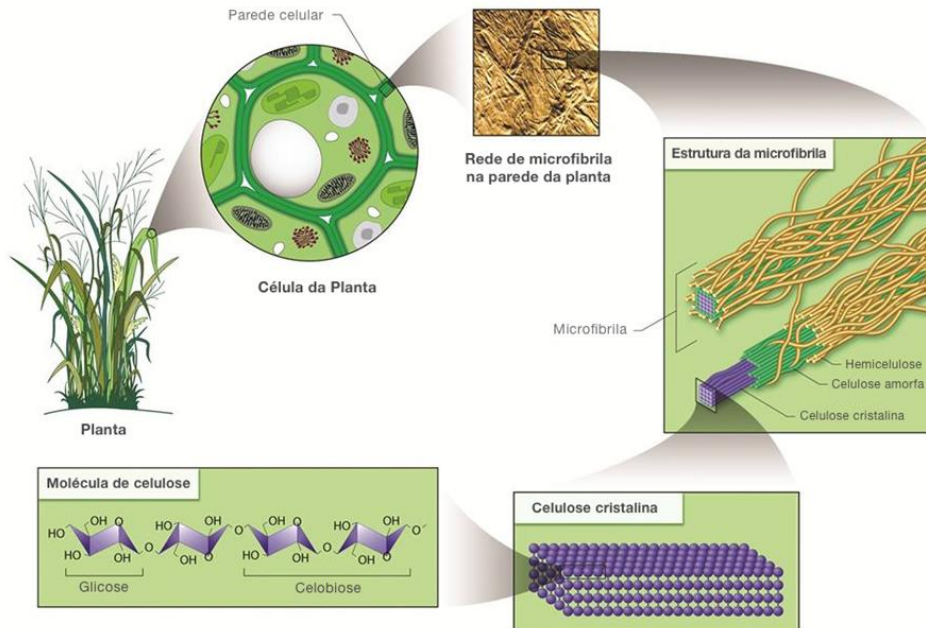
A biomassa vegetal é classificada como um combustível orgânico derivado de plantas, se destacando entre as opções de energia renovável por ser abundante e considerada tecnologia de geração de baixo carbono na sua combustão devido a sua renovabilidade (BAJWA et al., 2018; MA et al., 2018; VASSILEV; VASSILEVA; VASSILEV, 2015).

Cerca de 95-97% da bioenergia produzida no mundo é originada da conversão da biomassa em biocombustíveis sólidos, líquidos e gasosos, por meio de processos termoquímicos como pirólise, combustão e gaseificação (MA et al., 2018; VASSILEV; VASSILEVA; VASSILEV, 2015).

As biomassas lenhosas possuem uma superfície dura devido ao alto teor de lignina, que funcionam como um ligante nas fibras, enquanto as não lenhosas, com baixo teor de lignina possuem uma superfície mais maleável (BAJWA et al., 2018). A sua composição química assim como suas propriedades físico-químicas como o teor de umidade, poder calorífico, teor de carbono fixo, material volátil, cinzas, densidade, pH e metais alcalinos, influenciam significativamente nos processos de obtenção de energia (BAJWA et al., 2018; VASSILEV; VASSILEVA; VASSILEV, 2015).

A biomassa lignocelulósica pode ser considerada um composto natural, pois consiste de microfibrilas de celulose incorporadas a uma matriz de hemicelulose e lignina (SATHISHKUMAR et al., 2013), como representada na Figura 6.

Figura 6 - Componentes da biomassa lignocelulósica



Fonte: Adaptado de Ibert Rapid Cellulose Bioreactor (2019).

Hemicelulose é um polímero heterogêneo de cadeias curtas e ramificadas formado por moléculas de polissacarídeos de pentoses (como D-xilose e L-arabinose), hexoses (como D-manose, D-galactose e D-glucose) e ácido urônico. Estas são associadas à celulose por ligações de hidrogênio e à lignina por ligações covalentes (RAVINDRAN; JAISWAL, 2016). São fáceis de hidrolisar por serem amorfos e de baixo peso molecular (HAGHIGHI MOOD et al., 2013).

A celulose, principal componente da biomassa, consiste de um polissacarídeo de cadeia linear longa, não ramificada, constituído por unidades de anidro-celulose, denominados celobiose, ligados entre si por ligações β -(1,4)-glicosídicas (HAGHIGHI MOOD et al., 2013). Esta é encontrada na parede celular da planta, se apresentando na forma de microfibrilas que são ligadas entre si por ligações de hidrogênio e, desta forma, torna-se insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (HAGHIGHI MOOD et al., 2013; RAVINDRAN; JAISWAL, 2016). As microfibrilas possuem uma pequena parte de região amorfa (estrutura desordenada e flexível) que são intercaladas com as regiões cristalinas (estrutura com configuração ordenada, rígida e inflexível) (JÖNSSON; MARTÍN, 2016).

A lignina é a substância orgânica mais abundante das biomassas lignocelulósicas depois da celulose, consistindo de um polímero amorfo altamente complexo, formado por três unidades de álcool aromático (álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico) (KIM; LEE; KIM, 2016). Esta é responsável pela ligação entre os componentes da parede celular, proporcionando resistência estrutural à biomassa (JÖNSSON; MARTÍN, 2016).

No Quadro 6 são apresentados resultados da composição do bagaço e da palha da cana-de-açúcar obtidas por diferentes autores, a fim de comparar com os resultados obtidos nesta pesquisa.

Quadro 6 - Composição química (%) do bagaço e palha de cana-de-açúcar obtido por diversos autores

Referências	Extrativos	Hemicelulose	Celulose	Lignina	Cinzas
BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR					
(OLIVEIRA et al., 2016)	0,8	29,9	45	21,2	0,4
(CANDIDO; GODOY; GONÇALVES, 2017)	-	23,97	46,42	28,09	1,52
(NEVES; PITARELO; RAMOS, 2016)	4,72	24,54	36,92	22	-
(LEÃO et al., 2017)	-	27,6	39,6	21,8	-
(FERREIRA et al., 2018)	0,83	30,33	44,57	23,77	0,66
(ROCHA; MULINARI, 2011)	-	28,7	45,4	23,4	2,7
PALHA DA CANA-DE-AÇÚCAR					
(BATISTA et al., 2019)	15,31	26,25	33,13	18,21	6,21
(CANDIDO; GONÇALVES, 2016)	-	25,72	40,58	31	-
(LACHOS-PEREZ et al., 2017)	3,5	26	37	27	6,8
(ROCHA M. S. R. S. et al., 2017)	14,9	23	34,8	24	7,1

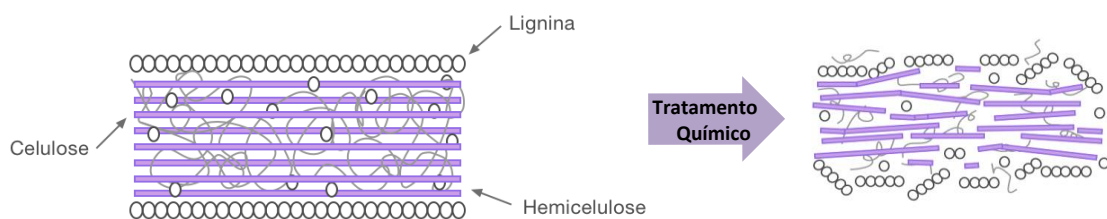
Fonte: autoria própria (2019).

2.3 TRATAMENTOS QUÍMICOS PARA ISOLAR OS COMPONENTES DA BIOMASSA

Diferentes tratamentos químicos são utilizados para deslignificar a biomassa, promovendo a quebra da matriz polimérica, possibilitando o isolamento de seus componentes como o processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino e o processo de polpação organosolv (HO; ONG; WU, 2019).

No organosolv, há uma mistura de solventes orgânicos, como metanol, etanol e ácido acético, com um ácido inorgânico, como o ácido clorídrico ou ácido sulfúrico, que agem como catalisadores (BEHERA et al., 2014). Nesse processo, ocorre a quebra da parede celular pela ação do catalisador a alta temperatura, acelerando a despolimerização. A lignina forma oligômeros que possuem afinidade com solvente, sendo removida, o que acarreta a quase completa solubilização da hemicelulose, por conta da hidrólise das ligações entre esses componentes (BEHERA et al., 2014; HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ et al., 2016). Por ser insolúvel em água, é possível recuperá-la no fim do processo, recuperando os solventes e reduzindo o custo do processo (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013; ENRIQUEZ; MOHANTY; MISRA, 2016). Em contrapartida, este método possui desvantagens como o baixo ponto de ebulição dos solventes orgânicos, levando ao risco de operação em alta pressão (HAGHIGHI MOOD et al., 2013). Na Figura 7 ilustra-se a quebra da estrutura da biomassa após o tratamento químico.

Figura 7 - Quebra da parede celular pelo tratamento químico



Fonte: Adaptado de (HAGHIGHI MOOD et al., 2013).

O branqueamento remove os componentes não celulósicos da superfície da polpa, melhorando seu aspecto e elevando sua alvura. Como a lignina é a responsável pela cor escura na biomassa, sua remoção é necessária para atingir a brancura desejada, requerendo fortes agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (BRASILEIRO; COLODETTE; PILÓ-VELOSO, 2001; ENRIQUEZ; MOHANTY; MISRA, 2016). Sob condições alcalinas, o peróxido de hidrogênio dissocia-se em hidrogênio (H^+) e perhidroxilo ($-OOH$), sendo este

último o responsável pelo branqueamento reagindo com os grupos hidroxila da celulose (ENRIQUEZ; MOHANTY; MISRA, 2016).

Pinheiro et al. (2017) estudaram melhores condições de isolamento da lignina do bagaço de cana-de-açúcar pelo método acetosolv, utilizando um reator de alta pressão. Verificaram que tratando a biomassa por 40 min a 187°C com ácido acético 95% m/m e 0,1% m/m de ácido clorídrico como catalisador, recuperavam cerca de 55% de lignina, e que tratando a biomassa a 187°C por 15 min, obtêm-se um rendimento de 55,6% com um material com alta pureza (88%). Dessa forma, concluíram que o tempo de reação não influencia o rendimento do processo, porém temperaturas inferiores, como a usada nesta pesquisa, requerem um tempo mais longo de processo.

Oliveira et al. (2017) trataram a biomassa do dendê com o processo acetosolv, na proporção de biomassa para solvente de 1:10 (m/v), utilizando uma solução composta por 93% (m/m) de ácido acético, 0,3% (m/m) de ácido clorídrico e 6,7% (m/m) de água destilada, por 3 h a 115°C. Obtiveram um material composto por 91,6% de lignina, recuperando cerca de 57% de lignina da biomassa. NOGUEIRA et al. (2019) também trataram a biomassa do dendê nas mesmas condições e conseguiram recuperar cerca de 48,5% de lignina, com pureza de 94,3%.

3 MATERIAL E MÉTODO

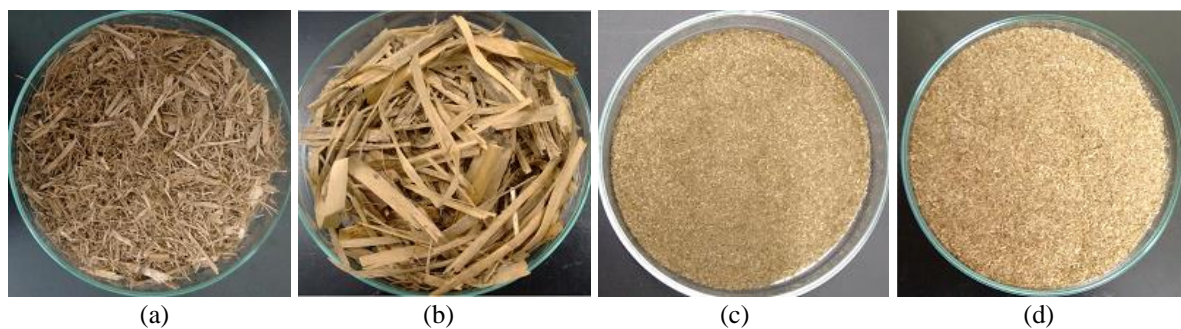
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Neste estudo foram utilizadas duas biomassas lignocelulósicas: bagaço da cana-de-açúcar e palha de cana-de-açúcar. 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 palha foi fornecida pelo Grupo Zambianco Açúcar e Álcool Ltda, localizada na cidade de Tietê-SP.

Na preparação das amostras para uso no estudo, o bagaço e palha da cana-de-açúcar foram deixados de molho em água na temperatura de 50 °C pelo período de 1 h e, posteriormente, lavados em água corrente a fim de remover resíduos de solo e outros contaminantes, além de açúcares não estruturais aderidos a fibra. Na secagem, utilizou-se uma estufa com temperatura ajustada à 100 °C por 48 h. Após secagem, as amostras foram preparadas em um moinho de facas tipo Willye (Fabricante Marconi), passando em uma peneira de 850 μ m. Estas biomassas foram denominadas por BL (bagaço da cana-de-açúcar lavado) e PL (palha da cana-de-açúcar lavado).

Na Figura 8 apresentam-se as imagens das biomassas bagaço e palha de cana-de-açúcar, na forma como recebidas e preparadas para uso no estudo.

Figura 8 - Biomassas na forma como recebidas: (a) Bagaço de cana-de-açúcar, (b) Palha de cana-de-açúcar, e preparadas para o estudo: (c) BL, (d) PL



Fonte: Autoria própria

Para determinar o diâmetro médio de suas partículas (D_m), as biomassas BL e PL foram submetidas a uma análise granulométrica, conforme a metodologia descrita no Apêndice A. Foi definido os valores de D_m de 0,2216 e 0,235 mm para BL e PL, respectivamente.

3.2 MATERIAS DE CONSUMO

Os reagentes químicos e padrões listados abaixo foram utilizados na caracterização química e tratamento químico das biomassas.

- Hidróxido de sódio (NaOH) P.A., Fabricante LS Chemicals;
- Ácido acético (CH₃COOH) glacial P.A., Fabricante LS Chemicals;
- Ácido clorídrico (HCl) P.A., Fabricante Dinâmica;
- Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 35% (v/v), Fabricante Synth;
- Etanol (C₂H₅OH) P.A., Fabricante LS Chemicals;
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄) P.A., Fabricante Química Moderna.
- Ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) dissódico, Fabricante Synth;
- Dextrose Mono (Glucose) P.A., Fabricante Dinâmica;
- L(+) Arabinose (99,5% m/m), Fabricante Sigma Aldrich;
- D(+) xilose puríssima (99% m/m), Fabricante Dinâmica;
- D(+) celobiose (99,5% m/m), Fabricante Sigma Aldrich.

3.3 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Na caracterização das biomassas e de seus componentes isolados, foram utilizados os equipamentos de alta precisão descritos na sequência e apresentados na Figura 9. A maioria deles estão no Laboratório de Combustão e Captura de Carbono (LC₃) e no Laboratório de Caracterização de Biocombustíveis, ambos pertencentes ao Departamento de Energia (DEN) da FEG/UNESP.

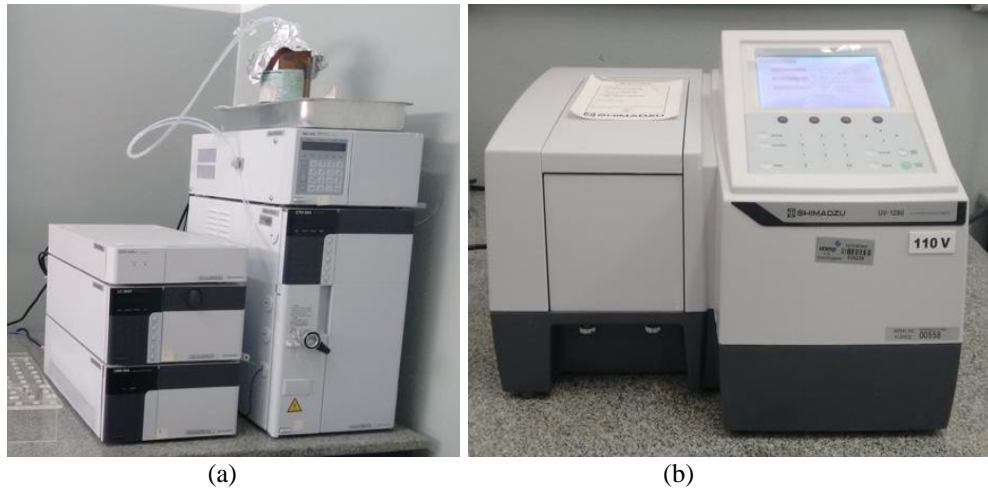
Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE): Para a determinação das concentrações de hemicelulose e celulose foi empregada uma coluna Aminex HPX 87H (300x7,8mm, BioRad) num detector de índice de refração Shimadzu RID-6A (Figura 9a).

Espectrofotômetro de UV-visível: Para determinar a concentração de lignina solúvel nas amostras foi utilizado o equipamento da marca Shimadzu (modelo UV-1280) e cubeta de quartzo.

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): Na determinação dos grupos funcionais presentes nas amostras foi utilizado um equipamento da marca Perkin Elmer (modelo Spectrum 100), disponível no Laboratório de Plasma, Departamento de Física da FEG/UNESP. Os espectros foram determinados entre 600 e 4000 cm⁻¹, com 12 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹ (Figura 9b).

Figura 9 - Equipamentos de alta precisão utilizados na caracterização, disponíveis no DEN:

(a) CLAE; (b) Espectrofotômetro de UV-visível



Fonte: autoria própria

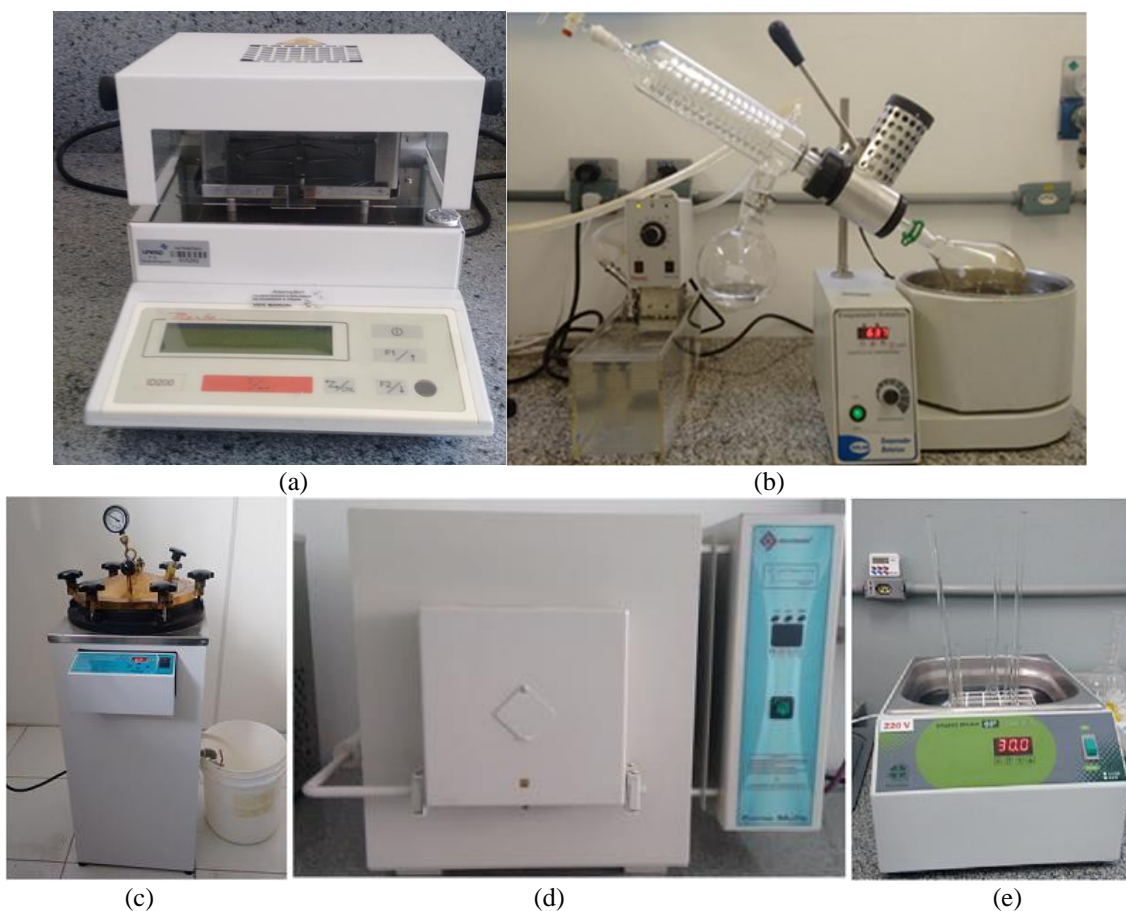
Difratometria de raios X (DRX): Os difratogramas de raios X das amostras *in natura* e suas celuloses foram obtidos em um difratômetro de raios X, modelo D8 ADVANCE ECODA, da marca Bruker, disponível no Departamento de Materiais da FEG/UNESP. As condições de operação foram: extensão 2θ : 5° a 50° , $0,02^\circ/\text{min}$ e ânodo de cobre. A potência aplicada foi de 40 kV com corrente de 25 mA. A amostra foi analisada em um sistema rotacional de 10 rpm com tempo de contagem de 0,35s. O índice de cristalinidade foi calculado pela equação (1) definida pelo o método empírico de 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 $2\theta=18^\circ$.

$$\%I_{cr} = \frac{(I_{200} - I_{am})}{I_{200}} \cdot 100 \quad (1)$$

Fluorescência de raios X (FRX): Os teores dos elementos inorgânicos presentes nas amostras foram determinados pela técnica Fluorescência de raios X, por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (ED-XRF), da marca PANalytical, modelo MiniPal4, disponível na Central Analítica (CAQI) do Instituto de Química da USP/EESC. A fonte de Raios-X é composta por um ânodo de Ródio e utilizou-se um fluxo gasoso de Hélio entre o suporte da amostra e o detector para uma melhor sensibilidade na detecção dos elementos químicos, levando cerca de 14 minutos de teste por cada amostra.

