

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO

DIOGO JOSÉ HORST

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO ENERGÉTICA A PARTIR DE
LIGNINAS CONTIDAS EM BIOMASSAS

DISSERTAÇÃO

PONTA GROSSA

2013

DIOGO JOSÉ HORST

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO ENERGÉTICA A PARTIR DE
LIGNINAS CONTIDAS EM BIOMASSAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Produção, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Área de Concentração: Gestão da Produção e Manutenção.

Orientador: Prof. Dr. Jhon Jairo Ramirez Behainne.

PONTA GROSSA

2013

Ficha catalográfica elaborada pelo Departamento de Biblioteca
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa
n.11/13

H819 Horst, Diogo José

Avaliação da produção energética a partir de ligninas contidas em biomassas /
Diogo José Horst. -- Ponta Grossa: 2013.
106 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Jhon Jairo Ramirez Behainne

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Produção. Universidade Tecnológica Federal do
Paraná. Ponta Grossa, 2013.

1. Energia - Indústria. 2. Biocombustíveis. 3. Engenharia de produção. 4. Lignina. I.
Behainne, Jhon Jairo Ramirez. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Campus Ponta Grossa. III. Título.

CDD 670.42



**Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Ponta Grossa**

Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**



FOLHA DE APROVAÇÃO

Título da Dissertação Nº **216/2013**

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO ENERGÉTICA A PARTIR DE LIGNINAS CONTIDAS EM
BIOMASSAS**

por

Diogo José Horst

Esta dissertação foi apresentada às **09 horas** de **07 de fevereiro de 2013** como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, com área de concentração em Gestão Industrial, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. O candidato foi argüido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo citados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Renato de Mello (UDESC)

Prof. Dr. Ivanir Luiz de Oliveira (UTFPR)

**Prof. Dr. Pedro Paulo de Andrade Junior
(UTFPR)**

**Prof. Dr. Jhon Jairo Ramirez Behainne
(UTFPR) - Orientador**

Visto do Coordenador:

João Luiz Kovaleski (UTFPR)
Coordenador do PPGE

A FOLHA DE APROVAÇÃO ASSINADA ENCONTRA-SE NO DEPARTAMENTO DE
REGISTROS ACADÊMICOS DA UTFPR – CÂMPUS PONTA GROSSA

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais Nilson José Horst e Marly Alice Horst, os quais sempre me incentivaram em todos os momentos, tanto em minha vida acadêmica como na pessoal.

Ao meu orientador, professor Dr. Jhon Jairo Ramirez Behainne, pela amizade, dedicação, apoio, profissionalismo e por ter me ensinado a verdadeira arte por trás de escrever artigos científicos, foi um prazer tê-lo como orientador.

Ao professor Ivanir Luiz de Oliveira pelos ensinamentos sobre propriedade intelectual.

A todos os colegas de mestrado que demonstraram companheirismo e prestaram forças nas horas mais difíceis.

Em especial, ao amigo MSc. Rodolfo R. H. Petter, o qual foi parceiro desde o início da minha graduação e me incentivou a prosseguir em frente nesta longa caminhada.

Ao amigo Fernando Partica da Silva, pelos conselhos, sabedoria e energias positivas emanadas.

Ao amigo Wesley Pereira da Silva pela diversão, conselhos musicais e apoio.

Ao amigo Winicyus Dihl pela hospedagem e ao amigo Filipe Serpe pela parceria.

Aos técnicos de laboratório Daniel Henrique Munhoz Canteira e Adriano Bolgenhagen pela ajuda com as caracterizações e análises.

Ao Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI) por ceder às normas técnicas necessárias.

À Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) por ceder os equipamentos e laboratórios necessários para a execução deste trabalho.

Às empresas que gentilmente disponibilizaram as biomassas para a realização deste estudo.

Ao professor João Luiz Kovalski pela confiança depositada, ajudando com a bolsa de estudos. Assim como a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro para realização do mestrado e desta pesquisa.

Aos docentes da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), os quais me auxiliaram na construção desta dissertação e titulação de mestre.

E por fim, agradeço ao professor Dr. Rogério de Almeida Vieira pela confiança depositada na graduação. Sem dúvida este mestrado não seria possível sem seu apoio.