Além dos equipamentos descritos anteriormente, também foram utilizados outros equipamentos, dentre os quais citam-se: a balança semi-analítica com infravermelho (Marte ID 50), usado para a determinação do teor de umidade; evaporador rotativo a vácuo (rotaevaporador) da marca Solab, usada no processo de obtenção da lignina; autoclave vertical Phoenix (modelo AV Plus); mufla da marca Quimis (Modelo Q318S24) e banho térmico, utilizados nas caracterizações químicas. Estes equipamentos são apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Outros equipamentos utilizados na pesquisa: (a) balança semi-analítica com infravermelho; (b) rotaevaporador; (c) autoclave vertical; (d) mufla e (e) banho térmico



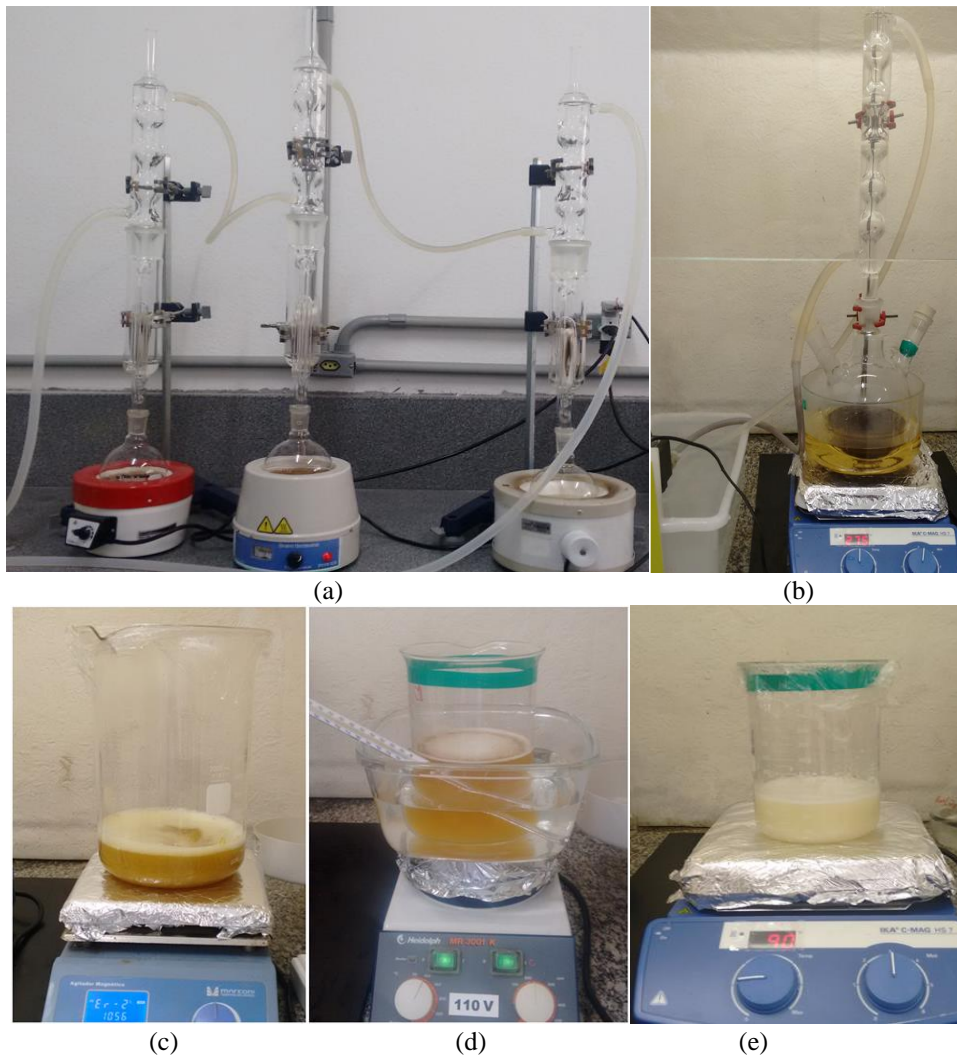
Fonte: autoria própria

3.4 MONTAGEM DAS BANCADAS EXPERIMENTAIS

As bancadas experimentais utilizadas na caracterização química são apresentadas na Figura 11. Para a determinação do teor de extrativos utilizou-se um sistema de extração pelo método de Soxhlet. A obtenção da lignina foi feita pelo processo de polpação acetosolv, sendo utilizado um balão conectado em um condensador de refluxo com água fria. Para os processos

de extração da hemicelulose e de celulose (branqueamento) utilizou-se sistemas de agitação magnéticos com ou sem aquecimento, podendo ou não utilizar banho térmico.

Figura 11 - Bancadas experimentais: (a) Determinação de extrativos pelo método Soxhlet; (b) Processo polpação acetosolv; (c) Extração de hemicelulose pelo tratamento com H_2O_2 em meio alcalino; (d) Concentração do filtrado na extração de hemicelulose; (e) Branqueamento da biomassa

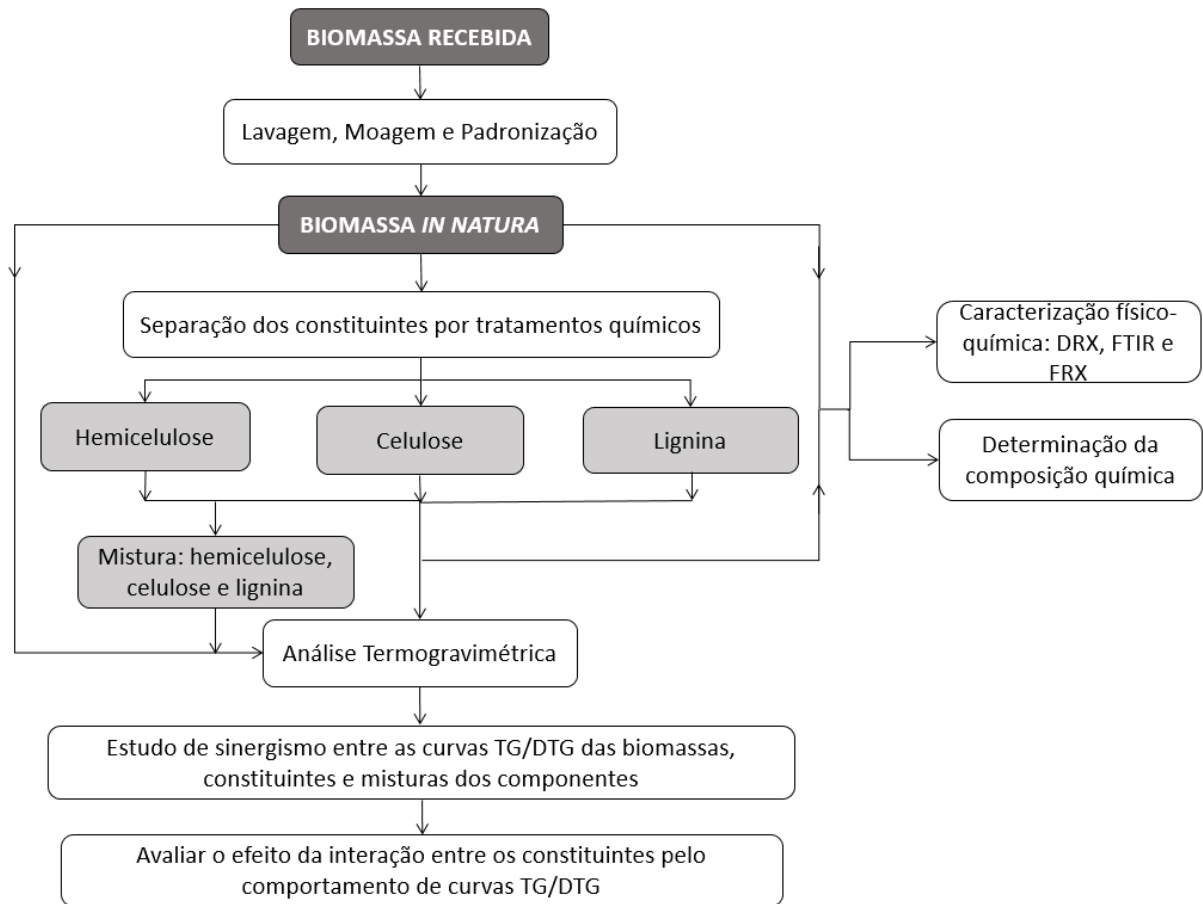


Fonte: autoria própria

3.5 METODOLOGIA APLICADA NA PESQUISA

Na Figura 12 ilustra-se o esquema simplificado da metodologia utilizada nessa pesquisa para a avaliação dos efeitos da interação entre os componentes do bagaço e da palha de cana-de-açúcar.

Figura 12 - Fluxograma simplificado da metodologia utilizada na pesquisa



Fonte: autoria própria

As biomassas *in natura* foram caracterizadas termicamente, obtendo-se as curvas TG/DTG. Fez-se também a caracterização química das amostras, utilizando uma metodologia convencional por via úmida (NREL, 2008) para a determinação da composição dos principais componentes das biomassas (hemicelulose, celulose e lignina).

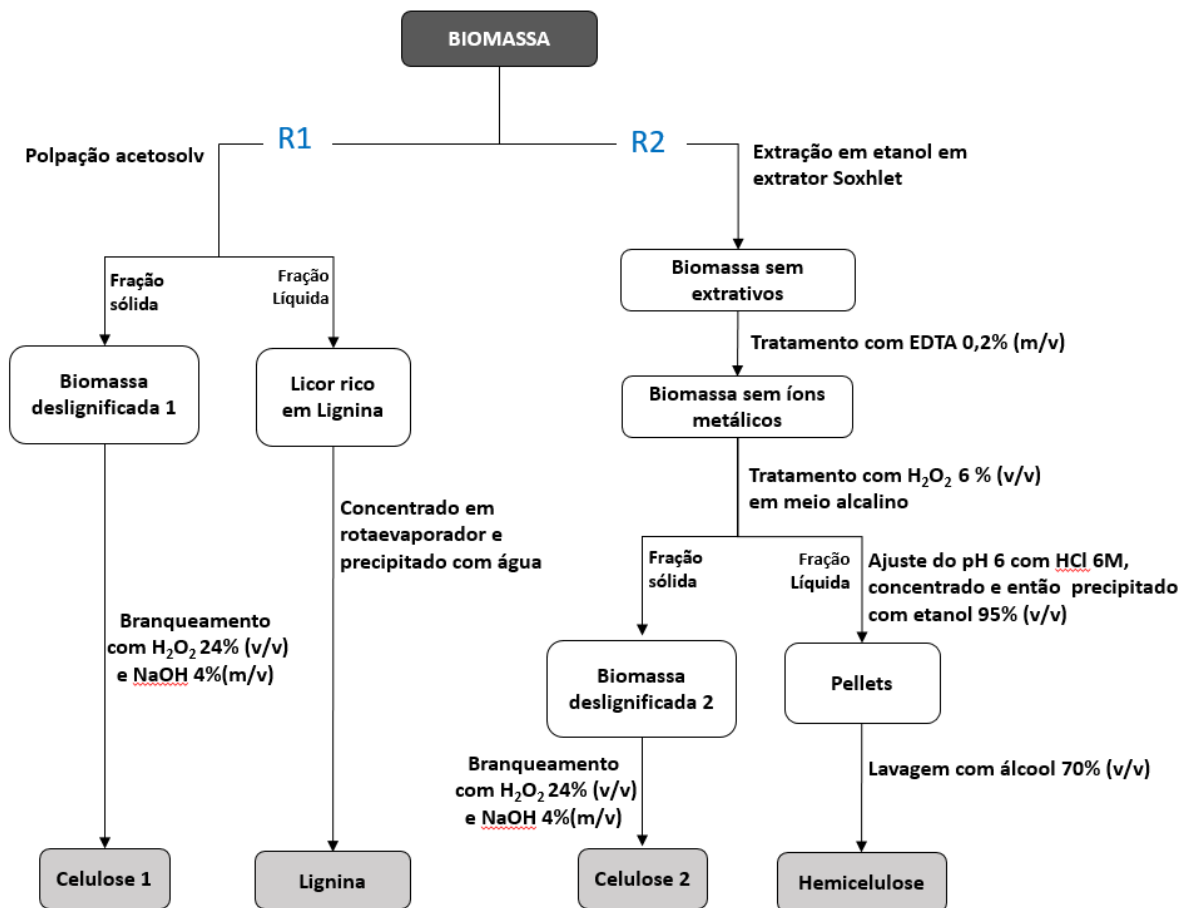
A partir de métodos químicos, a hemicelulose, celulose e lignina foram isoladas para análise termogravimétrica, obtendo-se as curvas TG/DTG, e caracterizadas quimicamente para a determinação da pureza. A partir das amostras isoladas foram preparadas misturas na mesma proporção dos componentes na biomassa, determinada pela caracterização química e, misturas na proporção 1:1 para as combinações celulose/hemicelulose, lignina/celulose e hemicelulose/lignina e na sequência, estas misturas foram avaliadas termicamente para a obtenção das curvas TG/DTG.

3.6 METODOLOGIA PARA SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES DA BIOMASSA

Esta metodologia refere-se a tratamentos químicos aplicados para isolar os principais

componentes da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina). As amostras BL e PL foram tratadas quimicamente, seguindo-se duas rotas, conforme apresentada na Figura 13.

Figura 13 - Fluxograma simplificado das etapas do tratamento químico para isolar os principais componentes da biomassa



Fonte: autoria própria

Nota-se na Figura 13 que, a partir da biomassa, as separações dos seus principais componentes foram obtidas por meio de duas rotas distintas. A rota 1 (R1) é iniciada com a etapa de polpação acetosolv, no qual foi possível isolar a celulose (celulose 1) e a lignina, enquanto a rota 2 (R2) é iniciada com a etapa de extração em etanol pelo método de Soxhlet a fim de isolar a celulose (celulose 2) e a hemicelulose. Ressalta-se que a celulose é obtida por duas rotas, de forma verificar a melhor amostra, por meio das caracterizações físico-químicas e químicas, a ser usada no estudo comparativo.

Na sequência são detalhados os processos químicos para a obtenção dos componentes das

biomassas.

3.6.1 Isolamento da lignina e obtenção da biomassa deslignificada 1 (R1)

No processo de polpação acetosolv, a biomassa foi tratada com ácido acético 93% (m/m) na proporção biomassa/solvente 1:10 (m/v), utilizando HCl 0,3% (m/m) como catalisador (BENAR, 1992).

O material e os reagentes foram adicionados em um balão de fundo redondo e mantidos em banho de glicerol a uma temperatura constante de 110°C. O balão foi conectado em um condensador de refluxo com água fria, com o sistema mantido por 2 h sob agitação constante.

Após este tempo, a mistura foi filtrada e a fração sólida, constituída principalmente por celulose, foi lavada com excesso de ácido acético, removendo a lignina residual da superfície da fibra, sendo então lavada com água deionizada a fim de neutralizá-la. A biomassa foi levada à estufa para a secagem, na temperatura de 60°C por 24 h, obtendo-se a biomassa deslignificada 1.

O filtrado, um licor rico em lignina, foi concentrado no rotaevaporador, e em seguida adicionou-se água deionizada a 80°C na razão de 1:10 (v/v), precipitando a lignina. A mistura foi deixada em repouso por 24 h, sendo em seguida filtrada e lavada exaustivamente com água deionizada, sendo seca em estufa a 60°C por 24 h.

O sólido obtido (rico em lignina) foi pesado para a determinação do rendimento da extração (%Y), equação (2), sendo m_1 a massa inicial da biomassa, m_2 a massa do componente obtido e Z a fração do componente na biomassa lavada (BL e PL).

$$\%Y = \frac{m_2}{m_1 \cdot Z} \cdot 100 \quad (2)$$

3.6.2 Isolamento da hemicelulose e obtenção da biomassa deslignificada 2 (R2)

Para a obtenção da hemicelulose a biomassa foi tratada com solução de H₂O₂ 6% (v/v) em meio alcalino por 4 h em temperatura ambiente (BRIENZO; SIQUEIRA; MILAGRES, 2009).

Inicialmente foi feita a remoção de extrativos da biomassa seca, utilizando uma solução de etanol 95% (v/v) por 16 h pelo método de Soxhlet. Após a extração, o material foi seco em estufa a 60°C por 24 h. Após essa etapa, o material foi tratado com solução de EDTA 0,2% (m/v) na proporção de 1:10 (m/v), a 90 °C por 1 h para a remoção de íons metálicos. Os íons

metálicos reduzem a eficiência do isolamento, catalisando a decomposição do H_2O_2 em meio alcalino, levando a formação de radicais hidroxil, que em alta quantidade podem causar a despolimerização da hemicelulose (BRIENZO; SIQUEIRA; MILAGRES, 2009). O material foi filtrado e lavado com água deionizada e seco em estufa a $60^\circ C$ por 24 h. Na etapa seguinte, 10 g da biomassa foi tratada com 200 mL solução de H_2O_2 6% (m/v) em temperatura ambiente durante 4 h, sendo o pH da solução ajustado para 11,6 com uma solução de NaOH 4 M. Após decorrido o tempo de reação, a mistura foi filtrada, sendo a fração sólida lavada com água destilada até sua neutralidade e seca em estufa por 24 h, obtendo-se uma biomassa com menor teor de lignina e hemicelulose, denominada biomassa deslignificada 2.

Ao filtrado coletado foi adicionado uma solução de HCl 6 M para ajustar seu pH para 6. Em seguida, a solução foi concentrada em 1/3 de seu volume em banho térmico a $45^\circ C$ e precipitada, utilizando 3 volumes de etanol 95%. Após a decantação do precipitado, o sobrenadante foi removido e o resíduo lavado com solução de etanol 70% até obter um sobrenadante límpido. A hemicelulose obtida foi seca em estufa a $45^\circ C$ e pesada para avaliar o rendimento da extração conforme a equação (2).

3.6.3 Extração da celulose (R1 e R2)

As biomassas deslignificadas 1 e 2 obtidas pelas R1 e R2 foram submetidas ao processo de branqueamento com H_2O_2 em meio alcalino, removendo teores de lignina e hemicelulose ainda presentes no material.

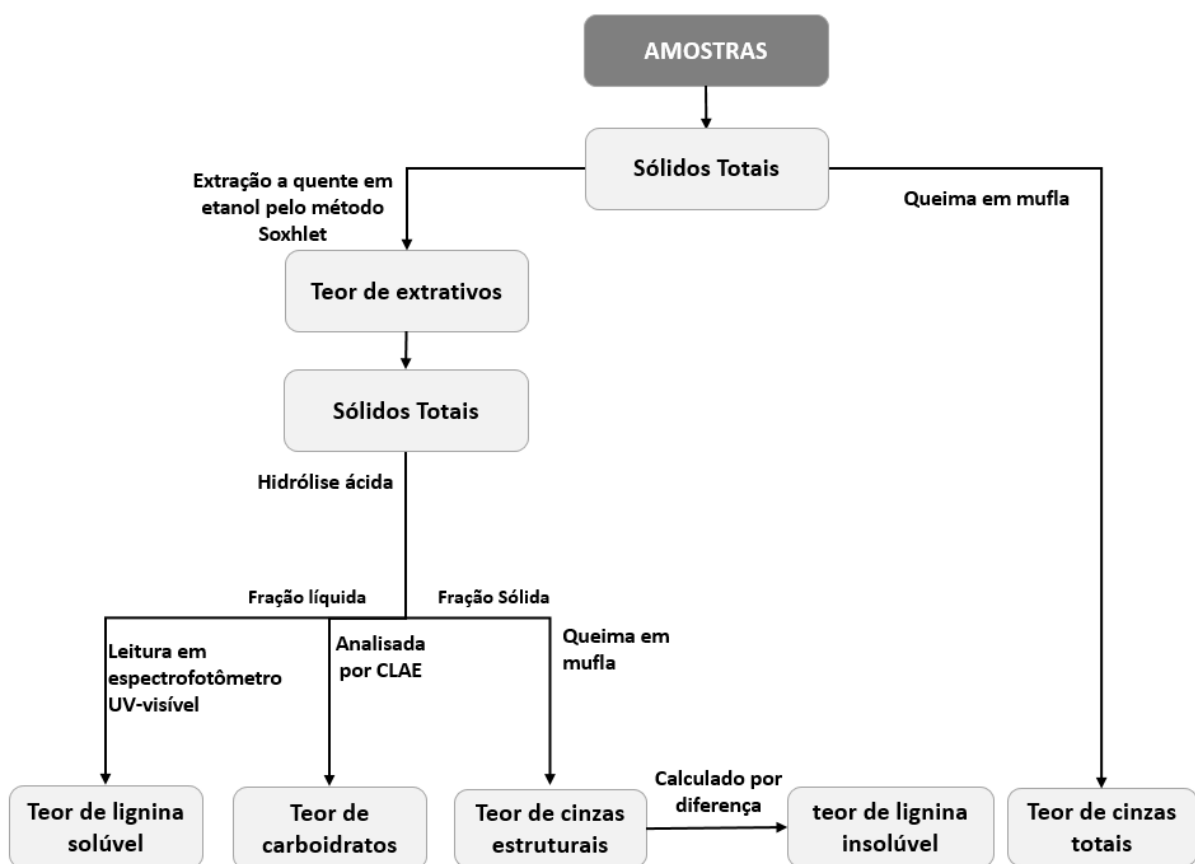
Para este tratamento foi utilizado 5 g de biomassa para uma mistura de 100 mL de NaOH 4% (m/v) e H_2O_2 24% (m/v) (OLIVEIRA et al., 2016). A solução de NaOH foi aquecida a $80^\circ C$ e em seguida adicionou-se a biomassa deslignificada. A mistura foi mantida sob agitação e temperatura constante por 1 h, sendo que o H_2O_2 foi adicionado gota a gota durante os primeiros 20 min de reação. Após este tempo, a mistura foi filtrada e a polpa lavada com água deionizada até atingir o pH 7, sendo seca em estufa a $60^\circ C$ por 24 h, e com o peso do material seco (celulose 1 e celulose 2), foi determinado o rendimento da extração (% Y) pela equação (2).

3.7 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DOS COMPONENTES DA BIOMASSA PELO MÉTODO CONVENCIAL POR VIA ÚMIDA

A determinação da composição química da biomassa *in natura* e dos componentes extraídos (lignina, hemicelulose, celulose 1 e celulose 2) foram feitas em duplicata, no Laboratório de Caracterização de Biomassa (FEG/UNESP).

Os procedimentos realizados estão baseados nas metodologias descritas pelo Laboratório de Energias Renováveis Norte-americano NREL (2008): Determinação dos sólidos totais, Determinação dos extrativos na biomassa, Determinação de carboidratos estruturais e lignina na biomassa e Determinação das cinzas na biomassa. As etapas do procedimento utilizado na determinação da composição química das amostras analisadas estão ilustradas na Figura 14.

Figura 14 - Fluxograma simplificado da metodologia utilizada para determinar a composição química da biomassa lavada e amostras obtidas no tratamento químico



Fonte: autoria própria

Observa-se na Figura 14 que no procedimento experimental foram aplicadas diferentes análises e diferentes equipamentos, sendo que ao final do procedimento foram determinados os teores de cada componente das amostras. O procedimento experimental é detalhado na sequência.

3.7.1 Determinação do teor de sólidos totais

Cerca de 1,00 g de amostra foi espalhada uniformemente em pratos pré-aquecidos e

aquecida a 105°C até obtenção de peso constante, medido em uma balança semi-analítica com secador infravermelho. O teor de sólidos totais (%ST) medido pelo equipamento é usado para a quantificação da massa seca da biomassa (MS), calculado pela equação (3), sendo “m” a massa inicial da amostra.

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

O teor de MS é utilizado nos cálculos da determinação de extrativos, carboidratos, lignina e cinzas totais. Para cada uma destas etapas deve-se fazer esta análise para determinar MS no mesmo dia de forma a obter a umidade da amostra, considerando as condições ambientais no dia análise.