O cientista não é o homem que fornece as verdadeiras respostas;
É quem faz as verdadeiras perguntas... (Claude Lévi-Strauss)

RESUMO

HORST, Diogo José. **Avaliação da Produção Energética a partir de Ligninas Contidas em Biomassas.** 2013. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa-PR, 2013.

O objetivo geral deste estudo foi avaliar o potencial de produção energética de ligninas extraídas de subprodutos de diversas culturas agrícolas brasileiras, dentre elas: bagaço de cana de açúcar, serragem de madeira, palha de milho, palha de trigo, folhas de capim elefante e casca de arroz. Para isto, foram realizadas caracterizações físico-químicas, dentre elas: análise elementar, análise imediata, determinação do poder calorífico superior, granulometria, e determinação da composição de holocelulose, lignina e extrativos das amostras. A pesquisa foi dividida em três etapas: amostragem e caracterização da matéria prima, processamento dos resultados obtidos e verificação do potencial das biomassas em relação ao rendimento de lignina e suas propriedades. Foi adotado um planejamento experimental fatorial 2^2 para o tratamento estatístico dos dados obtidos. De acordo com os resultados foi comprovado que, tanto a granulometria dos sólidos na faixa estudada, quanto os métodos de extração Klason e Willstatter não influenciaram no rendimento da extração de lignina, bem como no poder calorífico destas. O rendimento médio de extração de lignina para a serragem de madeira foi ligeiramente superior, como esperado. Adicionalmente, foi verificado que o poder calorífico das ligninas foram significativamente maiores do que das biomassas in natura correspondentes. Por outro lado, foi encontrado que o potencial de energia térmica das ligninas varia principalmente em função dos dados de produção da cultura agrícola e dos coeficientes de disponibilidade dos subprodutos. Dentre as estimativas de potencial de geração de energia térmica das biomassas testadas, destacam-se as ligninas do bagaço de cana e da palha de milho. Estudos ainda se fazem necessários para determinar o potencial das ligninas extraídas no ramo da indústria química através do conhecimento da composição.

Palavras-chave: Produção de Energia Térmica, Energia da Biomassa, Engenharia de Produção, Lignina.

ABSTRACT

HORST, Diogo José. **Assessment of Energetic Production from Lignin of Biomass.** 2013. 106 p. Dissertation (Master in Production Engineering) – After Graduate Program in Production Engineering, Federal University of Technology - Paraná. Ponta Grossa-PR, 2013.

The aim of this study was to assess the energetic potential obtained from lignins extracted of several Brazilian biomasses, among them: sugar cane bagasse, sawdust, corn straw, wheat straw, elephant grass leaves and rice husk. To achieve this objective, physicochemical characterization, including: ultimate analysis, proximate analysis, superior calorific value determination, fraction size, and compositional determination of holocellulose, lignin and extractives of samples. The research was divided into three steps: sampling and characterization of the raw material, processing the results and verifying the potential of biomass over the yield of lignin and its properties. It was used a 2² factorial experimental design for the statistical treatment of the obtained data. According to the results, it was confirmed that both the particle size of the solids in the studied range, the extraction methods as Klason and Willstatter no influence on the extraction yield of lignin, as well as the calorific value of these. The average yield of extraction of wood sawdust lignin was slightly higher, as expected. Additionally, it was found that the calorific value of lignin were significantly higher than the corresponding biomass in natura. Moreover, it was found that the potential of thermal energy from the lignins varies mainly depending on the production data and the availability coefficients of crop to byproducts. Among the estimated potential to generate thermal energy from biomasses tested, highlight the lignin from sugar cane bagasse and corn straw. Further studies are needed to determine the potential of the lignins extracted in the field of chemical industry through the knowledge of its composition.

Keywords: Thermal Energy Production, Energy from Biomass, Production Engineering, Lignin.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Produção de energia primária no Brasil em 2011	19
Figura 2 – Diagrama dos processos de conversão energética da biomassa.....	27
Figura 3 – Produção mundial de etanol.....	25
Figura 4 – Seção do polímero de lignina.....	32
Figura 5 – Principais tipos de ligações entre unidades fenil-propanóides presentes na molécula de lignina	32
Figura 6 – Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina.....	33
Figura 7 – Projeção para a produção e consumo de arroz no Brasil	37
Figura 8 – Produção nacional de arroz	40
Figura 9 – Projeção para produção e consumo de milho no Brasil	41
Figura 10 – Produção nacional de milho	42
Figura 11 – Projeção sobre a área plantada com milho no Brasil	43
Figura 12 – Produção nacional de trigo.....	44
Figura 13 – Estimativa de crescimento da área plantada com cana de açúcar para a indústria de álcool durante o período de 2006/07 a 2015/16 em milhões/ha.	45
Figura 14 – Distribuição nacional dos plantios florestais com Eucaliptos e Pinus por estado em 2011	46
Figura 15 – Área e distribuição nacional de plantios florestais com outras espécies por estado em 2011	47
Figura 16 – Histórico da produção e consumo de madeira serrada no Brasil	48
Figura 17 – Biomassas utilizadas	50
Figura 18 – Dimensões das partículas antes e após a moagem	51
Figura 19 – Equipamento utilizado na determinação da análise elementar	52
Figura 20 – Equipamento utilizado na determinação do PCS da biomassa	53
Figura 21 – Aparelho de extração Soxhlet utilizado na determinação dos teores de holocelulose.....	55
Figura 22 – Amostras de ligninas obtidas pelo método Klason	57
Figura 23 – Amostras de lignina pelo método Willstatter durante procedimentos de secagem e pesagem.	58
Figura 24 – Análise granulométrica da biomassa.....	64
Figura 25 – Análise elementar da biomassa	65
Figura 26 – Análise imediata da biomassa <i>in natura</i>	66
Figura 27 – Gráfico de Pareto referente as amostras de bagaço de cana.....	68
Figura 28 – Gráfico de Pareto referente as amostras de capim elefante.....	68
Figura 29 – Gráfico de Pareto referente as amostras de cascas de arroz.....	69
Figura 30 – Gráfico de Pareto referente as amostras de palha de milho	69
Figura 31 – Gráfico de Pareto referente as amostras de bagaço de trigo	70
Figura 32 – Gráfico de Pareto referente as amostras de serragem de madeira.....	70
Figura 33 – Superfície de resposta referente as amostras de bagaço de cana	71

Figura 34 – Superfície de resposta referente as amostras de capim elefante	72
Figura 35 – Superfície de resposta referente as amostras de cascas de arroz.....	72
Figura 36 – Superfície de resposta referente as amostras de palha de milho	73
Figura 37 – Superfície de resposta referente as amostras de palha de trigo.....	73
Figura 38 – Superfície de resposta referente as amostras de serragem de madeira.....	74
Figura 39 – Poder calorífico superior das ligninas obtidas pelo método Klason	77
Figura 40 – Poder calorífico das ligninas obtidas pelo método Willstatter.....	77
Figura 41 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Klason para as amostras de bagaço de cana.....	78
Figura 42 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Willstatter para as amostras de bagaço de cana.....	79
Figura 43 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Klason para as amostras de capim elefante.....	79
Figura 44 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Willstatter para as amostras de capim elefante.....	80
Figura 45 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Klason para as amostras de palha de milho	80
Figura 46 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Willstatter para as amostras de palha de milho	81
Figura 47 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Klason para as amostras de palha de trigo	81
Figura 48 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Willstatter para as amostras de palha de trigo	82
Figura 49 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Klason para as amostras de cascas de arroz.....	82
Figura 50 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Willstatter para as amostras de cascas de arroz.....	83
Figura 51 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Klason para as amostras de serragem de madeira.....	83
Figura 52 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Willstatter para as amostras de serragem de madeira.....	84
Figura 53 – Extrativos totais contidos nas biomassas	85
Figura 54 – Teores de holoceluloses da biomassa.....	86
Figura 55 – PCS das ligninas obtidas através do método Klason	88
Figura 56 – PCS das ligninas obtidas através do método Willstatter.....	88