3.7.2 Determinação do teor de cinzas totais

As amostras foram calcinadas em mufla para a determinação das cinzas totais. O material foi transferido para um cadinho de porcelana, previamente aquecido a 575 °C por 4 h e tarado, sendo então pesado. O cadinho foi aquecido na mufla a 105°C, mantendo-o nesta temperatura por 12 min e em seguida a temperatura foi elevada a 250°C em uma razão de aquecimento de 10°C/min e com uma isoterma de 30 min. Após transcorrido este tempo, foi novamente elevada a temperatura a 575°C, a uma razão de aquecimento de 20°C/min e com uma isoterma de 3 h. A mufla foi resfriada e o cadinho removido a 105°C, sendo transferido para um dessecador, onde foi resfriado à temperatura ambiente e pesado.

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

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

3.7.3 Determinação do teor de extrativos

O teor de extrativos foi determinado pelo método de Soxhlet. O balão de recebimento foi seco em estufa a 105 ± 5°C por 12 h. Após esse período foi resfriado em temperatura ambiente em um dessecador e pesado em seguida. Cerca de 4 g da amostra foi pesada no cartucho de

papel filtro tarado e colocado em um extrator Soxhlet. A extração foi feita utilizando etanol 95% (v/v) durante 16 h. Após transcorrido o tempo, o cartucho foi removido e o solvente contido no balão foi concentrado e recuperado pelo próprio sistema de extração. O balão e o cartucho foram secos em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ até completa secagem, sendo resfriados a temperatura ambiente em um dessecador e pesados. O percentual de extrativos (%E) foi determinado 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).

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

3.7.4 Determinação do teor de carboidratos e lignina

Para a determinação do teor de carboidratos e lignina presentes nas amostras, realizou-se a etapa denominada por hidrólise ácida, realizando os ensaios em duplicata para cada amostra. Pesou-se cerca de 0,3 g da amostra sem extrativos em tubo de ensaio. Adicionou-se 3 mL de H_2SO_4 72% (m/m) no tubo, levando ao 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 14.A). Após esse tempo, a mistura foi transferida quantitativamente para um erlenmeyer de 125 mL, com a adição de 84 mL de água deionizada, diluindo o ácido a 4%. O erlenmeyer foi coberto com papel alumínio e autoclavado por 1 h a 121°C para a completa hidrólise dos oligômeros.

A mistura foi filtrada em um cadinho filtrante, tipo *gooch*, placa com porosidade 3, previamente seco a 105°C e tarado. A fração líquida foi coletada e armazenada para posterior determinação do teor de carboidratos e lignina solúvel. A fração sólida, constituída por lignina insolúvel e cinzas estruturais, foi lavada até a neutralidade com água deionizada. Em seguida a fração sólida foi seca a 105°C por 12 h no próprio filtro, resfriada a temperatura ambiente em um dessecador e pesada para a determinação do teor de lignina insolúvel.

3.7.5 Determinação dos teores de cinzas estruturais e de lignina insolúvel

O resíduo sólido seco foi calcinado em mufla para a determinação das cinzas estruturais. O material foi transferido para um cadinho de porcelana, previamente aquecido a 575°C por 4 h e tarado. O cadinho foi aquecido na mufla a 105°C , mantendo-o nesta temperatura por 12 min e em seguida a temperatura foi elevada a 250°C em uma razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e

com uma isoterma de 30 min. Após transcorrido este tempo, foi novamente elevada a temperatura a 575°C, a uma razão de aquecimento de 20°C/min e com uma isoterma de 3 h. A mufla foi resfriada e o cadinho removido a 105°C, sendo transferido para um dessecador, onde foi resfriado à temperatura ambiente e pesado.

O percentual de lignina insolúvel (%LI) é determinado pela diferença entre o resíduo sólido e a massa de cinzas, de acordo com a equação (6), sendo, LI o percentual de lignina insolúvel, MR2 a massa do filtro de vidro com resíduo insolúvel, MR1 a massa do filtro de vidro, MC2 a massa do cadinho com cinzas, MC1 a massa do cadinho e MS a massa inicial da amostra seca, determinada pela equação (3).

$$\%LI = \frac{(M_{R2} - M_{R1}) - (M_{C2} - M_{C1})}{MS} \cdot 100 \quad (6)$$

3.7.6 Determinação do teor de lignina solúvel

Para determinar o teor de lignina solúvel presente na amostra, foi utilizado um espectrofotômetro de UV-visível. A absorbância é medida no comprimento de onda de 240 nm para as amostras oriundas de BL e em 280 nm para as amostras obtidas a partir de PL, usando água deionizada como branco. A amostra foi diluída para que a leitura ficasse na faixa entre 0,7 e 1,0 nm. Para as amostras oriundas de BL, foi transferindo uma alíquota de 1 mL do líquido coletado, de acordo com a metodologia apresentada no item 3.7.4 para um balão volumétrico de 5 mL, completando seu volume com água deionizada (diluição 1:5). Para as amostras obtidas a partir de PL foi realizada uma diluição de 0,4:5. A concentração de lignina solúvel (%LS) foi calculada a partir da 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 absorvidade (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 determinado pela equação (8).

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

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

3.7.7 Determinação de carboidratos

Os produtos hidrolisados obtidos, como descrito anteriormente, foram analisados no

CLAE, para a determinação das concentrações de celulose (glicose e celobiose) e hemicelulose (arabinose, xilose e ácido acético). Como fase móvel, foi empregado o H_2SO_4 0,005 M com fluxo de 0,6 ml/min, a 45°C e injetado um volume de amostra de 20 μL , previamente filtrada em cartucho Sep-Pak C18.

O teor de acetato (%Ac) foi 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_f o fator de conversão do ácido acético para acetato na biomassa (0,983) e MS a massa seca inicial da amostra.

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

O teor de hemicelulose (%Hem) foi 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_f 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 o teor de acetato calculado pela equação (9).

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

O teor de celulose (%Cel) foi calculado pela equação (11), sendo C_c a concentração de celobiose e C_g a concentração de glicose (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.

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

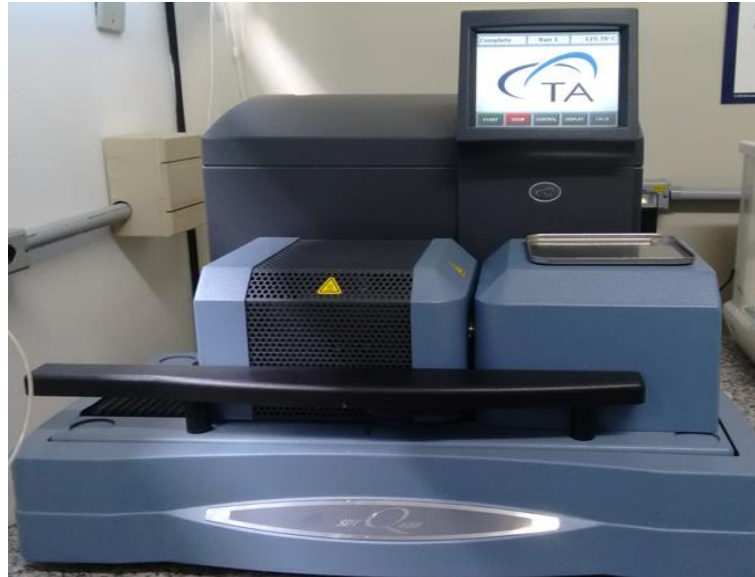
3.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Dentre as técnicas de análise térmica mais comumente aplicadas para materiais lignocelulósicos, cita-se a termogravimetria (TG). Na técnica TG são obtidas curvas TG e derivada da curva TG (curva DTG), na qual uma amostra é aquecida ou resfriada de forma controlada enquanto a variação de massa é registrada (IONASHIRO, 2004).

Para a avaliação dos componentes da biomassa, procedeu-se um estudo térmico utilizando-se um sistema simultâneo da TA Instruments - SDT TG-DSC Q600 (Figura 15). No

sistema simultâneo é possível proceder ensaios de análise termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Figura 15 - Sistema simultâneo de análise térmica (TG/DTA/DSC), disponível no LC₃/DEN



Fonte: autoria própria

Ensaio preliminares foram executados a fim de verificar as melhores condições experimentais e, a partir das curvas obtidas, foram adotadas as seguintes condições experimentais: vazão volumétrica de 100 mL/min, massa de amostra de $(5 \pm 0,2)$ mg e razão de aquecimento de 10 °C/min desde a temperatura de 30 °C até 1200 °C, em atmosferas inerte (N₂) e em oxidante (ar sintético: 20% O₂ e 80% de N₂), aquecimento de 30°C até 600°C. Na realização dos ensaios utilizou-se cadinho de alumina.

Para os ensaios térmicos dos componentes isolados, utilizou-se amostras selecionadas na granulometria média de 98 µm, obtida pela passagem pela peneira padrão ASTM de 106 µm e retenção na peneira padrão ASTM de 90 µm, após a moagem manual das amostras com o auxílio de um almofariz e um pistilo. Esta granulometria média foi escolhida com o objetivo de evitar a decrepitação dos componentes durante os ensaios e assegurar a completa homogeneização das misturas, preparadas conforme descrito no item 3.9.

3.9 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE INTERAÇÃO DOS COMPONENTES POR MEIO DO ESTUDO DE SINERGISMO

A partir da análise termogravimétrica fez-se um estudo comparativo entre curvas obtidas das biomassas BL e PL, e das misturas de seus componentes isolados (hemicelulose, celulose e lignina) de forma a verificar a interação entre os componentes.

Foi preparada misturas dos componentes na proporção de 1:1 para as combinações celulose/hemicelulose, lignina/celulose e hemicelulose/lignina, além de uma mistura de seus três componentes de forma a simular a biomassa original, utilizando a mesma proporção do teor de cada componente determinado na caracterização química da biomassa lavada.

Na preparação de cada uma dessas misturas, os componentes, selecionados na granulometria média de 98 μm , foram pesados separadamente em recipientes próprios para pesagem, sendo então transferidos quantitativamente para um eppendorf e agitados vigorosamente até a obtenção de uma mistura homogênea.

Para este estudo comparativo, utilizou-se a equação (12), sendo DTG_{teo} a curva DTG teórica, x_i o percentual de cada componente e DTG_{exp} a sua curva DTG obtida experimentalmente.

$$\text{DTG}_{\text{Teo}} = \sum x_i \cdot \text{DTG}_{\text{exp},i} \quad (12)$$

Esta equação é comumente aplicada na determinação de sinergismo entre misturas de materiais diferentes, sendo comparado os perfis das curvas DTG experimental e DTG teórico. As diferenças entre os perfis DTG teórico e experimental indicam uma interação entre os materiais (GIL et al., 2010). Para este estudo, os testes TG foram executados em duplicata.

A fim de quantificar o grau de sinergismo, utiliza-se o erro absoluto (Δm_{erro}), calculado de acordo com a equação (13), sendo m_{mist} referente à massa da mistura, m_i e x_i a perda de massa de e fração mássica de cada componente (hemicelulose, celulose e lignina) na mistura, respectivamente. Quanto maior o valor do erro absoluto, maior será a interação entre os componentes da mistura (GALINA et al., 2019).

$$\Delta m_{\text{erro}} = \left(\frac{|\text{DTG}_{\text{teo}} - \text{DTG}_{\text{exp}}|}{|\text{DTG}_{\text{teo}}|} \right) \cdot 100 \quad (13)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS *IN NATURA*

As amostras *in natura*, bagaço lavado (BL) e palha lavada (PL), foram caracterizadas quimicamente para a determinação do teor dos seus componentes, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados obtidos da caracterização química para BL e PL

Amostras	Teor (% m/m)				
	Extrativos	Hemicelulose	Celulose	Lignina	Cinzas Totais
Bagaço lavado (BL)	2,95 %	27,02 %	46,17 %	23,69 %	6,29 %
Palha lavada (PL)	3,5	27,35	32,59	36,39	7,12

Fonte: autoria própria

Na análise do valores apresentado na Tabela 1, verificou-se que a amostra BL apresentou teores celulose, hemicelulose e lignina próximos aos valores reportados na literatura, não havendo diferença significativa entre eles (FERREIRA et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2016). Entretanto, o teor de cinzas obtido foi superior aos valores citados na literatura, que se encontram entre 0,4 e 2,7% (CANDIDO; GODOY; GONÇALVES, 2017; FERREIRA et al., 2018; LEÃO et al., 2017; NEVES; PITARELO; RAMOS, 2016; OLIVEIRA et al., 2016; ROCHA; MULINARI, 2011). Esse alto valor, possivelmente, se deve ao fato da lavagem no início do estudo não ter sido eficiente na remoção das impurezas externas aderidas à biomassa.

Para a amostra PL, os teores obtidos de celulose, hemicelulose e cinzas (Tabela 1) foram semelhantes aos valores referenciados na literatura, enquanto que o teor obtido de lignina foi superior aos valores reportados (18 a 31%), (BATISTA et al., 2019; CANDIDO; GONÇALVES, 2016; LACHOS-PEREZ et al., 2017).

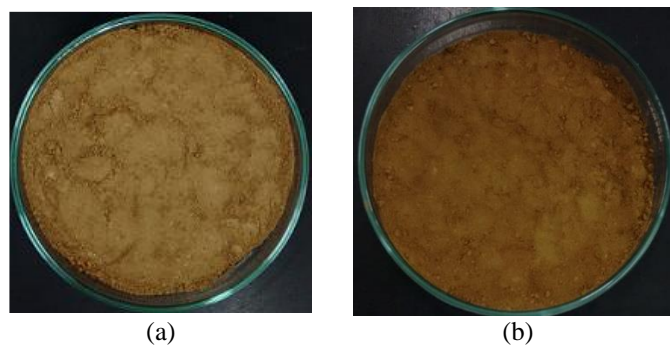
4.2 ISOLAMENTO DOS COMPONENTES DAS BIOMASSAS

4.2.1 Lignina

O processo de polpação acetosolv foi feito para o isolamento da lignina das amostras de BL e PL, denominadas por BLIG e PLIG, respectivamente. Neste tratamento químico ocorre a

quebra da parede celular da biomassa pela ação do catalisador a alta temperatura, acelerando a despolimerização, ocorrendo então solubilização da lignina e hemicelulose (BEHERA et al., 2014). O licor negro resultante deste processo, é rico em lignina, sendo possível isolá-lo por precipitação devido à insolubilidade da lignina em água (WATKINS et al., 2015). Na Figura 16 são mostradas as amostras BLIG e PLIG obtidas, sendo que elas se apresentaram como um material particulado fino na cor marrom. Na Tabela 2 apresentam-se os resultados da caracterização química para as amostras BLIG e PLIG.

Figura 16 - Amostras obtidas do processo acetosolv: (a) BLIG e (b) PLIG



Fonte: autoria própria

Tabela 2 - Teor dos componentes obtidos pela caracterização química para BLIG e PLIG

Amostras	Teor (% m/m)				
	Extrativos	Hemicelulose	Celulose	Lignina	Cinzas Totais
BLIG	n.a.	8,15	0,57	89,99	0,44
PLIG	n.a.	10,45	1,25	87,60	0,37

n.a.: não aplicável

Fonte: autoria própria

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram que as amostras BLIG e PLIG apresentaram teores similares de lignina (acima de 87% m/m) e com um baixo teor de carboidratos associados. Isso se deve a quebra incompleta da forte ligação éster entre a lignina e a hemicelulose durante o processo (PINHEIRO et al., 2017).

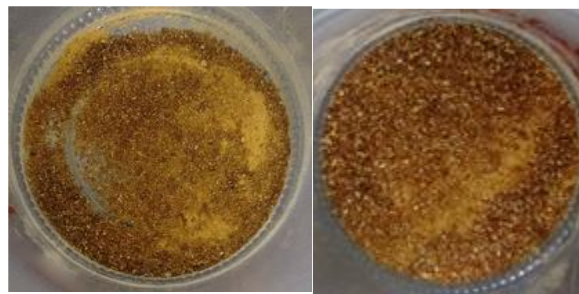
Houve a recuperação de 39,73% de lignina em relação ao teor presente na biomassa BL no início do tratamento, enquanto para PL foi recuperado cerca de 18,86% da lignina. Esse baixo rendimento mostra que a polpação acetosolv, apesar de ser eficiente na extração e isolamento de lignina, não remove totalmente o componente da biomassa durante o tratamento,

permanecendo uma quantidade significativa de lignina residual na biomassa após o processo. Resultados semelhantes ao encontrado para o isolamento de lignina de BL foram encontrados por diversos autores (NOGUEIRA et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2017; PINHEIRO et al., 2017).

4.2.2 Hemicelulose

No isolamento da hemicelulose, os materiais obtidos após a concentração e precipitação com etanol 95% v/v, BHEM e PHEM, são mostrados na Figura 17, com coloração amarelo escuro devido à presença de lignina, como indicado na Tabela 3, em que são apresentados os resultados obtidos na caracterização química destas amostras.

Figura 17 - Amostras obtidas no isolamento de hemicelulose: (a) BHEM e (b) PHEM



(a) (b)

Fonte: autoria própria

Tabela 3 - Teor dos componentes obtidos na caracterização química para BHEM e PHEM

Amostras	Teor (% m/m)				
	Extrativos	Hemicelulose	Celulose	Lignina	Cinzas Totais
BHEM	n.a.	45,84	2,14	25,85	19,28
PHEM	n.a.	43,92	2,06	31,42	17,14

n.a.: não aplicável

Fonte: autoria própria

Pela caracterização química, verifica-se que o teor de hemicelulose para BHEM e PHEM foi inferior a 50%. Esses valores são inferiores aos obtidos por Brienzo, Siqueira e Milagres (2009), que obtiveram uma hemicelulose com 92,8% de pureza, com apenas 5,9% de lignina associada. Os materiais apresentaram alto teor de lignina associada (Tabela 3). Como mencionado anteriormente, a impureza do material deve-se ao fato de existir uma forte ligação

covalente éster entre a lignina e a hemicelulose, tornando difícil a separação.

Verificou-se a alta concentração de cinzas nos materiais (Tabela 3), ocasionada possivelmente pela formação de sal (cloreto) durante a reação de neutralização no filtrado obtido após o tratamento com H_2O_2 em meio alcalino, feita com a adição de HCl (ALVES, 2018). A lavagem do precipitado com etanol 70% deveria ser realizada mais vezes para a eliminação do sal e lignina presente no material (ALVES, 2018; FIGUEIREDO et al., 2017).

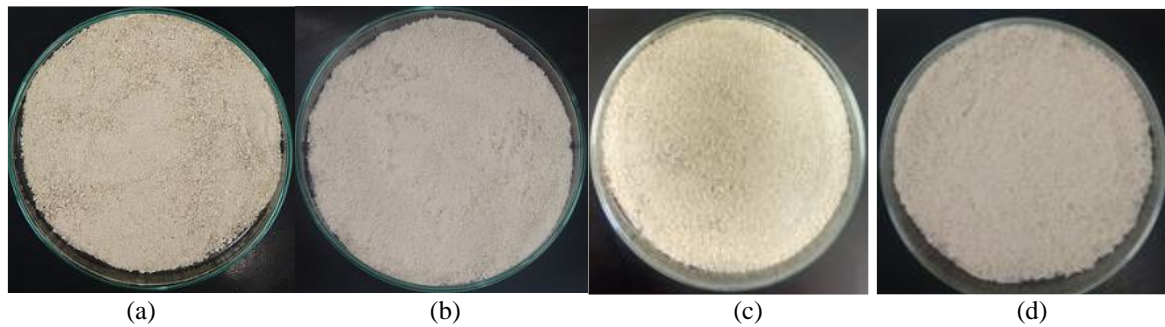
O rendimento da extração de hemicelulose em relação ao teor do componente em BL foi de 18,76% e 43,87% em relação a PL. Esses valores são inferiores aos obtidos por Brienzo, Siqueira e Milagres (2009), que obtiveram hemicelulose com rendimento de 86%.

4.2.3 Celulose

As biomassas deslignificadas 1 (obtidas nos processos polpação acetosolv) e as biomassas deslignificadas 2, obtidas no processo de extração da hemicelulose após o tratamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino, são polpas ricas em celulose e com menor teor de lignina e hemicelulose associados. Estas polpas foram submetidas ao processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino, para a remoção dos componentes não celulósicos ainda aderidos ao material, obtendo-se as amostras BCEL1, BCEL2, PCEL1 e PCEL2. Neste processo íons hidróxido (OH^-), radicais como $HO\cdot$ e $HOO\cdot$, e oxigênio molecular são formados como resultado da decomposição do H_2O_2 , levando a decomposição da lignina e solubilização da hemicelulose. Porém, pequenas quantidades destes componentes permanecem aderidos a celulose, devido à forte ligação da lignina com os carboidratos (HO; ONG; WU, 2019; OLIVEIRA et al., 2016).

As amostras obtidas no processo de isolamento da celulose estão apresentadas na Figura 18. Observa-se que houve um clareamento da polpa em relação a biomassa *in natura*, devido a remoção dos compostos cromóforos presentes na estrutura da lignina, que são responsáveis pela cor escura do material (CANDIDO; GODOY; GONÇALVES, 2017). Na Tabela 4 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização química de BCEL1, BCEL2, PCEL1 e PCEL2.

Figura 18 - Amostras obtidas do processo de isolamento da celulose: (a) BCEL1; (b) BCEL2; (c) PCEL1 e (d) PCEL2



Fonte: autoria própria

Tabela 4 - Teores obtidos na caracterização química de BCEL1, BCEL2, PCEL1 e PCEL2.

Amostras	Teor (% massa)				
	Extrativos	Hemicelulose	Celulose	Lignina	Cinzas Totais
BCEL1	0,48	3,86	82,39	9,39	3,19
BCEL2	0,21	16,03	75,80	6,37	2,29
PCEL1	0,75	11,88	68,34	13,7	4,26
PCEL2	0,3	21,59	60,32	16,51	3,92

Fonte: autoria própria

O rendimento de celulose em relação ao seu teor na biomassa BL foi de 77,93 e 58,09% para BCEL1 e BCEL2, respectivamente. Em relação a PL o rendimento da recuperação foi de 55,21 e 38,8% para PCEL1 e PCEL2, respectivamente.

A amostra BCEL1 obteve um teor de celulose maior do que BCEL2 em sua composição, sendo acima de 75% (Tabela 4). As amostras PCEL1 e PCEL2 seguiram a mesma tendência, com teores acima de 60%. Com esses resultados, é possível que o processo acetosolv seguido do branqueamento foi o mais efetivo no isolamento deste componente.