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Características das biomassas analisadas	49
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores referência para a análise elementar da biomassa.....	28
Tabela 2 – Valores de referência para a análise imediata da biomassa.....	29
Tabela 3 – Valores de referência para a determinação do poder calorífico superior	30
Tabela 4 – Valores de referência a análise química da biomassa.....	31
Tabela 5 – Composição estrutural e poder calorífico superior da biomassa	31
Tabela 6 – Tratamentos do planejamento experimental.....	61
Tabela 7 – Fração em massa e diâmetro médio das partículas.....	63
Tabela 8 – Resultados referentes à análise elementar da biomassa.....	64
Tabela 9 – Resultados referentes à análise imediata da biomassa.....	65
Tabela 10 – Poder calorífico superior da biomassa.....	66
Tabela 11 – Rendimento em ligninas obtidas através dos métodos	67
Tabela 12 – Análise elementar da lignina pelo método Klason	74
Tabela 13 – Análise elementar da lignina pelo método Willstatter.....	75
Tabela 14 – Análise imediata da lignina pelo método Klason	75
Tabela 15 – Análise imediata da lignina pelo método Willstatter.....	75
Tabela 16 – Poder calorífico superior da lignina pelo método Klason	76
Tabela 17 – Poder calorífico superior da lignina pelo método Willstatter.....	76
Tabela 18 – Extrativos totais contidos nas biomassas.....	85
Tabela 19 – Teores de holoceluloses da biomassa	86
Tabela 20 – Coeficientes de rendimento da biomassa para o cultivo agrícola.....	87
Tabela 21 – Produção das culturas agrícolas de interesse	89
Tabela 22 – Frações de rendimento médio de extração de ligninas a partir da biomassa.....	89
Tabela 23 – Potencial anual de energia térmica a partir das ligninas obtidas das culturas agrícolas.....	89

LISTA DE SIGLAS

ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
AIE	Agência Internacional de Energia
ASTM	American Society for Testing and Materials
ANOVA	Análise de Variância
ABRAF	Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas
BEM	Balço Energético Nacional
CCT	Centro de Ciências Tecnológicas
CEPLAN	Centro de Ensino do Planalto Norte
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
G-S	Guaiacil-Siringílica
GC	Cromatografia gasosa
GL	Graus de Liberdade
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
H-G-S	4-Hidroxifenil-Guaicil-Siringila
H-G	4-Hidroxifenil-Guaiacílica
IV	Infravermelho
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento
MQ	Médias Quadráticas
MME	Ministério de Minas e Energia
MEB	Matriz Energética Brasileira
MO	Matéria Orgânica
MS	Espectrometria de massa
OIE	Oferta Interna de Energia
PCS	Poder calorífico superior
PCI	Poder calorífico inferior
SQ	Soma de Quadrados
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TG	Termogravimetria
UDESC	Universidade do Estado de Santa Catarina
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	
..ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
1.1 OBJETIVOS.....	21
1.1.1 Objetivo Geral.....	21
1.1.2 Objetivos Específicos.....	21
2 REFERENCIAL TEÓRICO	23
2.1 O USO DA BIOMASSA COMO ENERGIA.....	23
2.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA BIOMASSA.....	28
2.2.1 Granulometria.....	28
2.2.2 Análise Elementar.....	28
2.2.3 Análise Imediata.....	29
2.2.4 Determinação do Poder Calorífico Superior.....	30
2.2.5 Frações dos Componentes Químicos.....	30
2.3 COMPONENTES DA BIOMASSA.....	31
2.4 EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA DA BIOMASSA.....	35
2.5 USOS E APLICAÇÕES DA LIGNINA.....	36
2.6 ESTIMATIVA DA PRODUÇÃO BRASILEIRA PARA AS BIOMASSAS ANALISADAS.....	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS.....	49
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	51
3.2.1 Granulometria.....	51
3.2.2 Análise elementar.....	52
3.2.3 Análise Imediata.....	52
3.2.4 Poder Calorífico Superior (PCS).....	53
3.3 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DOS COMPONENTES DA BIOMASSA.....	54
3.3.1 Determinação do Teor de Extrativos em Água Quente.....	54
3.3.2 Determinação do Teor de Extrativos em Etanol/ciclohexano.....	55
3.3.3 Determinação do Teor de Holocelulose.....	56
3.3.4 Determinação do Teor de Lignina pelo Método Klason.....	56
3.3.5 Determinação do Teor de Lignina pelo Método Willstatter.....	57
3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	58
3.5 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL PARA GERAÇÃO DE ENERGIA TÉRMICA A PARTIR DE LIGNINA.....	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1 PROPRIEDADES DA BIOMASSA.....	63
4.1.1 Análise Granulométrica.....	63
4.1.2 Análise Elementar e Imediata.....	64