4.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

4.3.1 Análise de FTIR

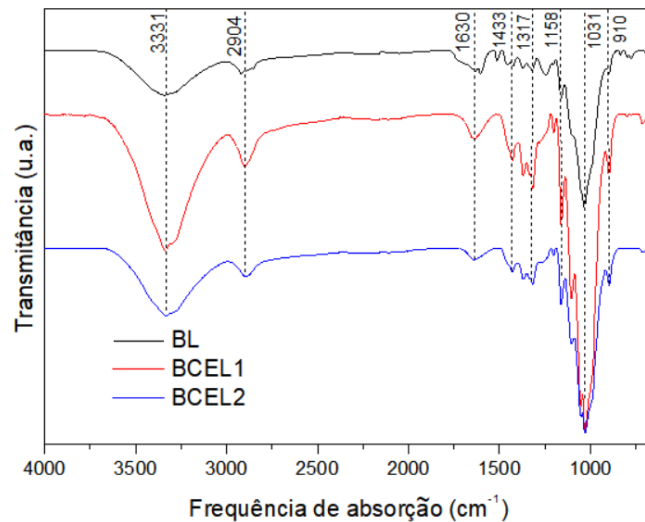
Pela análise em FTIR foi possível verificar a presença ou ausência de grupos funcionais nas amostras, conforme é mostrado Figura 19.

A banda referente a região de 3331 cm^{-1} é correspondente ao estiramento de ligações O-

H, enquanto o pico acentuado em 1031 cm^{-1} corresponde a ligações beta-glicosídicas e unidades de glicose (LEÃO et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2016).

A região de 2904 cm^{-1} é referente as ligações do tipo C-H e a vibrações simétricas do grupo metil (CH_3) e metileno (CH_2), respectivamente (NOGUEIRA et al., 2019).

Figura 19 - Espectros no infravermelho para amostras de BL, BCEL1 e BCEL2



Fonte: autoria própria

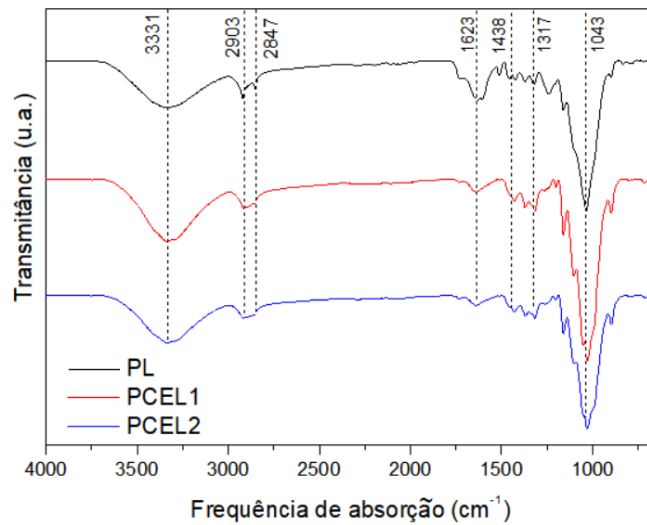
A banda de 1158 cm^{-1} corresponde as vibrações assimétrica da ligação C-O-C, enquanto que o aumento das intensidades dos picos, de BCEL1 e BCEL2 em relação a BL, na região de 1433 e 1317 cm^{-1} , atribuídas as vibrações das ligações $-\text{CH}$ e CH_2 , indicam a diminuição do grau de oxidação das amostras (ADEL et al., 2011).

O pico na região de 1630 cm^{-1} é atribuído a vibrações de flexão O-H devido a umidade presente no material (PRADO; SPINACÉ, 2019). No comprimento de onda de 910 cm^{-1} ocorre um pico atribuído aos anéis aromáticos de lignina (OLIVEIRA et al., 2016).

Ao comparar os espectros de BL, BCEL1 e BCEL2, verifica-se que BCEL1 obteve picos mais intensos nas regiões 3331 cm^{-1} e 1031 cm^{-1} , correspondentes aos picos de carboidratos, mostrando que há um maior teor de celulose nessa amostra, corroborando para os resultados obtidos na caracterização química, de que o tratamento de acetosolv seguido de branqueamento foi mais efetivo no isolamento da celulose.

Na Figura 20 apresentam-se os espectros obtidos para PL, PCEL1 e PCEL2. Observa-se que PCEL1 apresentou o mesmo comportamento que BCEL1, com picos mais intensos na região atribuída aos carboidratos (3331 e 1043 cm^{-1}) em relação a PL e BCEL2.

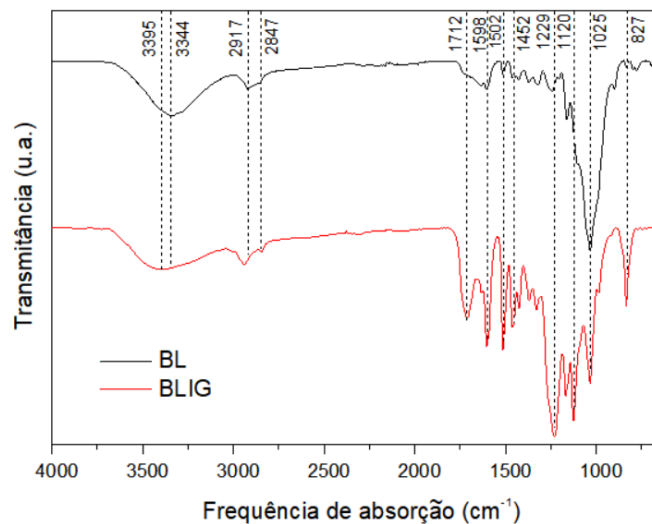
Figura 20 - Espectros no infravermelho para amostras de PL, PCEL1 e PCEL2



Fonte: autoria própria

Os espectros no infravermelho obtidos pela análise em FTIR para as amostras BL e BLIG são apresentados na Figura 21.

Figura 21 - Espectros no infravermelho para amostras de BL e BLIG



Fonte: autoria própria

A banda referente as regiões de 3395 e 3344 cm^{-1} corresponde ao estiramento de ligações O-H. A intensidade desta banda pode ser atribuída a açúcares derivados da hemicelulose e a característica hidrofílica do material (PINHEIRO et al., 2017).

A região de 2917 cm^{-1} corresponde a ligações do tipo C-H, enquanto a região de 2847 cm^{-1} corresponde a vibrações simétricas do grupo metil (CH_3) e metileno (CH_2) (NOGUEIRA

et al., 2019). O pico em 1712 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de carbonila em cetonas não conjugadas e grupos carbonil conjugados presentes na lignina (WATKINS et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2017).

O pico em 1598 cm^{-1} corresponde a vibrações do esqueleto aromático característico de componentes aromáticos, como grupos hidroxilos fenólicos, referente a lignina (WATKINS et al., 2015).

As bandas de 1502 e 1452 cm^{-1} foram atribuídos as ligações C-H de grupos metílicos e C-C de anéis aromáticos da lignina (SALIBA et al., 2001).

As bandas da região entre 1300 e 1200 cm^{-1} indica a presença de anéis guaiacíclicos e siringílicos (como o pico acentuado em 1229 cm^{-1}), enquanto que em 1120 cm^{-1} é identificada a ligação C-O de álcoois secundários (SALIBA et al., 2001; WATKINS et al., 2015).

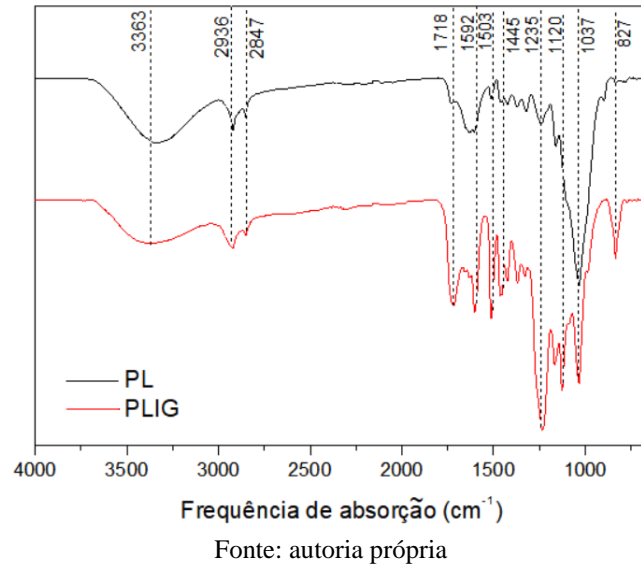
O pico em 1025 cm^{-1} corresponde ao estiramento de ligações carbonila C-O e C-O-C. Essas ligações indicam a presença de carboidratos no material (PINHEIRO et al., 2017).

No comprimento de onda de 827 cm^{-1} , é possível verificar um pico para BLIG que corresponde as vibrações de flexão de fora do plano da ligação C-H, na posição 2 e 6 do anel guaiacíclico (PINHEIRO et al., 2017).

Ao comparar os espectros de BL e BLIG verifica-se que os picos nas regiões de 1712 cm^{-1} , 1598 cm^{-1} , 1502 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} , 1229 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} e 827 cm^{-1} , foram mais intensos para BLIG, indicando a presença de uma maior quantidade de lignina no material, enquanto que o pico com menor intensidade em 1025 cm^{-1} para BLIG indica um menor teor de carboidratos no material.

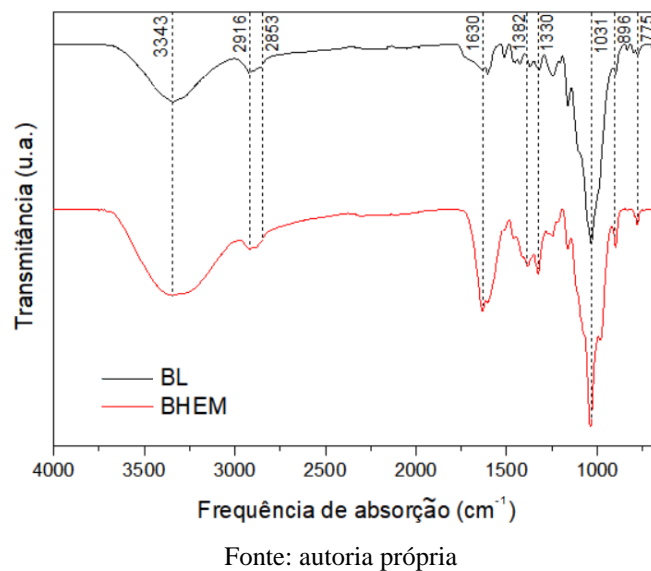
Na Figura 22 apresentam-se os espectros obtidos para PL e PLIG. Ao comparar os espectros verifica-se que PLIG apresentou a mesma tendência que BLIG, com picos mais intensos nas regiões de 1718 cm^{-1} , 1592 cm^{-1} , 1503 cm^{-1} , 1445 cm^{-1} , 1235 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} e 827 cm^{-1} , indicando maior presença de lignina no material.

Figura 22 - Espectros no infravermelho para amostras de PL e PLIG



Na Figura 23 estão apresentados os espectros obtidos para BL e BHEM. A banda que corresponde a região de 3343 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de ligações O-H, enquanto a região de 2916 e 2853 cm^{-1} corresponde a ligações do tipo C-H. As regiões de 1630 e 775 cm^{-1} são atribuídas a presença de componentes aromáticos fenólicos referentes a lignina.

Figura 23 - Espectros no infravermelho para amostras de BL e BHEM



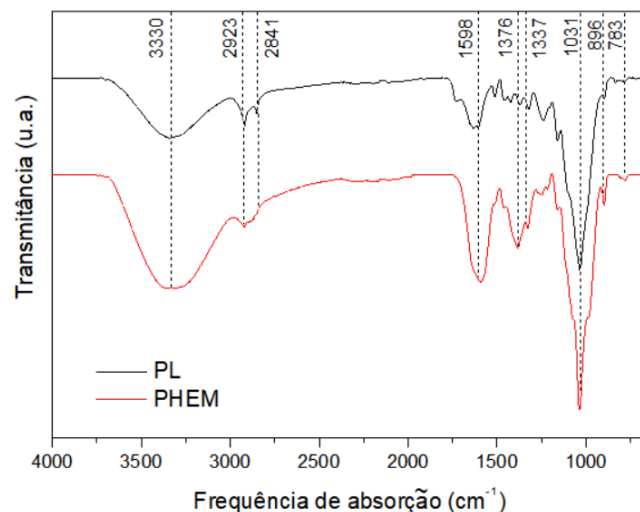
O pico intenso da região de 1031 cm^{-1} corresponde a ligações glicosídicas (C-O-C) e a vibrações do estiramento C-O e C-C, indicando a absorbância de xilanas da hemicelulose (WEN et al., 2011). A banda de 896 cm^{-1} corresponde a ligações beta-glicosídicas entre as xiloses da

hemicelulose (WEN et al., 2011). As regiões de 1382 e 1330 cm^{-1} representam o estiramento C-H, vibrações O-H ou CO-O em hemiceluloses (BIAN et al., 2012).

Ao comparar os espectros de BHEM com BL, observa-se que os picos em 1630 cm^{-1} , 1382 cm^{-1} 1330 cm^{-1} são mais intensos para BHEM, indicando maior presença de lignina e hemicelulose nesta amostra em relação ao bagaço lavado.

A mesma tendência é observada ao comparar os espectros de PHEM com PL, apresentados na Figura 24. PHEM apresentou picos mais intensos nas regiões de 1598 e 1376 cm^{-1} , indicando maior presença de compostos relacionados a lignina e a hemicelulose do que em PL.

Figura 24 - Espectros no infravermelho para amostras de PL e PHEM



Fonte: autoria própria

4.3.2 Análise de FRX

As concentrações dos elementos inorgânicos que constituem as biomassas *in natura* e seus componentes isolados foram determinadas por FRX e são apresentadas na Tabela 5. Foi possível identificar os elementos alumínio (Al), silício (Si), fósforo (P), cloro (Cl), potássio (K), cálcio (Ca), titânio (Ti), enxofre (S) e ferro (Fe).

Os resultados mostram que os elementos mais representativos para BL foram Al, Si e Ca, enquanto que para PL foram Al, Si, Ca e S. A quantidade destes elementos podem estar relacionadas as condições de cultivo e do solo.

Pelos dados da Tabela 5, verifica-se a diminuição na concentração dos elementos Al, Si, P, Ca, Ti, Fe e K nas amostras BCEL1, BCEL2, BLIG, PCEL1, PCEL2 e PLIG quando

comparadas a suas respectivas biomassas *in natura*. Esse fato pode estar relacionado aos diferentes tratamentos químicos aos quais as biomassas foram submetidas para o isolamento destes componentes, solubilizando os componentes inorgânicos.

Tabela 5 - Resultados obtidos pela análise de FRX e cinzas totais

Elemento (% m/m)	BL	BCEL1	BCEL2	BHEM	BLIG	PL	PCEL1	PCEL2	PHEM	PLIG
Al	0,326	0,163	n.d.	0,784	n.d.	0,288	0,191	n.d.	n.d.	n.d.
Si	2,855	1,631	0,664	0,416	n.d.	3,832	3,227	3,028	1,142	n.d.
P	0,158	0,144	n.d.	n.d.	n.d.	0,142	0,111	0,196	0,078	n.d.
Ca	1,257	0,145	0,298	3,747	0,108	2,742	0,797	0,802	4,089	0,132
Ti	0,139	0,139	n.d.	0,312	n.d.	0,142	0,121	0,119	n.d.	n.d.
Fe	1,166	0,445	0,135	1,737	0,848	0,67	0,246	0,275	0,746	0,52
Cl	n.d.	n.d.	n.d.	0,224	0,47	0,176	0,215	n.d.	3,715	0,693
K	0,158	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,385	n.d.	n.d.	0,194	0,467
Cinzas Totais	6,29	4,26	3,92	19,28	0,44	7,12	3,19	2,29	17,14	0,37

n.d.: não detectável

Fonte: autoria própria

Para as amostras BLIG e PLIG foram obtidos valores significativos para a concentração do elemento Cl em sua composição, sendo possivelmente ocasionado pelo uso do HCl no processo acetosolv, permanecendo em solução até o final do processo de isolamento da lignina.

O material BHEM apresentou alto teor de alumínio, cálcio e ferro em sua composição, podendo estar relacionado ao alto teor de cinzas no material. O alto teor de cálcio pode ser explicado pela precipitação de CaCl_2 após a adição de HCl na reação de neutralização do filtrado durante o processo de isolamento da hemicelulose, como discutido no item 4.1.2. A mesma tendência foi observada para PHEM com o alto valor de Ca e Cl em sua composição.

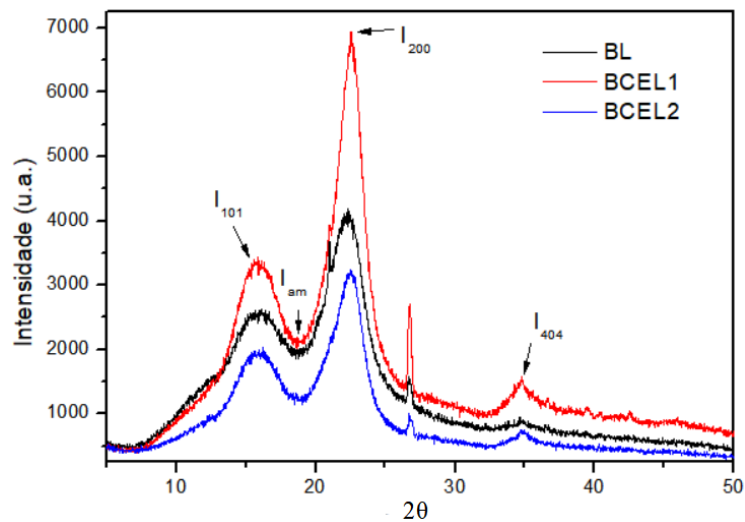
4.3.3 Difração de raios x

Os difratogramas de raios x das amostras *in natura* e suas respectivas celuloses isoladas são apresentados nas Figuras 25 e 26.

Verifica-se que os sinais das amostras apresentaram o mesmo comportamento, com 2 picos intensos na região de $2\theta = 16^\circ$ e $22,5^\circ$, correspondentes as posições (110) e (200) no plano cristalográfico, respectivamente, que são atribuídas a estrutura cristalina da celulose I (ADEL et al., 2011; LEÃO et al., 2017). O pico na região de $34,5^\circ$, correspondente a posição (404) também indica a estrutura cristalina da celulose I (FERREIRA et al., 2018).

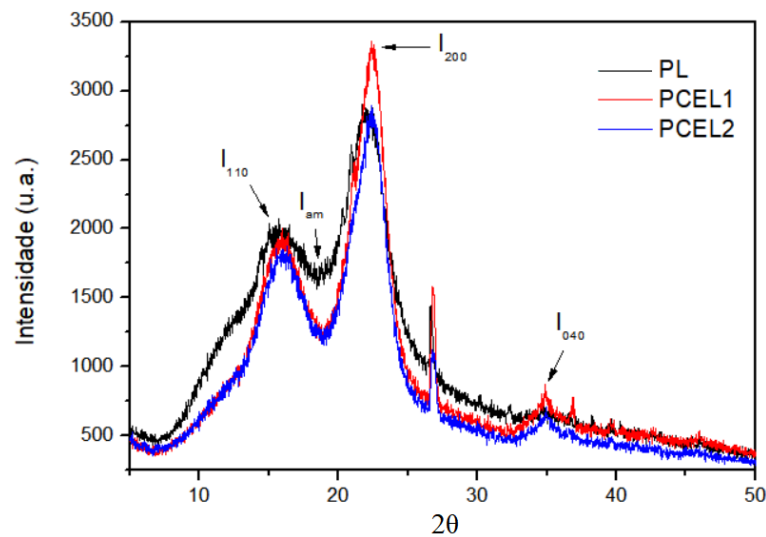
Comparando os difratogramas de BL, BCEL1 e BCEL2, observa-se que BCEL1 apresentou os picos das regiões $2\theta = 16$ e $22,5^\circ$ muito mais intensos. Isto indica que o tratamento acetosolv, seguido do processo de branqueamento foi efetivo na remoção de uma quantidade significativa da fração amorfa, correspondente aos componentes hemicelulose e lignina, que possuem estruturas amorfas, provocando o rearranjo e empacotamento das cadeias de celulose e aumentando a cristalinidade de BCEL1 (LEÃO et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2016; PRADO; SPINACÉ, 2019).

Figura 25 - Difratogramas de raios X das amostras BL, BCEL1 e BCEL2



Fonte: autoria própria

Figura 26 - Difratogramas de raios X das amostras PL, PCEL1 e PCEL2



Fonte: autoria própria

Pela análise dos difratogramas de PL, PCEL1 e PCEL2, verifica-se que PCEL1 apresentou a mesma tendência de BCEL1 com picos muito mais intensos do que PL e PCEL2, indicando eficiência do tratamento realizado para o isolamento da celulose e sua maior cristalinidade.

Na Tabela 6 apresentam-se os índices de cristalinidade calculados pela equação (1) para as amostras *in natura* e suas respectivas celuloses isoladas.

Tabela 6 - Índice de cristalinidade das biomassas *in natura* e suas celuloses

Material	I_{am}	I_{200}	$\%I_{cr}$
BL	1980	4159	52,39
BCEL1	2152	6897	68,80
BCEL2	1256	3194	60,38
PL	1666	2868	41,92
PCEL1	1236	3318	62,75
PCEL2	1306	2731	52,18

Fonte: autoria própria

Observa-se na Tabela 6 que com os processos feitos para o isolamento de BCEL1 e BCEL2, estas amostras apresentam índice de cristalinidade superior a 60%, mostrando que houve um aumento, respectivamente, de 31,3 e 15,25% para a BCEL1 e BCEL2, em relação a BL. Para as amostras PCEL1 e PCEL2, o aumento da cristalinidade em relação a PL foi de 49,69 e 24,47%, respectivamente.

4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS BIOMASSAS

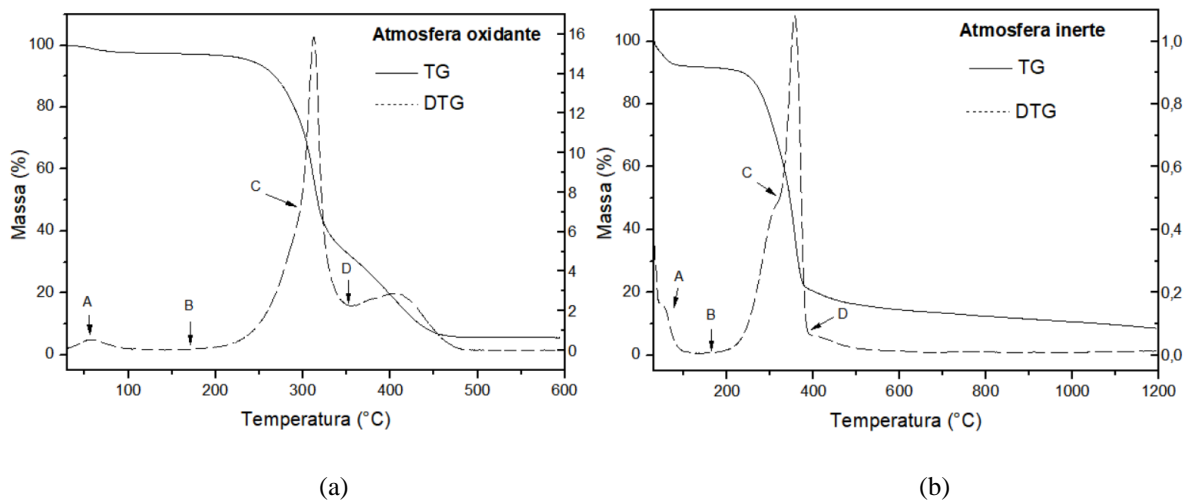
4.4.1 Biomassas *in natura*

A avaliação do comportamento térmico das amostras foi feita pelas curvas TG/DTG em atmosfera oxidante (20%O₂ e 80%N₂) e em atmosfera inerte (N₂), de forma a ter melhor entendimento no comportamento de decomposição dos componentes da biomassa, uma vez que o ambiente do sistema reacional influencia nos processos de decomposição térmica (ZHANG et al., 2014).