4.1.3 Poder Calorífico Superior	66
4.2 RENDIMENTO DE EXTRAÇÃO DA LIGNINA E CARACTERIZAÇÃO	67
4.2.1 Rendimentos de Extração.....	67
4.2.2 Análise Elementar e Imediata	74
4.2.3 Poder Calorífico Superior	76
4.3 RENDIMENTO DE OUTROS COMPONENTES.....	84
4.4 POTENCIAL ENERGÉTICO DAS LIGNINAS OBTIDAS	87
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
REFERÊNCIAS	92

1. INTRODUÇÃO

A biomassa de origem vegetal ou lignocelulósica é atualmente considerada por pesquisadores como uma das mais promissoras fontes de energia para o desenvolvimento das nações, demonstrando enorme potencial para a substituição de diversos combustíveis fósseis devido à sua abundância na natureza e às suas características físico-químicas (JOHNSON et al., 2004; IAC, 2007). Estimativas indicam que a energia proveniente da biomassa lignocelulósica representa aproximadamente 14% do consumo mundial de energia primária, podendo atingir o valor de 20% no ano de 2020 (AIE, 2010; ANEEL, 2010). Estes indicadores colocam a biomassa no patamar da terceira maior fonte de energia primária no mundo, apresentando adicionalmente emissão nula de CO₂ (HAN et al., 2008). A previsão do aumento no uso da biomassa nos próximos anos para produção energética baseia-se em três razões: crescimento populacional; urbanização e melhoria nos padrões de vida e cenário atual mundial de sustentabilidade econômico-ambiental.

Segundo dados do Ministério de Minas e Energia (MME) do Brasil, responsável pela publicação do Balanço Energético Nacional (BEN), em 2011, a produção de energia primária a partir de biomassa lignocelulósica obteve participação de 27,2% na matriz energética do país, sendo considerada a segunda principal fonte de energia, superada apenas pelo petróleo e seus derivados (Figura 1). Em termos de oferta interna de energia elétrica, a biomassa responde por 6,6%, sendo superada apenas pela hidroeletricidade, a qual foi responsável por 81,9% da oferta total.

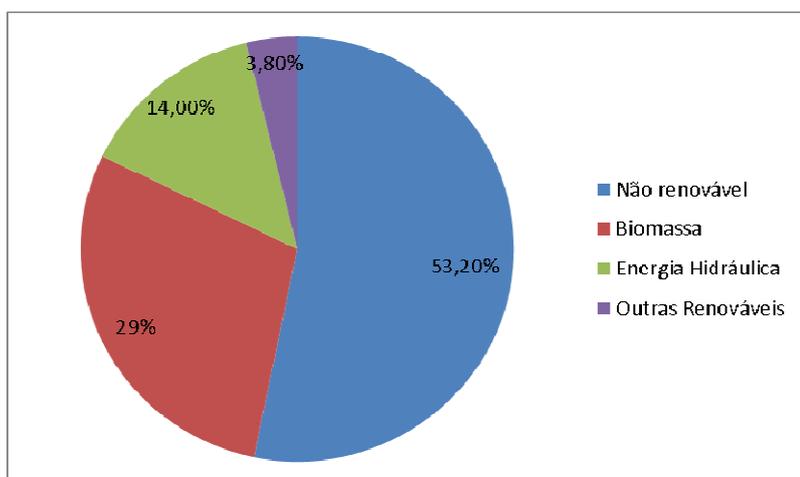


Figura 1 – Produção de energia primária no Brasil em 2011

Fonte: MME (2012).

Através da fotossíntese, a biomassa de origem vegetal transforma a energia solar que recebe durante seu crescimento em energia química, sendo esta armazenada na forma de compostos orgânicos e distribuída principalmente em celulose e hemicelulose, que representam juntas cerca de 70% do peso da biomassa disponível e são constituídas de macromoléculas de açúcares; e em lignina, presente em porcentagens de 20 a 35% e que confere rigidez à planta (MCKENDRY, 2002; GANI et al., 2007; KIM et al., 2009; GOLDEMBERG, 2009; DEMIRBAS et al., 2009). A transformação da biomassa em energia pode ser realizada por meio da combustão direta (com ou sem processos físicos preliminares de secagem, classificação, compressão, corte/quebra etc.), ou por outros processos termoquímicos, tais como a gaseificação e a pirólise. Destacam-se também a liquefação e a transesterificação, bem como os processos biológicos de digestão anaeróbia e a fermentação.