O comportamento térmico da biomassa está relacionado aos seus componentes, que se decompõe em temperaturas diferentes, apresentando estágios distintos nas curvas TG/DTG

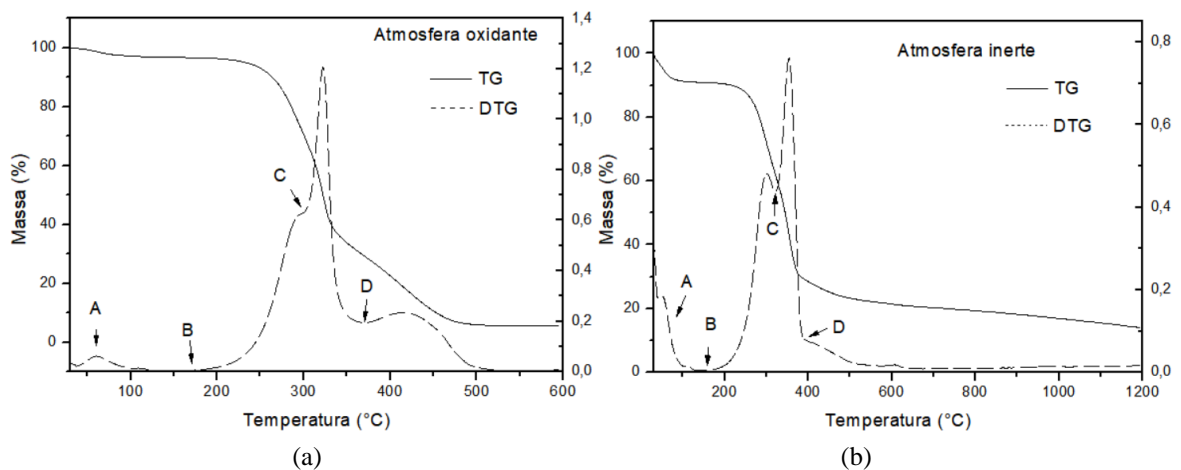
(EL-SAYED; EL-BAZ; NOSEIR, 2018). Na Figura 27 são apresentadas as curvas TG/DTG para o BL em atmosfera oxidante e inerte, destacando-se os principais estágios de decomposição, enquanto que para PL as curvas TG/DTG em ambas atmosferas estão representadas na Figura 28. Na Tabela 7 encontram-se os dados obtidos nas curvas TG/DTG para BL e PL em ambas atmosferas.

Figura 27 - Curvas TG/DTG para BL em atmosferas (a) oxidante e (b) inerte



Fonte: autoria própria

Figura 28 - Curvas TG/DTG para PL em atmosfera (a) oxidante e (b) inerte



Fonte: autoria própria

Tabela 7 - Dados obtidos das curvas TG/DTG de BL e PL em atmosfera oxidante e inerte

Amostra	Atmosfera	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo ao final da reação (%)
BL	Oxidante	170	A	30-110	2,28	5,36
			B	170-298	23,81	
			C	298-355	41,58	
			D	355-490	25,66	
	Inerte	165	A	30-120	8,08	8,53
			B	165-321	26,27	
			C	321-390	44,62	
			D	390-1200	12,5	
PL	Oxidante	162	A	30-129	2,86	5,02
			B	166-300	24,61	
			C	300-367	36,82	
			D	374-540	21,06	
	Inerte	162	A	30-132	8,93	13,79
			B	162-323	28,96	
			C	323-391	31,67	
			D	391-1200	14,85	

Fonte: autoria própria

Foi possível identificar nas curvas termogravimétricas quatro estágios distintos em ambas as atmosferas. O primeiro estágio (A) está relacionado à perda de umidade do material que ocorre em temperaturas próximas de 100 °C (RAMBO et al., 2015).

A decomposição dos componentes lignocelulósicos inicia-se principalmente com a despolimerização da hemicelulose (estágio B), que possui baixa estabilidade térmica e devolatiliza facilmente (EL-SAYED; EL-BAZ; NOSEIR, 2018; GALINA et al., 2019). A decomposição da celulose, o principal componente da biomassa, ocorre principalmente no terceiro estágio (C), devido à despolimerização, desidratação ou decomposição de unidades de glicosil (GALINA et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2016).

O quarto estágio (D) é identificada como a decomposição da lignina. Esta possui alta estabilidade térmica devido à presença de grupos fenólicos em sua estrutura (SINGH;

MAHANTA; BORA, 2017). Por se tratar de um polímero com uma estrutura altamente complexa, a lignina se decompõe em uma ampla faixa de temperatura, iniciando por volta de 170°C e permanecendo até o final da reação (EL-SAYED; EL-BAZ; NOSEIR, 2018). Ao final da reação restam-se apenas cinzas (inorgânicos) (EL-SAYED; EL-BAZ; NOSEIR, 2018; RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS, 2016).

Para BL, em atmosfera oxidante, o estágio B se inicia por volta de 170 °C e se prolonga até a temperatura de 298 °C, resultando na perda de massa de 23,81%. O estágio C ocorre entre 298 e 355 °C, com taxa máxima de decomposição correspondendo ao pico em 312 °C, ocorrendo a maior perda de massa do material (41,58%). O evento D resultou na perda de 25,66 % do material, ocorrendo entre 355 e 490 °C, restando após a reação 5,36 % de cinzas.

Comportamento semelhante foi observado para PL em atmosfera oxidante, com o estágio B ocorrendo entre 166 e 300°C, com perda de 24,61% de massa. A maior perda de material (36,82 %) é observada no terceiro estágio, que ocorre entre 300 e 367°C. O último evento ocorreu entre 374 e 540°C, com perda de 21,06 %, restando 13,79% de cinzas.

Pelas curvas em atmosfera inerte, o evento B é identificado com um ombro na curva TG do pico principal, ou um pico que não retorna à linha base, iniciando por volta de 165 °C e terminando em 321 °C para BL, enquanto que para PL o evento ocorre entre 162 e 323 °C. Observa-se que quando não há um retorno à linha base indica que ocorre uma sobreposição da decomposição dos constituintes (*overlap*) que afeta a mudança no mecanismo entre a decomposição da celulose e da lignina (MORTARI et al., 2010). No terceiro evento, ocorre a máxima perda de material em 355 °C para BL e PL, resultando na perda de 44,62 e 31,67% de massa, respectivamente. O evento D, que se inicia em 390 °C, refere-se à decomposição da lignina, que permanece até o final da reação, restando 8,53 e 13,79% de resíduo para BL e PL, respectivamente.

Ao comparar as curvas obtidas em atmosfera inerte e em atmosfera oxidante verifica-se que apresentaram comportamento diferente, conforme destacado pelas curvas DTG (Figuras 27 e 28), com o evento D ocorrendo em maior intensidade em atmosfera oxidante enquanto que o evento B é melhor identificado em atmosfera inerte.

O fato de não haver o ombro em atmosfera oxidante na curva DTG de BL mostra que a decomposição da hemicelulose foi muito mais intensa nesta atmosfera do que em atmosfera inerte. Isso é verificado pelo deslocamento da temperatura máxima de decomposição do terceiro estágio para 312 °C nesta atmosfera, enquanto em atmosfera inerte a temperatura máxima de decomposição ocorre em apenas 355 °C.

Em atmosfera inerte, a maior perda de massa ocorre principalmente entre 165 e 390 °C

(BL) e 162 e 391 °C (PL), sendo ocasionada pela decomposição do material orgânico, resultando na formação de material carbonoso que continua se decompondo lentamente até o final da reação. Em atmosfera oxidante, este material carbonoso obtido após a maior taxa de decomposição (170 a 355 °C para BL, e 162 a 367 °C para PL) reage com O₂ e com outros gases oriundos da decomposição do material como CO, resultando em uma grande perda de massa (ZHANG et al., 2014). Observa-se também que em atmosfera oxidante a quantidade de cinzas foi menor em relação a atmosfera inerte, para ambas biomassas.

Na Tabela 8 apresentam-se os percentuais de cada componente das amostras BL e PL, observados pela perda de massa nos ensaios TG nas atmosferas avaliadas, referente aos eventos térmico B, C e D, que correspondem a decomposição de hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente, e os percentuais de resíduos (cinzas) obtidos. Também são apresentados os resultados obtidos pela caracterização química (método convencional).

Tabela 8 - Dados de perda de massa (%) obtidos das curvas TG/DTG de BL e por meio da caracterização química

Amostra	Método	Teor (% m/m)			
		Hemicelulose	Celulose	Lignina	Cinzas
BL	Caracterização química	27,02	46,17	23,69	6,29
	TG (atmosfera oxidante)	23,81	41,58	25,66	6,02
	TG (atmosfera inerte)	26,27	44,62	12,5	8,52
PL	Caracterização química	27,35	32,59	36,39	7,12
	TG (atmosfera oxidante)	24,61	36,82	21,06	5,02
	TG (atmosfera inerte)	28,96	31,67	14,85	13,79

Fonte: autoria própria

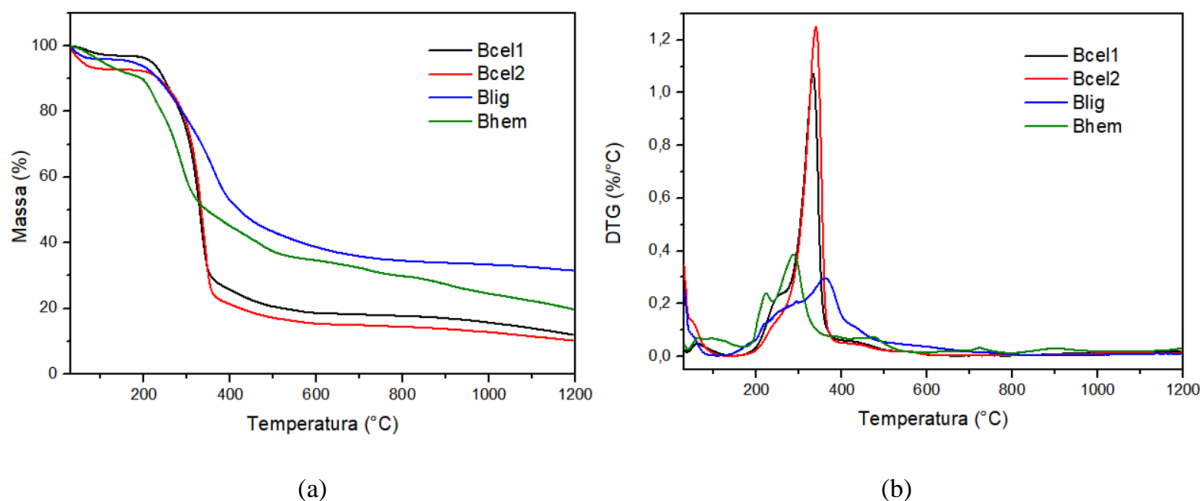
Comparando os dados apresentados na Tabela 8 para BL, verifica-se que o percentual de perda de massa dos eventos B e C em atmosfera inerte possui valores próximos aos teores de hemicelulose e lignina obtidos na caracterização química, enquanto que o teor de lignina e cinzas foram próximos aos valores obtidos em atmosfera oxidante.

Para PL, observa-se que apenas o teor de celulose e hemicelulose em atmosfera inerte são próximos valores obtidos pela caracterização química. Essa diferença de valores se deve ao fato de haver sobreposição dos eventos térmicos, não sendo possível obter resultados precisos do teor de cada componente da biomassa pelas curvas termogravimétricas.

4.4.2 Componentes isolados

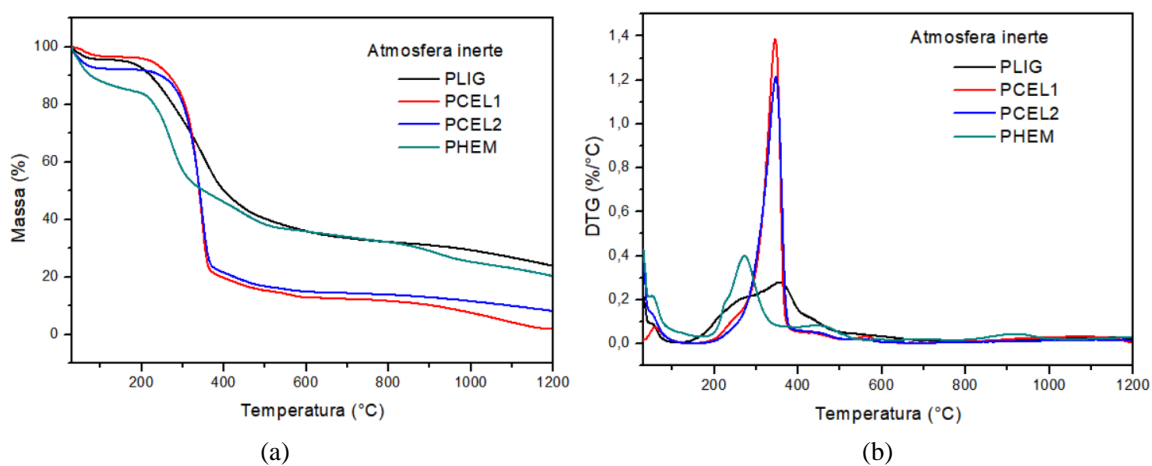
As curvas TG e DTG obtidas para os componentes isolados do bagaço e palha de cana-de-açúcar lavado, em atmosfera inerte estão apresentadas nas Figuras 29 e 30, respectivamente.

Figura 29 - Curvas (a) TG e (b) DTG obtidas em atmosfera de inerte para os componentes isolados de BL



Fonte: autoria própria

Figura 30 - Curvas (a) TG e (b) DTG obtidas em atmosfera inerte para os componentes isolados de PL



Fonte: autoria própria

Nas Tabelas 9 e 10 apresentam-se os dados obtidos das curvas termogravimétricas em atmosfera inerte dos componentes isolados de BL e PL, respectivamente.

Tabela 9 - Dados obtidos das curvas TG/DTG em atmosfera inerte para os componentes isolados de BL

Amostra	T _i (°C)	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo ao final da reação (%)
BCEL1	166	30-130	2,87	12,03
		166-267	12,21	
		267-398	58,97	
		398-1200	25,78	
BCEL2	166	30-113	7,11	10,21
		166-262	6,74	
		262-395	64,61	
		395-1200	11,33	
BLIG	110	30-110	4,02	31,58
		110-301	18,52	
		301-411	26,19	
		411-494	7,54	
		494-1200	12,11	
BHEM	169	30-169	8,6	19,74
		169-238	10,73	
		238-400	35,56	
		400-563	9,77	
		563-794	5,36	
		794-1200	10,24	

Fonte: autoria própria

Tabela 10 - Dados das curvas TG/DTG obtidas em atmosfera inerte para os componentes isolados de PL

Amostra	T _i (°C)	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo ao final da reação (%)
PCEL1	167	30-125	3,21	1,82
		167-270	6,8	
		270-399	65,16	
		399-1200	16,7	
PCEL2	175	30-118	7,44	8,11
		175-394	68,62	
		394-1200	13,22	
PLIG	113	30-113	4,32	23,70
		113-295	19,32	
		295-497	35,04	
		497-1200	16,31	
PHEM	166	30-166	14,41	6,88
		166-235	5,58	
		235-379	30,89	
		405-543	8,56	
		543-1200	15,89	

Fonte: autoria própria

Observa-se que a decomposição de BHEM possui dois eventos principais com o primeiro ocorrendo entre 169 e 238 °C, e o segundo ocorrendo na faixa de 238 a 400 °C, com perdas de massa de 10,73 e 35,56%, respectivamente. Estes dois eventos correspondem a desidratação e fragmentação das cadeias laterais, reações de descarboxilação e descarbonilação levando a decomposição da hemicelulose em voláteis CO, CO₂, CH₄, CO₂, CH₃COOH e HCOOH (BIAN et al., 2012). Pode ser observado, dois eventos de menor intensidade entre 400 e 563 °C e entre 563 e 794 °C, que podem estar associado a lignina presente no material, de acordo com os resultados da caracterização química. Ao final da reação BHEM apresentou 19,74% de cinzas, podendo ser atribuído aos sais formados durante o processo de isolamento ou aos produtos formados pela decomposição da amostra (XU et al., 2018).

PHEM apresentou 5 eventos de decomposição, sendo o principal ocorrendo entre 235 e

379 °C, resultando na perda de 30,89% da massa da amostra, correspondendo a decomposição dos carboidratos presentes na amostra. O último evento, atribuído à lignina e material orgânico presente no material, foi menos intenso, iniciando em 543 °C e estendendo-se lentamente até o final da reação, restando 6,88% de cinzas.

A decomposição de BLIG inicia-se por volta de 110 °C e se estende até o final da reação, devido a sua complexa estrutura de anéis aromáticos. A faixa de temperatura que se estende entre 301 e 411 °C foi a mais reativa com perda de massa de 26,19%. A faixa entre 180 e 350 °C é atribuída a decomposição dos carboidratos associados a lignina. Após a temperatura de 350 °C, ocorre a liberação de produtos voláteis originados da lignina, como fenólicos, álcoois, aldeídos, ocasionada pela quebra da estrutura molecular da lignina em alta temperatura, enquanto que em temperaturas superiores a 500 °C ocorre a decomposição dos anéis aromáticos (WATKINS et al., 2015). Após o final da reação, há um resíduo de 31,58% devido à formação de estruturas aromáticas altamente condensadas que geram material carbonoso (WATKINS et al., 2015).

Os eventos de decomposição de PLIG ocorreram principalmente entre 113 e 497 °C, resultando na perda de 54,36% do material e ao final da reação, o teor de cinzas equivale a 23,70% da amostra.

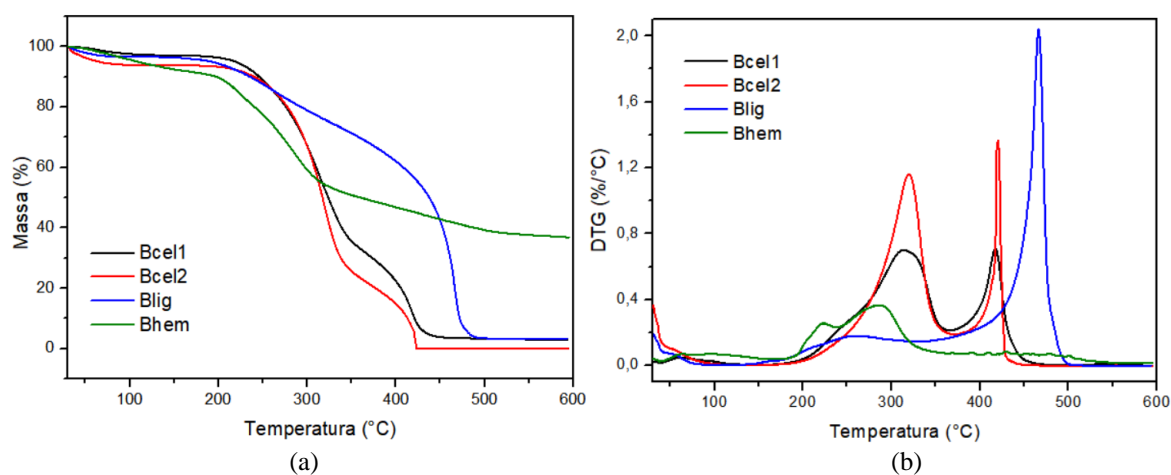
As amostras BCEL1 e BCEL2 apresentaram comportamento similar entre elas, identificando-se 4 eventos de decomposição distintos. O segundo evento foi mais acentuado para BCEL1, com perda de massa de 12,21%, enquanto o terceiro estágio foi mais reativo para BCEL2, com temperatura máxima de decomposição em 340 °C.

Isso pode estar associado aos diferentes processos de obtenção de cada amostra. Pelos resultados de difração de raios X verificou-se que a BCEL1 possui uma estrutura com predominância de celulose tipo I. No tratamento alcalino, usado para a obtenção de BCEL2, ocorre a quebra das ligações intramoleculares e rearranjo da estrutura podendo levar a formação de celulose tipo II, uma estrutura cristalina com menor número de ligações de hidrogênio, tornando-a mais fácil de decompor que BCEL1 (LENGOWSKI et al., 2013).

Em atmosfera inerte, PCEL1 e PCEL2 apresentaram perfil semelhante de decomposição, com apenas um pico intenso entre 167 e 400 °C. O segundo evento foi mais evidente para PCEL1, podendo ser atribuído a mudanças estruturais sofridas pelos tratamentos químicos feitos na biomassa para o isolamento da celulose, não necessariamente a presença e hemicelulose, uma vez que os resultados das caracterizações química e físico-química mostraram que a amostra apresenta maior teor de celulose e menor teor de hemicelulose em relação a PCEL2.

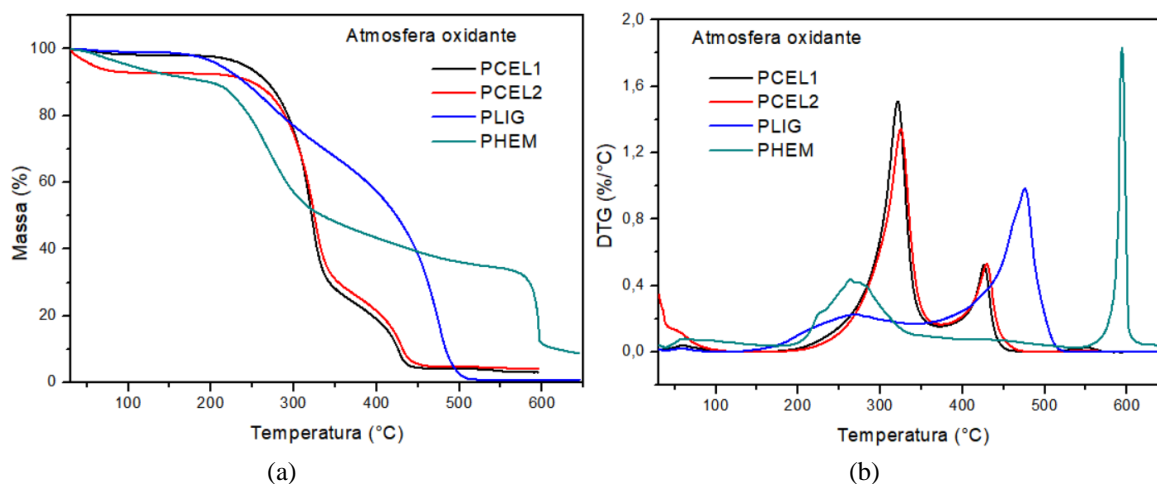
Nas Figuras 31 e 32 encontram-se as curvas TG e DTG obtidas para os componentes isolados de BL e PL em atmosfera oxidante (ar sintético), respectivamente.

Figura 31 - Curvas (a) TG e (b) DTG obtidas em atmosfera oxidante para os componentes isolados de BL



Fonte: autoria própria

Figura 32 - Curvas (a) TG e (b) DTG obtidas para os componentes isolados de PL em atmosfera oxidante



Fonte: autoria própria

Os dados obtidos das curvas TG e DTG para os componentes isolados de BL e PL, em atmosfera oxidante estão descritos nas Tabelas 11 e 12, respectivamente.

Tabela 11 - Dados obtidos das curvas TG/DTG em atmosfera oxidante para os componentes isolados de BL

Amostra	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo a 600 °C
BCEL1	30-136	2,89	2,79
	156-268	13,93	
	268-366	51,41	
	366-478	28,3	
BCEL2	30-111	6,17	0,00
	171-248	5,07	
	248-371	67,64	
	371-450	20,98	
BLIG	30-89	3,32	3,37
	136-312	19,52	
	349-502	68,08	
BHEM	30-167	8,32	36,82
	167-239	11,26	
	239-365	30,86	
	365-600	12,74	

Fonte: autoria própria

Observa-se que BHEM apresentou o mesmo comportamento obtido na decomposição em atmosfera inerte, com dois eventos principais. O segundo foi o mais reativo, com perda de massa de 30,86%. Ao final da reação a amostra apresentou um teor de cinzas de 36,82%, podendo ser atribuída aos sais formados durante o processo de extração.

Em atmosfera oxidante, PHEM apresentou 5 eventos de decomposição, com os principais ocorrendo entre 178 e 231 °C, e 540 e 622 °C, resultando na perda de 35,31 e 22,32% do material, respectivamente. O primeiro evento principal é atribuído a decomposição de carboidratos enquanto que o segundo, que possui um pico intenso em 593 °C, é atribuído a decomposição da lignina e material orgânico presente no material.

Tabela 12 - Dados obtidos das curvas TG/DTG dos componentes isolados de PL em atmosfera oxidante

Amostra	T _i (°C)	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo ao final da reação (%)
PCEL1	160	30-114	1,66	2,91
		160-367	68,18	
		367-462	17,69	
PCEL2	179	30-117	7,064	4,21
		179-371	64,85	
		371-475	21,46	
PLIG	110	30-87	0,75	0,00
		127-332	27,24	
		351-535	63,88	
PHEM	166	30-168	7,77	7,97
		178-231	5,86	
		232-381	35,31	
		402-531	7,27	
		540-622	22,32	

Fonte: autoria própria

As amostras BCEL1 e BCEL2 apresentaram o mesmo comportamento com dois eventos de decomposição principais, porém mais intensos para BCEL2, como observado nas curvas DTG, possivelmente devido a sua estrutura mais reativa. No primeiro pico ocorre a despolimerização e decomposição da celulose, gerando um material carbonoso, enquanto que no segundo pico ocorre a oxidação deste material carbonoso, gerando produtos gasosos com menor peso molecular (OLIVEIRA et al., 2016).

As amostras PCEL1 e PCEL2 apresentaram perfil de decomposição semelhantes em atmosfera oxidante, com dois picos principais, sendo ligeiramente mais intensos para PCEL1. O primeiro pico é atribuído a decomposição da celulose e hemicelulose, enquanto que o segundo é atribuído a oxidação da lignina e do material carbonoso formado pela decomposição dos carboidratos.

A decomposição de BLIG ocorreu principalmente entre 349 e 502 °C, com um pico intenso em 467°C, corroborando para os resultados observados previamente, em que a decomposição da lignina havia se deslocado para o final da reação de decomposição da biomassa *in natura* em atmosfera oxidante, devido a oxidação do material carbonoso presente na lignina.

Em atmosfera oxidante, PLIG apresentou três eventos de decomposição com o evento de maior intensidade ocorrendo entre 351 e 535 °C, resultando na perda de massa de 63,88% e na ausência de cinzas após o final da reação.

4.4.3 Estudo de sinergismo entre os componentes

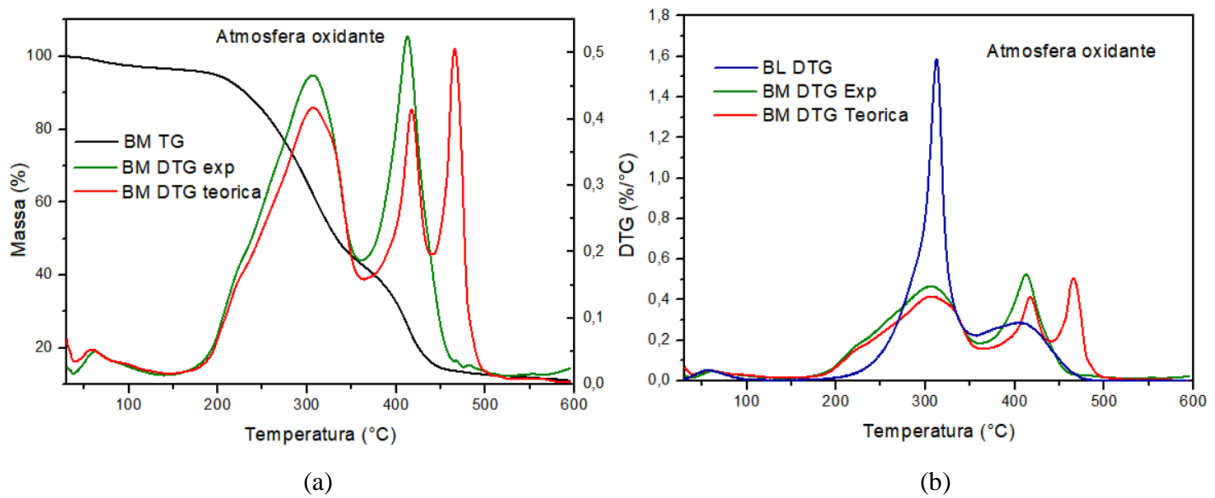
Foi realizado um estudo de sinergismo entre os componentes da biomassa a fim de verificar a interação entre eles durante a decomposição térmica. Para este estudo, foram preparadas diferentes misturas dos componentes na proporção de 1:1 para as combinações celulose/hemicelulose, lignina/celulose e hemicelulose/lignina, além de uma mistura de seus três componentes de forma a simular a biomassa original utilizando a mesma proporção do teor de cada componente determinado na caracterização química da biomassa lavada.

Com os resultados das caracterizações químicas e físico-químicas, verificou-se que a BCEL1 e PCEL1 apresentaram maior teor de celulose que BCEL2 e PCEL2, e por esta razão as misturas entre os componentes de BL e PL foram feitas utilizando apenas a celulose obtidas da rota 1 (BCEL1 e PCEL1).

Para as misturas preparadas com os componentes de BL, as amostras foram denominadas de BCEL1HEM (celulose/hemicelulose), BCEL1LIG (lignina/celulose), BHEMLIG (hemicelulose/lignina) e BM (bagaço reconstituído). Para o estudo do sinergismo entre os componentes de PL, as misturas foram denominadas de PCEL1HEM (celulose/hemicelulose), PCEL1LIG (lignina/celulose), PHEMLIG (hemicelulose/lignina) e PM (palha reconstituída).

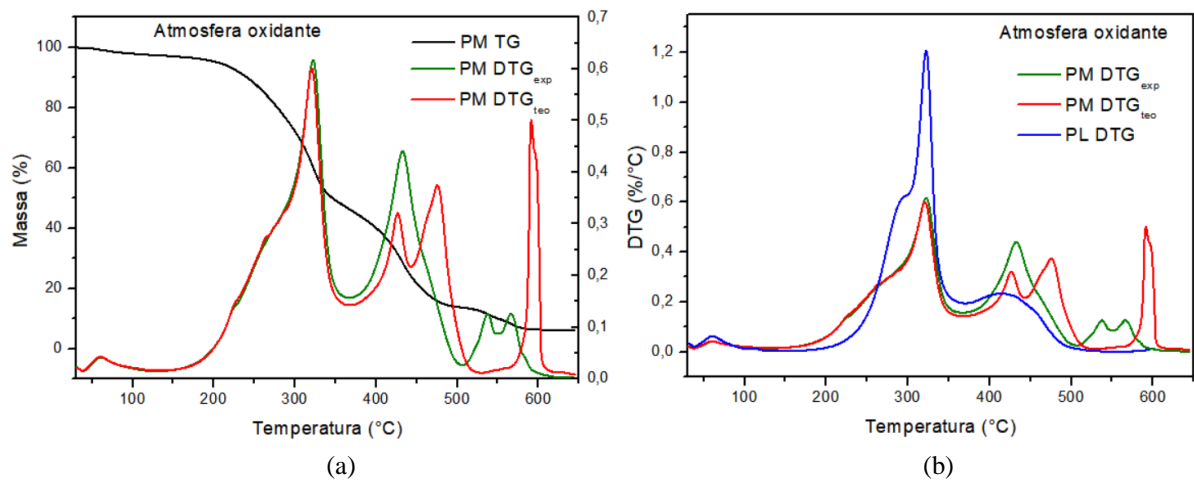
As misturas BM e PM foram submetidas a análise térmica em atmosfera oxidante, obtendo as curvas TG/DTG, conforme apresentado na Figuras 33 e 34. Nestas figuras também estão apresentadas a curvas DTG teórica de BM e PM, obtida pela equação 12, e a curva de DTG experimental de BL e PL. Na Tabela 13 apresentam-se os dados obtidos destas curvas.

Figura 33 - Ensaios em atmosfera oxidante: (a) curvas TG e DTG (teórica e experimental) de BM e (b) curvas DTG de BL e DTG (teórica e experimental) BM



Fonte: autoria própria

Figura 34 - Ensaios em atmosfera oxidante: (a) curvas TG e DTG (experimental e teórica) de PM e (b) curvas DTG de PL e DTG (experimental e teórica) de PM



Fonte: autoria própria

No estudo comparativo entre as curvas DTG experimental (DTG_{exp}) das amostras BL e BM com a curva DTG teórica (DTG_{teo}) de BM em atmosfera oxidante, observou-se diferenças entre elas, indicando que há sinergismo entre os componentes.

Verificou-se que as curvas DTG_{teo} e DTG_{exp} obtidas para a BM em atmosfera oxidante apresentaram comportamento diferente em relação a biomassa lavada, pois apesar de a decomposição ocorrer em dois eventos principais para BL e BM_{exp} , a decomposição atribuída aos carboidratos, na faixa entre 170 e 355 °C é muito mais reativa para BL do que para BM_{exp} , que ocorre na faixa de temperatura entre 140 e 359 °C. Isso possivelmente se deve ao fato de o

processo de isolamento da amostra CEL1, a levou a uma mudança de sua estrutura tornando-a muito mais cristalina e menos reativa em relação a BL.

Tabela 13 - Dados obtidos das curvas TG e DTG de BM, PM, BL e PL em atmosfera oxidante

Amostra	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo a 600°C
BL	170	1°	30-110	2,28	5,36
		2°	170-298	24,46	
		3°	298-355	41,58	
		4°	355-490	25,66	
BM Experimental	140	1°	30-140	3,39	11,09
		2°	140-236	7,79	
		3°	236-359	30,03	
		4°	359-477	27,39	
BM Teórica	143	1°	30-143	n.a.	n.a.
		2°	143-365		
		3°	365-441		
		4°	441-513		
PL	166	1°	30-129	2,86	5,02
		2°	166-300	24,61	
		3°	300-367	36,82	
		4°	374-540	21,06	
PM Experimental	140	1°	30-113	2,37	6,10
		2°	140-286	19,81	
		3°	286-365	30,74	
		4°	365-505	32,98	
		5°	505-550	3,63	
		6°	550-650	3,93	
PM Teórica	154	1°	30-113	n.a.	n.a.
		2°	154-294		
		3°	294-364		
		4°	364-445		
		5°	445-526		
		6°	540-650		

Nota: n.a. – não aplicável

Fonte: autoria própria

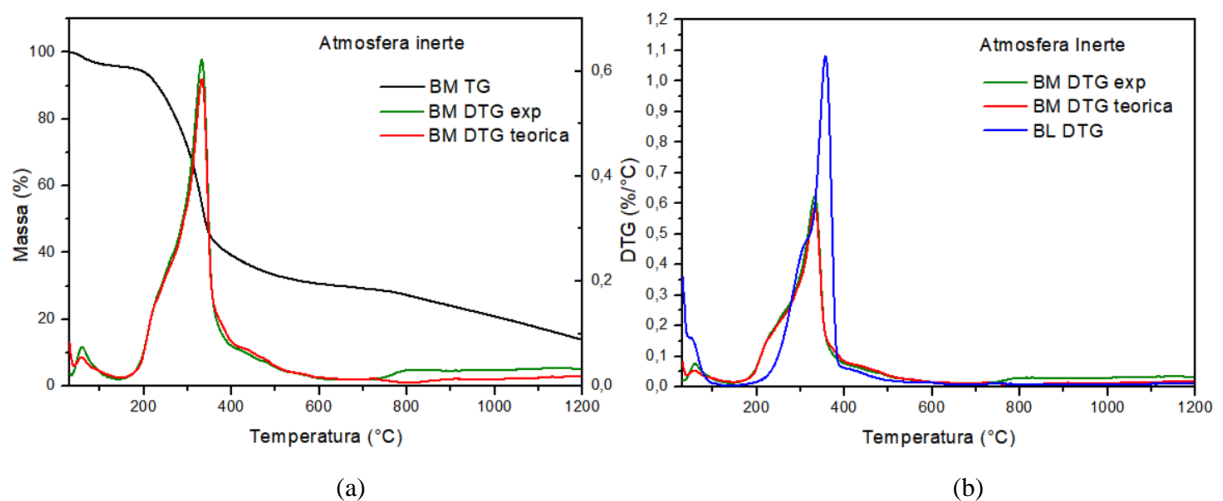
Ao comparar a curva DTG em meio oxidante de BM_{teo} com BM_{exp} , verifica-se que apresentaram comportamento semelhante até a temperatura por volta de $360\text{ }^{\circ}\text{C}$, e que após essa temperatura a decomposição da lignina ocorre em duas etapas para BM_{teo} e em apenas uma etapa para BM_{exp} .

Foi verificado o grau de sinergismo da mistura pelo cálculo do erro de sinergismo (Δm_{erro}), obtido por meio da equação 13. O erro de 0,56 indica que a mistura dos componentes puros teve um efeito sinérgico. Isto pode ser observado nas curvas obtidas, pois embora a celulose da mistura se mostrou menos reativa quando comparada a celulose de BL na segunda etapa da decomposição, observa-se que a decomposição de BM e do BL foram finalizados antes do que era esperado, conforme mostrou a curva teórica simulada a partir dos componentes puros, destacando que o sinergismo ocorreu neste último evento, atribuído a decomposição da lignina.

Em atmosfera oxidante as curvas DTG_{exp} e DTG_{teo} de PM apresentaram perfil semelhante até a temperatura de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, e a partir desta temperatura os eventos ocorreram em temperaturas diferentes, com a DTG_{exp} finalizando a reação antes da DTG_{teo} . O pico intenso entre 540 e $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode estar relacionado a decomposição da lignina e do material carbonoso presentes na amostra. Pela equação 13, obteve o erro de sinergismo de 1,59 para a mistura PM, indicando haver sinergismo entre seus componentes.

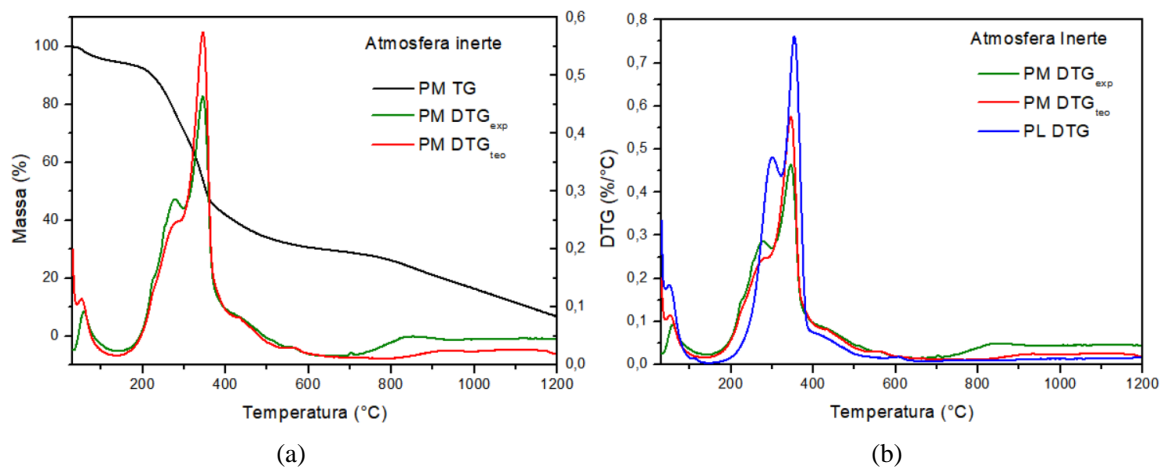
Nas Figuras 35 e 36 apresentam-se as curvas DTG_{exp} e DTG_{teo} de BM e PM e a DTG_{exp} de BL e PL em atmosfera inerte, e os dados extraídos destas curvas são descritos na Tabela 14.

Figura 35 - Ensaio em atmosfera inerte: (a) curvas TG e DTG (experimental e teórica) de BM e (b) curvas DTG de BL e DTG (experimental e teórica) de BM



Fonte: autoria própria

Figura 36 - Ensaios em atmosfera inerte: (a) curvas TG e DTG (experimental e teórica) de PM e (b) curvas DTG de PL e DTG(experimental e teórica) de PM



Fonte: autoria própria

Em atmosfera inerte, as curvas DTG experimental e teórica de BM apresentaram comportamento muito semelhante, com um pico ligeiramente mais intenso para a DTG_{exp} . Comparando estas curvas com a DTG de BL, verifica-se que o início de decomposição de BL ocorreu $26^{\circ}C$ após o início de BM teórico e experimental, porém BL apresentou um pico muito mais intenso, provavelmente devido a sua estrutura mais reativa. Pela equação 13, verificou-se que o erro de sinergismo da mistura foi de 10,37, indicando que houve interação entre os componentes. Pelos dados das curvas, verifica-se que o 3º evento finalizou em $390^{\circ}C$ para BL e em $395^{\circ}C$ para BM experimental, enquanto que para BM teórico finalizou em $411^{\circ}C$. Dessa forma, observa-se que o sinergismo ocorreu ao final da reação, sendo atribuído a lignina.

Pelas curvas DTG_{exp} e DTG_{teo} de PM, verifica-se que elas apresentaram perfil de decomposição diferente, indicando que houve efeito sinérgico entre os componentes da biomassa reconstituída. A curva DTG_{exp} de PM apresenta um pico com maior intensidade que a curva DTG_{teo} e verifica-se que a partir da temperatura de $700^{\circ}C$ há um aumento de intensidade de perda de massa que se prolonga até o final da reação. Estes eventos são atribuídos a decomposição de carboidratos e lignina, respectivamente. Ao comparar as curvas DTG_{exp} e DTG_{teo} de PM com a DTG de PL, verifica-se que a curva de PL é mais intensa. Essa diferença pode ser atribuída aos diferentes tratamentos químicos realizados para o isolamento dos componentes. Pela equação 13, obteve-se o erro de sinergismo de 9,40 para a mistura, indicando haver sinergismo entre seus componentes em atmosfera inerte.

Tabela 14 - Dados obtidos das curvas TG e DTG de BM, PM, BL e PL em atmosfera inerte

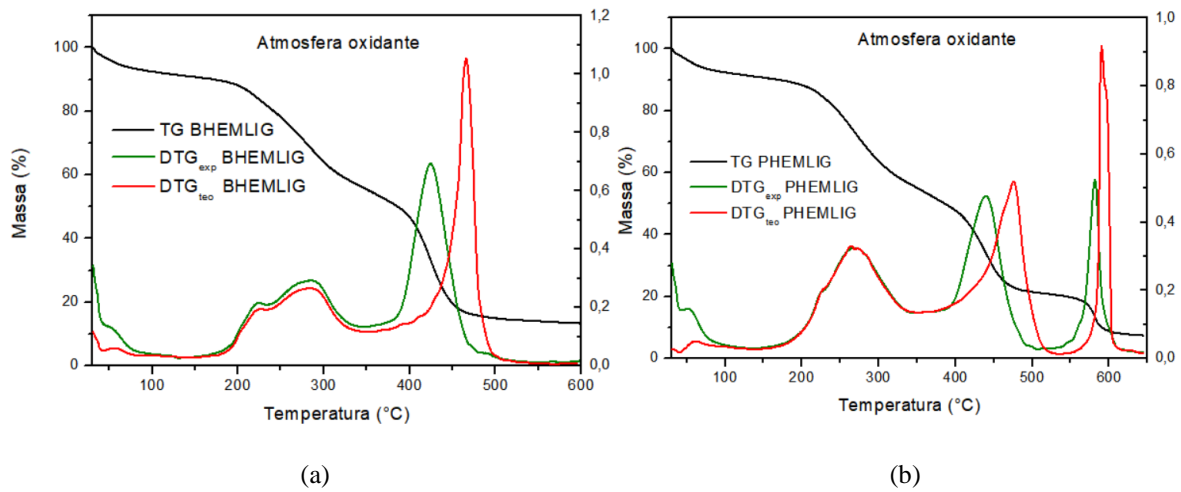
Amostra	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo a 600°C
BL	165	1°	30-120	8,08	5,36
		2°	165-321	26,27	
		3°	321-390	44,63	
		4°	390-1200	12,5	
BM Experimental	139	1°	30-139	4,16	14,11
		2°	139-267	13,84	
		3°	267-395	42,37	
		4°	395-1200	25,52	
BM Teórica	139	1°	30-139	n.a.	n.a.
		2°	139-272		
		3°	272-411		
		4°	411-1200		
PL	162	1°	30-132	8,93	13,79
		2°	162-323	28,96	
		3°	323-391	31,67	
		4°	391-1200	14,85	
PM Experimental	139	1°	30-139	5,36	6,93
		2°	139-288	20,47	
		3°	288-423	34,54	
		4°	433-1200	32,7	
PM Teórica	139	1°	30-139	n.a.	n.a.
		2°	139-297		
		3°	297-416		
		4°	416-1200		

n.a. – não aplicável

Fonte: autoria própria

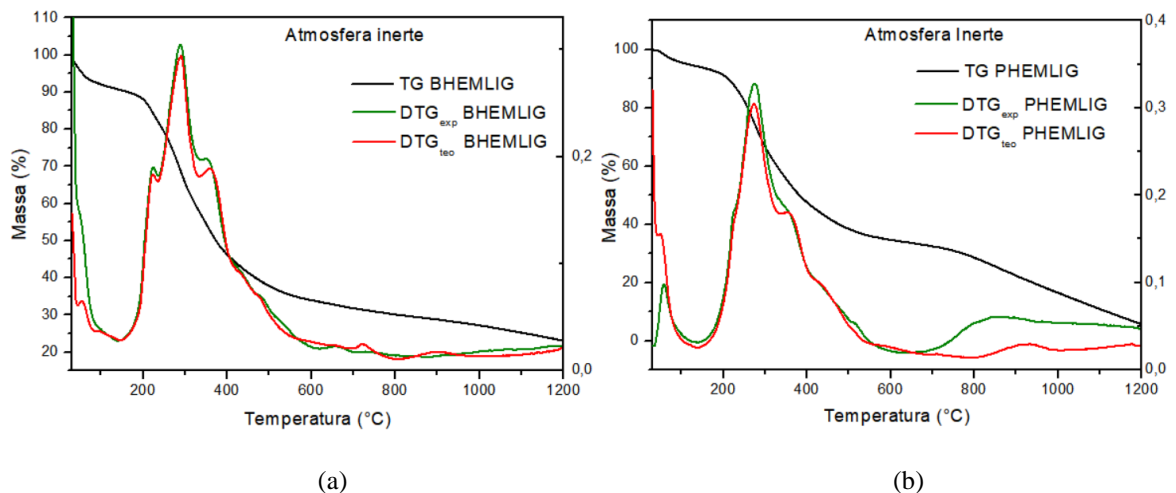
As curvas TG/DTG obtidas para a mistura BHEMLIG e PHEMLIG em atmosfera oxidante e inerte, estão apresentados nas Figuras 37 e 38. Os dados extraídos dessas curvas estão descritos na Tabela 15.

Figura 37 - Ensaios em atmosfera oxidante: (a) curvas TG e DTG (experimental e teórica) de BHEMLIG e (b) curvas TG e DTG (experimental e teórica) de PHEMLIG



Fonte: autoria própria

Figura 38 - Ensaios em atmosfera inerte: (a) curvas TG e DTG (experimental e teórica) de BHEMLIG e (b) e curvas TG e DTG (experimental e teórica) PHEMLIG



Fonte: autoria própria

Observa-se que em atmosfera oxidante as curvas DTG_{teo} e DTG_{exp} da mistura BHEMLIG apresentaram perfil semelhante no início da reação, durante os três primeiros eventos, atribuído a perda de umidade do material e a decomposição da hemicelulose. Porém, o quarto evento ocorreu primeiro para BHEMLIG_{exp}, com pico de decomposição em 424 °C, enquanto que para BHEMLIG_{exp} o quarto evento ocorreu apenas entre 362 e 359 °C, com pico de decomposição intenso em 464 °C, atribuído a decomposição da lignina. O erro de 3,72, calculado pela equação 13, indica que houve sinergismo entre os componentes, podendo ser atribuído ao último evento que ocorreu antes do que era esperado conforme a DTG_{teo} .

Tabela 15 - Dados obtido das curvas TG/DTG de BHEMLIG e PHEMLIG em atmosfera oxidante e inerte

Amostra	Atmosfera	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo a 600°C
BHEMLIG Experimental	Oxidante	148	1°	30-130	8,61	9,57
			2°	148-235	9,37	
			3°	235-341	24,82	
			4°	354-538	40,65	
BHEMLIG Teórica	Oxidante	159	1°	30-128	n.a.	n.a.
			2°	159-235		
			3°	235-344		
			4°	362-539		
BHEMLIG Experimental	Inerte	143	1°	30-144	9,61	23,11
			2°	144-239	9,39	
			3°	339-340	24,69	
			4°	340-1200	33,42	
BHEMLIG Teórica	Inerte	165	1°	30-146	n.a.	n.a.
			2°	146-236		
			3°	236-333		
			4°	333-1200		
PHEMLIG Experimental	Oxidante	166	1°	30-134	8,63	6,67
			2°	141-228	6,77	
			3°	228-346	28,17	
			4°	346-507	33,72	
			5°	507-644	13,6	
PHEMLIG Teórica	Oxidante	176	1°	0-128	n.a.	n.a.
			2°	142-230		
			3°	230-352		
			4°	352-538		
			5°	538-650		
PHEMLIG Experimental	Inerte	176	1°	30-130	5,32	5,72
			2°	130-230	7,23	
			3°	230-334	26,72	
			4°	334-618	23,42	
			5°	618-1200	26,89	
PHEMLIG Teórica	Inerte	176	1°	30-137	n.a.	n.a.
			2°	137-334		
			3°	334-411		
			4°	411-800		
			5°	800-1200		

n.a.: não aplicável

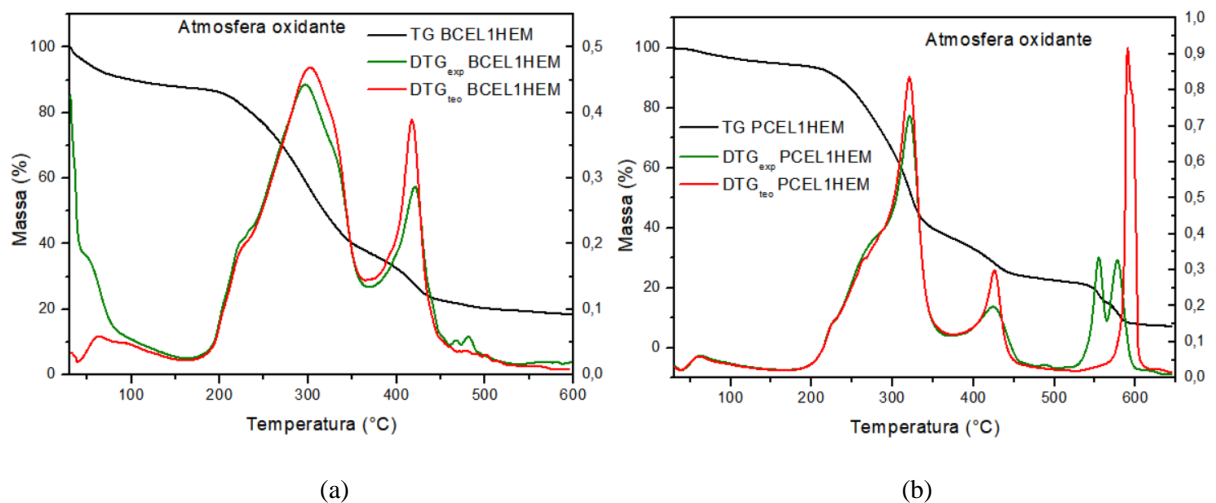
Fonte: autoria própria

Em atmosfera inerte, verifica-se que as curvas DTG_{teo} e DTG_{exp} de BHEMLIG apresentaram perfil de decomposição semelhante com pico ligeiramente mais intenso para a DTG_{exp} . O erro de 9,71 (equação 13) indica que houve efeito sinérgico entre os componentes.

As curvas termogravimétricas de PHEMLIG em atmosfera oxidante se diferenciam a partir de 360 °C, com a antecipação da decomposição do 4º e 5º evento para a DTG_{exp} . Em atmosfera inerte, o perfil de decomposição para as curvas DTG_{teo} e DTG_{exp} de PHEMLIG foram semelhantes, porém houve um aumento da perda de massa para a curva DTG_{exp} por volta de 700 °C, atribuído a decomposição da lignina. Pela equação 13, obteve-se erro de 1,11 e 13,61 para atmosfera oxidante e inerte respectivamente, indicando o possível efeito sinérgico entre os componentes da amostra.

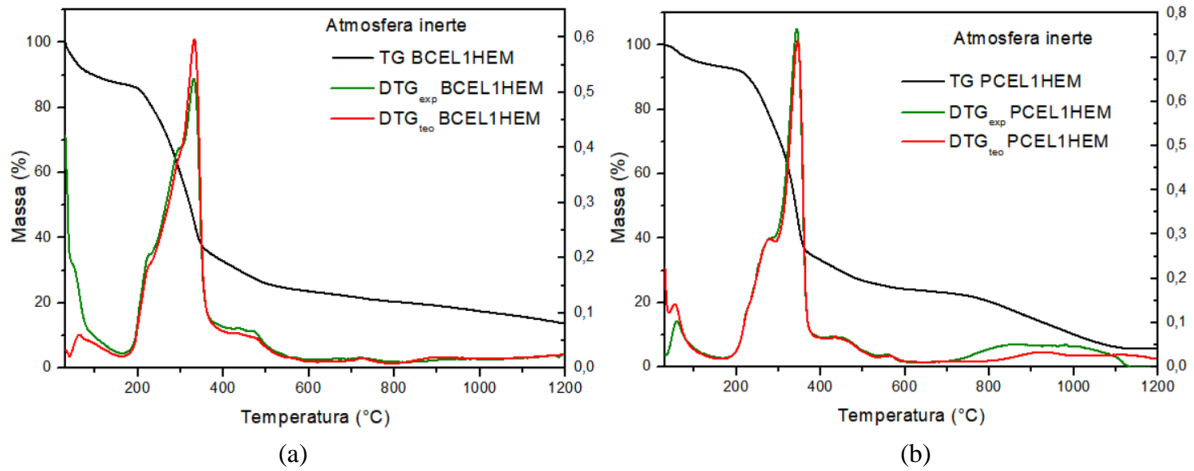
As curvas termogravimétricas obtidas para a mistura BCEL1HEM e PCEL1HEM em atmosfera oxidante e inerte são apresentados nas Figuras 39 e 40, e os dados extraídos dessas curvas estão apresentados na Tabela 16.

Figura 39 - Ensaio em atmosfera oxidante: (a) curvas TG e DTG (experimental e teórica) de BCEL1HEM e (b) e curvas TG e DTG (experimental e teórica) PCEL1HEM



Fonte: autoria própria

Figura 40 - Ensaio em atmosfera inerte: (a) curvas TG e DTG (experimental e teórica) de BCEL1HEM e (b) e curvas TG e DTG (experimental e teórica) PCEL1HEM



Fonte: autoria própria

Comparando-se as curvas obtidas para BCEL1HEM em atmosfera oxidante, verifica-se que as curvas DTG_{exp} e DTG_{teo} apresentaram perfil de decomposição semelhante com dois picos principais, porém mais intensos para a DTG_{teo} . Os 2º, 3º e 4º eventos são atribuídos a decomposição dos carboidratos, enquanto que o quinto evento ocorre a oxidação do material carbonoso formado e da decomposição da lignina presente na amostra. O erro obtido pela equação 13 (3,25) mostra que houve interação entre os componentes da mistura, constituída principalmente de carboidratos.

Em atmosfera inerte o perfil de decomposição para DTG_{exp} e DTG_{teo} de BCEL1HEM foram semelhantes, com cinco eventos de decomposição e um pico mais intenso para a DTG_{teo} . A mistura obteve um erro de 12,09, indicando que houve sinergismo entre os componentes.

Observando-se as curvas termogravimétricas obtidas para PCEL1HEM, verificou-se que para esta amostra, a decomposição ocorreu em várias etapas para ambas as atmosferas, sendo a mais intensa a faixa de temperatura entre 290 e 400 °C, ocorrendo a perda de cerca de 30 a 39% do material. O perfil de decomposição foi semelhante para as curvas DTG_{teo} e DTG_{exp} de PCEL1HEM em atmosfera inerte, com a decomposição mais intensa a partir de 700 °C para a DTG_{exp} , sendo atribuída a presença de lignina na amostra. Em atmosfera oxidante, as curvas de decomposição são semelhantes até a temperatura de 350°C, ocorrendo picos mais intensos de decomposição para DTG_{teo} nas faixas de temperatura entre 369 e 471 °C e entre 524 e 650 °C, faixas de temperatura atribuídas a presença de lignina na amostra. As misturas de PCEL1HEM apresentaram erro de sinergismo de 3,88 e 4,02, indicando que há efeito sinérgico entre os componentes da amostra.

Tabela 16 - Dados obtidos das curvas TG/DTG de BCEL1HEM e PCEL1HEM em atmosfera oxidante e inerte

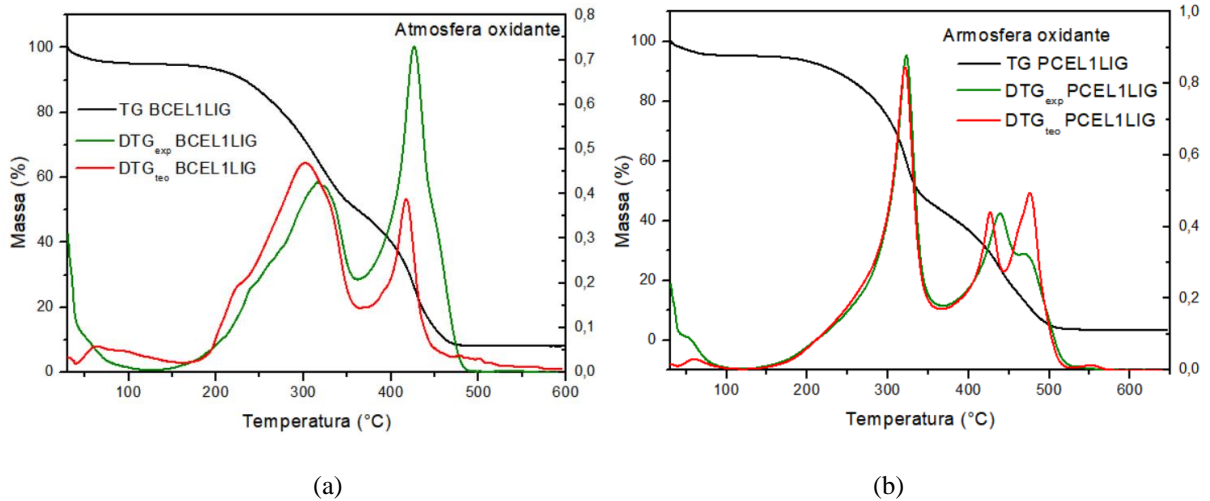
Amostra	Atmosfera	T _i (°C)	Evento	T (°C)	Perda (%)	Resíduo a 600°C
BCEL1HEM Experimental	Oxidante	170	1°	30-157	12,18	16,05
			2°	170-241	8,71	
			3°	241-369	41,48	
			4°	369-461	15,12	
			5°	461-600	6,14	
BCEL1HEM Teórica	Oxidante	173	1°	0-157	n.a.	n.a.
			2°	173-235		
			3°	235-366		
			4°	366-468		
			5°	468-600		
BCEL1HEM Experimental	Inerte	161	1°	30-161	12,64	13,75
			2°	161-231	6,77	
			3°	231-308	24,35	
			4°	308-414	24,53	
			5°	414-1200	17,96	
BCEL1HEM Teórica	Inerte	161	1°	30-161	n.a.	n.a.
			2°	161-236		
			3°	236-408		
			4°	408-1200		
PCEL1HEM Experimental	Oxidante	166	1°	30-166	4,92	6,67
			2°	166-230	3,75	
			3°	222-290	18,9	
			4°	290-369	30,47	
			5°	369-471	12,53	
			6°	471-516	1,405	
			7°	516-565	6,39	
			8°	565-650	6,74	
PCEL1HEM Teórica	Oxidante	176	1°	30-157	n.a.	n.a.
			2°	176-270		
			3°	270-375		
			4°	375-524		
			5°	524-650		
PCEL1HEM Experimental	Inerte	176	1°	30-156	6,16	5,57
			2°	176-290	17,2	
			3°	290-400	39,47	
			4°	450-527	3,56	
			5°	527-676	2,49	
			6°	676-1200	25,89	
PCEL1HEM Teórica	Inerte	176	1°	30-157	n.a.	n.a.
			2°	176-270		
			3°	270-375		
			4°	375-524		
			5°	524-650		

Nota: n.a. – não aplicável

Fonte: autoria própria

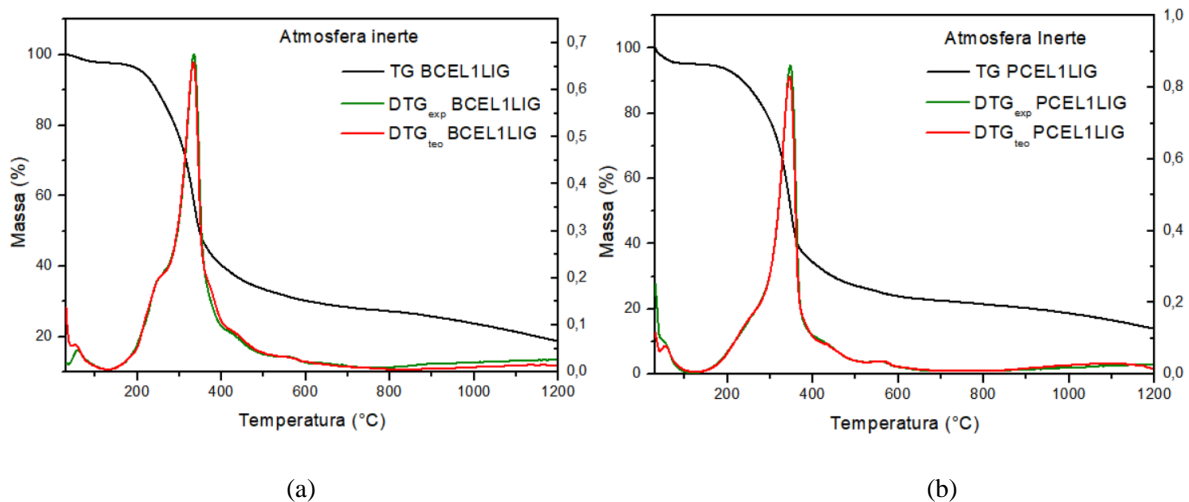
Nas Figura 41 e 42 apresentam-se as curvas TG/DTG obtidas para BCEL1LIG e PCEL1LIG em atmosfera oxidante e inerte. Os dados extraídos dessas curvas estão apresentados na Tabela 17.

Figura 41 - Ensaios em atmosfera oxidante: (a) curvas TG e DTG (experimental e teórica) de BCEL1LIG e (b) e curvas TG e DTG (experimental e teórica) PCEL1LIG



Fonte: autoria própria.

Figura 42 - Ensaios em atmosfera inerte: (a) curvas TG e DTG (experimental e teórica) de BCEL1LIG e (b) e curvas TG e DTG (experimental e teórica) PCEL1LIG



Fonte: autoria própria

As curvas DTG_{exp} e DTG_{teo} de BCEL1LIG apresentaram perfil semelhante em atmosfera oxidante, com 4 eventos de decomposição, porém o quarto evento, atribuído a decomposição da lignina, foi muito mais intenso para DTG_{exp}, mostrando que a amostra foi mais reativa do

que esperado. O erro de 10,79 mostra que houve efeito sinérgico na mistura, podendo ser atribuída a presença de lignina na amostra.

Em atmosfera inerte, as curvas DTG_{exp} e DTG_{teo} de BCEL1LIG apresentaram perfil de decomposição muito semelhantes, identificando 4 eventos de decomposição distintos. O erro de 4,67 indica que houve sinergismo entre os componentes das misturas.

Tabela 17 - Curvas TG/DTG de BCEL1LIG em atmosfera oxidante e inerte

Amostra	Atmosfera	T_i (°C)	Evento	T (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo a 600°C
BCEL1LIG Experimental	Oxidante	140	1°	30-112	4,64	8,12
			2°	140-250	9,31	
			3°	250-361	36,37	
			4°	361-490	41,9	
BCEL1LIG Teórica	Oxidante	159	1°	30-159	n.a.	n.a.
			2°	159-228		
			3°	228-364		
			4°	364-600		
BCEL1LIG Experimental	Inerte	127	1°	30-127	2,32	18,86
			2°	127-274	13,33	
			3°	274-404	44,72	
			4°	407-1200	20,77	
BCEL1LIG Teórica	Inerte	128	1°	30-128	n.a.	n.a.
			2°	128-268		
			3°	268-409		
			4°	409-1200		
PCEL1LIG Experimental	Oxidante	110	1°	30-108	4,63	3,42
			2°	110-366	50,85	
			3°	366-461	27,05	
			4°	461-650	12,49	
PCEL1LIG Teórica	Oxidante	122	1°	30-122	n.a.	n.a.
			2°	122-365		
			3°	365-444		
			4°	444-650		
PCEL1LIG Experimental	Inerte	120	1°	30-111	4,72	18,86
			2°	120-262	9,26	
			3°	262-403	51,15	
			4°	403-1200	19,46	
PCEL1LIG Teórica	Inerte	128	1°	30-125	n.a.	n.a.
			2°	125-270		
			3°	270-428		
			4°	428-1200		

Nota: n.a. – não aplicável

Fonte: autoria própria

Ao comparar as curvas DTG_{exp} e DTG_{teo} de PCEL1LIG verifica-se que em atmosfera inerte, elas apresentam perfil de decomposição semelhante com apenas um pico intenso em $348^{\circ}C$. Em atmosfera oxidante, a DTG_{teo} de PCEL1LIG apresenta dois picos no 3° e 4° evento, enquanto que para a DTG_{exp} esses eventos se sobrepõe, ocorrendo de forma mais intensa. Pela equação 13, as curvas apresentaram erro de 3,12 e 2,16, a reação em atmosfera oxidante e inerte respectivamente, indicando que houve sinergismo entre os componentes da mistura. Este sinergismo pode ser atribuído ao último evento referente a decomposição da lignina.

Pelas curvas termogravimétricas obtidas para as diferentes misturas preparadas entre os componentes isolados de BL e PL, verifica-se que houve sinergismo entre os componentes em todas as misturas, porém a diferença entre os perfis de decomposição entre as curvas DTG_{exp} e DTG_{teo} é melhor evidenciado em atmosfera oxidante do que em inerte, onde os perfis de decomposição são muito semelhantes. O sinergismo entre os componentes da mistura, pode ser atribuído a presença da lignina nas amostras.

5 CONCLUSÃO

Neste estudo, o bagaço e a palha de cana-de-açúcar foram submetidos a diferentes tratamentos químicos a fim de isolar seus componentes, hemicelulose, celulose e lignina, e avaliá-los termicamente.

O processo de isolamento da celulose foi feito em duas rotas de forma a verificar a melhor amostra para o estudo térmico.

Pelas caracterizações químicas das amostras *in natura* e de seus respectivos componentes, verificou-se que os dados obtidos para BL e PL estavam de acordo com os dados encontrados na literatura. Verificou-se que BCEL1 e PCEL1 (celulose obtida da Rota 1) apresentaram maior pureza (82,4 e 68,34%) quando comparada com BCEL2 (celulose obtida da R2). As amostras de lignina obtidas (BLIG e PLIG) apresentaram alta pureza (89,89 e 87,60%), enquanto que as amostras obtidas de hemicelulose (BHEM e PHEM) obteve pureza de cerca de 45%. Isso mostra que os processos feitos para o isolamento se mostraram adequadas, porém novas metodologias devem ser buscadas para aumentar a eficiência no processo de isolamento de hemicelulose.

Com a técnica de FTIR, verificou-se que as amostras PHEM e BHEM apresentaram picos característicos atribuídos a hemicelulose, porém apresentaram um pico intenso na região de atribuída a lignina, indicando presença de quantidade significativa deste componente. Os espectros obtidos para as amostras BLIG e PLIG apresentaram picos intensos nas regiões atribuídas a presença de lignina, indicando alta quantidade deste componente na amostra. As amostras de celulose (BCEL1, BCEL2, PCEL1 e PCEL2) apresentaram os picos referentes aos carboidratos mais intensos quando comparados a suas respectivas amostras *in natura*, indicando maior presença de celulose nestes materiais. Observou-se também que estes picos foram mais intensos para as amostras obtidas da R1, corroborando para os resultados obtidos para a caracterização química e pela técnica de DRX, de que estas amostras apresentam maior teor de celulose em sua composição em relação as celulosas da R2.

Pela caracterização térmica das amostras *in natura* e dos componentes isolados em atmosfera inerte e oxidante, verificou-se que as biomassas *in natura* apresentaram o comportamento típico de decomposição de biomassa, apresentando 4 eventos de decomposição principais, iniciando com a perda de umidade, seguida da decomposição da hemicelulose, celulose e lignina. As amostras de hemicelulose apresentaram dois eventos principais e as de lignina se decompõe em uma ampla faixa de temperatura em ambiente inerte, enquanto que para ambiente oxidante, sua decomposição ocorreu principalmente no final da reação devido as

reações de oxidação da lignina e do material carbonoso formado pela decomposição dos carboidratos. As amostras de celulose apresentaram decomposição mais intensa na região da celulose quando comparada a decomposição da biomassa *in natura* em atmosfera inerte, enquanto a sua decomposição em atmosfera oxidante ocorreu em dois eventos principais.

Com o estudo de sinergismo por meio de misturas preparadas com os componentes isolados, verificou-se que os componentes puros tiveram efeito sinérgico entre si, pois ao comparar as curvas DTG_{teo} e DTG_{exp} , verificou-se diferença entre os perfis de decomposição, principalmente em temperaturas acima de $350^{\circ}C$, atribuindo o sinergismo a presença de lignina nas amostras. Ressalta-se que a diferença entre as curvas DTG_{exp} e DTG_{teo} é melhor evidenciado em atmosfera oxidante do que em inerte, onde os perfis de decomposição são muito semelhantes.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Buscar metodologias mais adequadas para o isolamento da hemicelulose.
- Desenvolvimento de um modelo matemático que correlacione os eventos de decomposição térmica com teores dos componentes (obtidos por metodologia convencional) levando-se em conta o efeito sinérgico entre os componentes.

REFERÊNCIAS

- ADEL, A. M. et al. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II: Physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 676–687, jan. 2011.
- AIMAN, S.; STUBINGTON, J. F. The pyrolysis kinetics of bagasse at low heating rates. **Biomass and Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 113–120, june 1993.
- ALBINANTE, S. R.; PACHECO, É. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 114–122, jul. 2013.
- ALVES, R. C. **Influência da granulometria do bagaço de cana-de-açúcar na solubilização de hemicelulose e produção de açúcares fermentáveis**. 2018. 59 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Aplicada) - Instituto de Biociências de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Rio Claro, 2018.
- BAJWA, D. S. et al. A review of densified solid biomass for energy production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 96, n. 6, p. 296–305, nov. 2018.
- BARNETO, A. G. et al. Simulation of the thermogravimetry analysis of three non-wood pulps. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 3220–3229, may 2010.
- BATISTA, G. et al. Effect of severity factor on the hydrothermal pretreatment of sugarcane straw. **Bioresource Technology**, v. 275, p. 321–327, mar. 2019.
- BEHERA, S. et al. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 91–106, aug. 2014.
- BENAR, P. **Polpação acetosolv de bagaço de cana e madeira de eucalipto**. 1992. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.
- BIAGINI, E.; TOGNOTTI, L. A generalized procedure for the devolatilization of biomass fuels based on the chemical components. **Energy and Fuels**, v. 28, p. 614–623, jan. 2014.
- BIAN, J. et al. Isolation of hemicelluloses from sugarcane bagasse at different temperatures: Structure and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 638–645, apr. 2012.
- BORGES, A. C. P. et al. Energias renováveis: uma contextualização da biomassa como fonte de energia. **REDE: Revista Eletrônica do PRODEMA**, v. 10, n. 2, p. 23–36, dez. 2016.
- BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 819–829, abr. 2001.
- BRIENZO, M.; SIQUEIRA, A. F.; MILAGRES, A. M. F. Search for optimum conditions of sugarcane bagasse hemicellulose extraction. **Biochemical Engineering Journal journal**. v.

46, n.2, p. 199–204, oct. 2009.

BYRNE, C. E.; NAGLE, D. C. Carbonization of Wood for Advanced Materials Applications. **Carbon**, v. 35, n. 2, p. 259–266, sept. 1997.

CABEZA, A. et al. Autocatalytic kinetic model for thermogravimetric analysis and composition estimation of biomass and polymeric fractions. **Fuel**, v. 148, p. 212–225, may 2015.

CAI, J. et al. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 309–322, sept. 2017.

CAI, J. et al. Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. 3, p. 2705–2715, feb. 2018.

CANDIDO, R. G.; GODOY, G. G.; GONÇALVES, A. R. Characterization and application of cellulose acetate synthesized from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 167, p. 280–289, jul. 2017.

CANDIDO, R. G.; GONÇALVES, A. R. Synthesis of cellulose acetate and carboxymethylcellulose from sugarcane straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 679–686, nov. 2016.

CANETTIERI, E. V. et al. Physicochemical and thermal characteristics of sugarcane straw and its cellulignin. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 40, p. 1–13, aug. 2018.

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

CHENG, K.; WINTER, W. T.; STIPANOVIC, A. J. A modulated-TGA approach to the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis/combustion. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 9, p. 1606–1615, sept. 2012.

EL-SAYED, S. A.; EL-BAZ, A. A.; NOSEIR, E. H. Sesame and broad bean plant residue: thermogravimetric investigation and devolatilization kinetics analysis during the decomposition in an inert atmosphere. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 40, n. 439, p. 1-18, aug. 2018.

ENRIQUEZ, E.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Alkali and Peroxide Bleach Treatments on Spring Harvested Switchgrass for Potential Composite Application. **BioResources**, v. 11, n. 4, p. 9922–9939, oct. 2016.

FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Principais países produtores de cana-de-açúcar**, 2019. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>>. Acesso em: 12 fev. 2019.

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**, v. 436, p. 1113–1122, apr. 2018.

FIGUEIREDO, F. C. et al. Chemical input reduction in the arabinoxylan and lignocellulose alkaline extraction and xylooligosaccharides production. **Bioresource Technology**, v. 228, p. 164–170, mar. 2017.

FREDA, C. et al. Mathematical tool from corn stover TGA to determine its composition. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 167, p. 2283–2294, may 2012.

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**, v. 92, n. 3, p. 741–754, june 2019.

GARCÍA, R. et al. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 1–4, july 2013.

GIL, M. V et al. Thermal behaviour and kinetics of coal / biomass blends during co-combustion. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5601–5608, july 2010.

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**, v. 6, p. 989–1002, july 2015.

GUDE, V. G. Synergism of microwaves and ultrasound for advanced biorefineries. **Resource-Efficient Technologies**, v. 1, n. 2, p. 116–125, dec. 2015.

GUIMARÃES, J. L. et al. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 30, n. 3, p. 407–415, nov. 2009.

HAGHIGHI MOOD, S. et al. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 77–93, nov. 2013.

HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, H. M. et al. Acetosolv treatment of fibers from waste agave leaves: Influence of process variables and microstructural study. **Industrial Crops and Products**, v. 86, p. 163–172, aug. 2016.

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**, v. 112, p. 75–86, sept. 2019.

HOWARD, J. R. **Fluidized bed technology: principles and applications**. New York: Adam Hilger, 1989. 214 p.

IBERT RAPID CELLULOSE BIOREACTOR. **Cellulose structure and hydrolysis challenges**, 2019. Disponível em: <<http://ircb.online/faq/cellulose-structure-and-hydrolysis-challenges/>>. Acesso em: 5 ago. 2019.

IONASHIRO, M. **Giólito - Fundamentos de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004. 82 p.

JÖNSSON, L. J.; MARTÍN, C. Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 103–112, jan. 2016.

KIM, J. S.; LEE, Y. Y.; KIM, T. H. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 42–48, jan. 2016.

LACHOS-PEREZ, D. et al. Sugars and char formation on subcritical water hydrolysis of sugarcane straw. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 1069–1077, nov. 2017.

LEÃO, R. M. et al. Environmental and technical feasibility of cellulose nanocrystal manufacturing from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 518–529, nov. 2017.

LENGOWSKI, E. C. et al. Cellulose acquirement evaluation methods with different degrees of crystallinity. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, v. 41, n. 98, p. 185–194, june 2013.

MA, Y. et al. Dependency of the combustion behavior of energy grass and three other types of biomass upon lignocellulosic composition. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 37, n. 2, p. 815–823, mar. 2018.

MORTARI, D. A. et al. Study of Thermal Decomposition and Ignition Temperature of Bagasse, Coal and Their Blends. **Thermal Engineering**, v. 9, n. 1 and 2, p. 81–88, dec. 2010.

MORTARI, D. A.; ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P. M. Co-Firing Study of Sugar Cane Bagasse and Coal Applying Thermogravimetric Analysis and Kinetic. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING - COBEM, 22. **Anais...Ribeirão Preto**: 2013. p. 3831–3837.

NREL - NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. **Biomass Compositional Analysis Laboratory Procedures**, 2008. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/bioenergy/biomass-compositional-analysis.html>>. Acessado em: 12 mar. 2018.

NEVES, P. V.; PITARELO, A. P.; RAMOS, L. P. Production of cellulosic ethanol from sugarcane bagasse by steam explosion: Effect of extractives content, acid catalysis and different fermentation technologies. **Bioresource Technology**, v. 208, p. 184–194, may 2016.

NIJU, S.; SWATHIKA, M. Delignification of sugarcane bagasse using pretreatment strategies for bioethanol production. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 20, p. 101263, july 2019.

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**, v. 122, p. 1163–1172, feb. 2019.

OLIVEIRA, D. R. et al. Ecofriendly modification of acetosolv lignin from oil palm biomass for improvement of PMMA thermo-oxidative properties. **Applied Polymer Science**, v. 134, n. 46, p. 45498, dec. 2017.

OLIVEIRA, F. B. et al. Production of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse fibers and pith. **Industrial Crops & Products**, v. 93, p. 48–57, dec. 2016.

OUENSANGA, A.; PICARD, C. Thermal degradation of sugar cane bagasse. **Thermochimica Acta**, v. 125, p. 89–97, mar. 1988.

OZTURK, M. et al. Biomass and bioenergy: An overview of the development potential in Turkey and Malaysia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. 4, p. 1285–1302, nov. 2017.

PAUL, S.; DUTTA, A. Challenges and opportunities of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 130, p. 164–174, mar. 2018.

PEREIRA, P. H. F. et al. Vegetal fibers in polymeric composites : a review. **Polimeros**, v. 25, n. 1, p. 9–22, feb. 2015.

PIMENTEL, L. G. et al. Decomposition of sugarcane straw: Basis for management decisions for bioenergy production. **Biomass and Bioenergy**, v. 122, p. 133–144, mar. 2019.

PINHEIRO, F. G. C. et al. Optimization of the acetosolv extraction of lignin from sugarcane bagasse for phenolic resin production. **Industrial Crops & Products**, v. 96, p. 80–90, feb. 2017.

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**, v. 122, p. 410–416, feb. 2019.

RAMBO, M. K. D. et al. Estudo de análise termogravimétrica de diferentes biomassas lignocelulósicas utilizando a análise por componentes principais. **Ciência e Natura**, v. 37, n. 3, p. 862–868, dec. 2015.

RAVINDRAN, R.; JAISWAL, A. K. A comprehensive review on pre-treatment strategy for lignocellulosic food industry waste: Challenges and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 92–102, jan. 2016.

REGO, F. et al. Fast determination of lignocellulosic composition of poplar biomass by thermogravimetry. **Biomass and Bioenergy**, v. 122, p. 375–380, mar. 2019.

ROCHA, G. J. M.; MULINARI, D. R. Modificação das fibras de celulose provenientes do bagaço de cana-de-açúcar com hidróxido de alumínio. **Cadernos UniFOA**, v. 6, n.1, p. 11–18, oct. 2011.

ROCHA, M. S. R. R. et al. A kinetic model for hydrothermal pretreatment of sugarcane straw. **Bioresource Technology**, v. 228, p. 176–185, mar. 2017.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Thermal decomposition of sugarcane straw,

kinetics and heat of reaction in synthetic air. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 231–239, July 2016.

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

SANTOS, L. C. et al. Influence of deficit irrigation on accumulation and partitioning of sugarcane biomass under drip irrigation in commercial varieties. **Agricultural Water Management**, v. 221, p. 322–333, July 2019.

SATHISHKUMAR, T. P. et al. Characterization of natural fiber and composites – A review. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 32, n. 19, p. 1457–1476, July 2013.

SCOPUS. **Base de dados bibliográficos**. Disponível em: <<https://www.scopus.com>>. Acesso em: 08 jul. 2019.

SEGAL, L. et al. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, oct. 1959.

SERAPIGLIA, M. J. et al. Analysis of biomass composition using high-resolution thermogravimetric analysis and percent bark content for the selection of shrub willow bioenergy crop varieties. **Bioenergy Research**, v. 2, p. 1–9, Jan. 2009.

SINGH, Y. D.; MAHANTA, P.; BORA, U. Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production. **Renewable Energy**, v. 103, p. 490–500, Apr. 2017.

TORQUATO, L. D. M. et al. New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO₂ atmosphere. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 128, n. 1, p. 1–14, Apr. 2017.

VASSILEV, S. V.; VASSILEVA, C. G.; VASSILEV, V. S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. **Fuel**, v. 158, p. 330–350, Oct. 2015.

WATKINS, D. et al. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of materials research and technology**, v. 4, n. 1, p. 26–32, Mar. 2015.

WEN, J. L. et al. Comparative study of alkali-soluble hemicelluloses isolated from bamboo (*Bambusa rigida*). **Carbohydrate Research**, v. 346, n. 1, p. 111–120, Jan. 2011.

XU, J. Y. et al. Effect of ultrasonic time on the structural and physico-chemical properties of hemicelluloses from *Eucalyptus grandis*. **Carbohydrate Polymers**, v. 195, p. 114–119, Sept. 2018.

ZHANG, J. et al. Multi-Gaussian-DAEM-reaction model for thermal decompositions of cellulose, hemicellulose and lignin: Comparison of N₂ and CO₂ atmosphere. **Bioresource Technology**, v. 166, p. 87–95, Aug. 2014.

APÊNDICE A – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As biomassas BL e PL foram submetidas a uma análise granulométrica de forma a verificar o diâmetro médio de suas partículas.

Inicialmente, realizou-se a escolha das peneiras. O método se baseia no número máximo de peneiras que o equipamento permite (7 peneiras + fundo) e nos diâmetros de abertura (DP) das malhas das peneiras disponíveis, construindo uma tabela conforme a Tabela 18. Nesta tabela, a primeira linha e a primeira coluna são preenchidas com o DP de todas as peneiras utilizadas. Em seguida, a partir da segunda linha, cada célula remanescente é equivalente a subtração do valor do DP da peneira da primeira coluna do valor do DP da peneira da primeira linha correspondente.

O diâmetro de abertura da primeira peneira, 0,6 mm, é definido a partir de uma análise visual do material a ser peneirado. O fator de tabelamento utilizado é 0,1 e é definido dividindo-se o diâmetro da primeira peneira pelo número de peneiras a ser utilizado (7).

Tabela 18 - Planilha usada para a escolha de peneiras

Abertura das peneiras (mm)	0,106	0,125	0,15	0,18	0,212	0,25	0,3	0,355	0,425	0,5	0,6
0,106	0	0,019	0,044	0,074	0,106	0,144	0,194	0,249	0,319	0,394	0,494
0,125	-	0	0,025	0,055	0,087	0,125	0,175	0,23	0,3	0,375	0,475
0,15	-	-	0	0,03	0,062	0,1	0,15	0,205	0,275	0,35	0,45
0,18	-	-	-	0	0,032	0,07	0,12	0,175	0,245	0,32	0,42
0,212	-	-	-	-	0	0,038	0,088	0,143	0,213	0,288	0,388
0,25	-	-	-	-	-	0	0,05	0,105	0,175	0,25	0,35
0,3	-	-	-	-	-	-	0	0,055	0,125	0,2	0,3
0,355	-	-	-	-	-	-	-	0	0,07	0,145	0,245
0,425	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,075	0,175
0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0,1
0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0

Fonte: autoria própria

Para a definição da peneira mais adequada, buscou-se na primeira linha da planilha (Tabela 18) a primeira peneira escolhida. Nesta coluna procura-se o número mais próximo do fator de tabelamento e na primeira coluna da planilha, desta mesma linha, obteve-se a segunda peneira. Em seguida, busca-se novamente na primeira linha da planilha a segunda peneira. Nesta coluna procura-se o número mais próximo do fator de tabelamento e na primeira coluna da planilha, desta mesma linha, obtém-se a terceira peneira e assim sucessivamente até obter a

última peneira. Dessa forma, as peneiras escolhidas foram as com o diâmetro de abertura de 0,6 mm, 0,5 mm, 0,425 mm, 0,3 mm, 0,212 mm e 0,106 mm.

Após a definição das peneiras, seguiu-se com a análise granulométrica conforme o método descrito por Howard (1989). Realizou-se o peneiramento, transferindo em seguida o material retido em cada peneira para recipientes previamente tarados, de forma a obter a massa do material obtido em cada peneira.

O diâmetro médio de partículas (D_m) de uma mistura de partículas em uma determinada amostra, desconsiderando-se sua esfericidade, é calculado pela equação (14), sendo x_i a fração mássica, definida na equação (15) e d_i o diâmetro médio entre duas peneiras consecutivas, definido na equação (16), onde D_{P_i} refere-se a peneira utilizada e $D_{P_{i+1}}$, a sua peneira consecutiva.

$$d_m = \left[\sum \left(\frac{x_i}{d_i} \right) \right]^{-1} \quad (14)$$

$$x_i = \frac{M_i}{\sum M_i} \quad (15)$$

$$d_i = \frac{1}{2} (D_{P_i} + D_{P_{i+1}}) \quad (16)$$

Os dados obtidos do processo de peneiramento da amostra BL estão descritos na Tabela 20. Para essa amostra foi utilizada a massa inicial de 200,00 g.

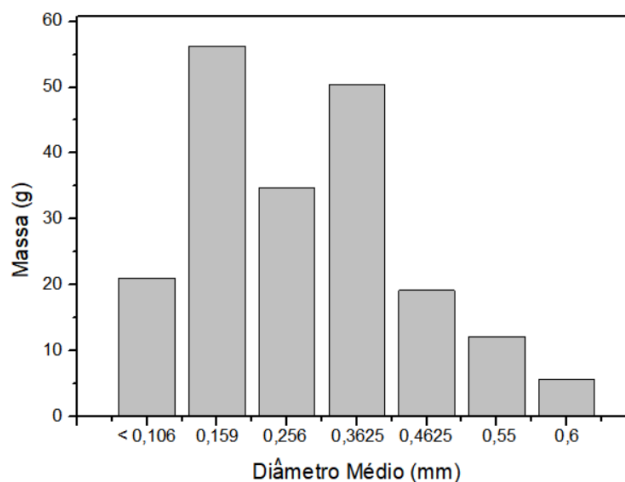
Tabela 19 - Determinação do diâmetro médio da amostra BL.

Nº das Peneiras	D_P das peneiras selecionadas	Faixa Granulométrica	M_i (g)	d_i (mm)	x_i	$\frac{x_i}{d_i}$ (mm ⁻¹)
1	0,600	Acima de 0,600 mm	5,69	0,600	0,0285	0,0475
2	0,500	0,600-0,500 mm	12,15	0,550	0,061	0,111
3	0,425	0,500-0,425 mm	19,19	0,4625	0,0962	0,208
4	0,300	0,425-0,300 mm	50,39	0,3625	0,2529	0,698
5	0,212	0,300-0,212 mm	34,79	0,256	0,1744	0,681
6	0,106	0,212-0,106 mm	56,27	0,159	0,282	1,77
7	Fundo	Abaixo de 0,106 mm	21,02	0,106	0,1054	0,99
Total			199,5			4,513
Equação (14)			$D_m = 0,2216$ mm			

Fonte: autoria própria.

A distribuição granulométrica da amostra de BL é apresentada na Figura 43.

Figura 43 - Distribuição granulométrica de BL



Fonte: autoria própria

Os dados obtidos do processo de peneiramento da amostra PL estão descritos na Tabela 20. Para essa amostra foi utilizada a massa inicial de 100,00 g em razão da quantidade disponível.

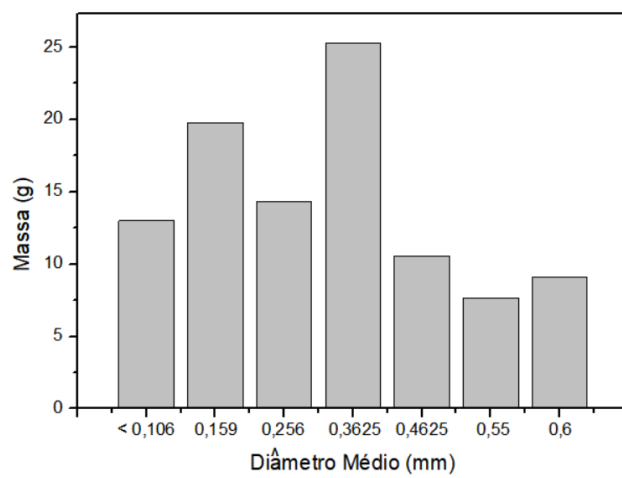
Tabela 20 - Determinação do diâmetro médio da amostra PL

Nº das Peneiras	D_P das peneiras selecionadas	Faixa Granulométrica	M_i (g)	d_i (mm)	x_i	$\frac{x_i}{d_i}$ (mm ⁻¹)
1	0,600	Acima de 0,600 mm	9,07	0,600	0,091	0,152
2	0,500	0,600-0,500 mm	7,64	0,550	0,077	0,14
3	0,425	0,500-0,425 mm	10,58	0,4625	0,106	0,23
4	0,300	0,425-0,300 mm	25,31	0,3625	0,254	0,7
5	0,212	0,300-0,212 mm	14,34	0,256	0,144	0,56
6	0,106	0,212-0,106 mm	19,77	0,159	0,198	1,24
7	Fundo	Abaixo de 0,106 mm	12,99	0,106	0,13	1,23
Total			99,7			4,256
Equação (14)			$D_m = 0,235$ mm			

Fonte: autoria própria

A distribuição granulométrica da amostra de PL é apresentada na Figura 44.

Figura 44 - Distribuição granulométrica de PL



Fonte: autoria própria