No caso específico da fabricação de bioetanol de segunda geração, atualmente em fase de desenvolvimento, a biomassa (bagaço de cana ou palha) é submetida à hidrólise enzimática ou hidrólise ácida, transformando unidades celulósicas em glicosídicas que posteriormente são fermentadas para obtenção de álcool etílico (KARIMI et al., 2006; OGEDA et al., 2010). Um dos subprodutos deste processo de fabricação de bioetanol é a lignina (não hidrolisável) extraída em meio ácido ou alcalino, que precisa ser removida após mecanismos de pré-tratamentos da biomassa, com o propósito de permitir um aumento no rendimento de produção do álcool (BOHLMAN, 2006; PAN, 2006; PAN et al., 2008; OGEDA et al., 2010). Diversos autores destacam o elevado poder calorífico superior da lignina extraída de diversas biomassas, sugerindo o potencial deste subproduto na geração de energia térmica ou elétrica. Esta energia poderia suprir, por exemplo, parte da demanda de calor do processo de transformação de resíduos lignocelulósicos em combustíveis ainda não viáveis em escala comercial, como o caso da produção de bioetanol de segunda-geração (HAYKIRI-ACMA et al., 2010; ZHAO e LIU, 2010; WANG et al., 2009; BURANOV e MAZZA, 2008; DOMÍNGUEZ et al., 2008).

Lignina também é extraída da madeira no processo Kraft pelas indústrias de papel e celulose. Durante o processo de deslignificação, a lignina é dissolvida mediante o uso de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, obtendo-se o licor negro, que é posteriormente concentrado e alimentado em caldeiras para a produção de energia térmica e/ou elétrica. Tendo em vista a aposta do Brasil no desenvolvimento e viabilização comercial da tecnologia de fabricação de álcool de segunda geração nos próximos anos, bem como, o cenário favorável para a ampliação das indústrias de papel e celulose, grandes quantidades de lignina

poderão estar disponíveis como recurso energético e como matéria prima para a fabricação de produtos químicos de alto valor agregado (KIM et al., 2004, PAN et al., 2006).

A lignina proveniente de culturas herbáceas possui potencial promissor em aplicações que desempenham papel importante na viabilidade econômica da produção de bioetanol (SLUITER et al., 2007). No entanto, estudos e pesquisas que caracterizam a presença e constituição de ligninas nas plantas herbáceas ainda são muito limitados (SARKANEN et al., 1971; ADLER, 1977; LEWIS et al., 1990; NORTHEY, 1992; ARGYROPOULOS et al., 1998; DEMIRBAS, 2009).

Com estas justificativas, o presente trabalho explora aspectos relacionados à determinação dos rendimentos de lignina de diversas biomassas, muitas delas ainda não exploradas no Brasil, bem como quantifica o potencial deste subproduto como recurso para o fornecimento de energia térmica. O estudo procura dar suporte no desenvolvimento e na busca pela auto-suficiência energética de novos processos tecnológicos focados à fabricação de combustíveis ou que precisem da separação da lignina.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Esta dissertação tem como objetivo geral avaliar o potencial da produção de energia térmica de ligninas extraídas a partir de seis biomassas cultivadas em território brasileiro, a fim de dar apoio ao desenvolvimento tecnológico de processos de transformação de biomassas em energia.

1.1.2 Objetivos Específicos

Constituem os objetivos específicos deste trabalho:

a) Determinar o rendimento de extração de lignina contida em diferentes biomassas disponíveis no Brasil utilizando os métodos de extração Klason e Willstatter;

b) Realizar um estudo comparativo de caracterização da lignina obtida das biomassas bagaço de cana de açúcar, serragem de madeira, cascas de arroz, folhas de capim elefante, palha de milho e palha de trigo;

c) Determinar o potencial de geração de energia térmica a partir dos rendimentos de lignina obtidos e das informações de produtividade no território brasileiro das biomassas analisadas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo aborda aspectos relevantes ao uso da biomassa para fins energéticos, destacando assuntos referentes às suas características físico-químicas, aos métodos utilizados na extração de lignina e às aplicações deste subproduto na indústria.

2.1 O USO DA BIOMASSA COMO ENERGIA

A utilização da biomassa como combustível transcende às remotas civilizações, aonde já era utilizada como fonte de energia para a cocção dos alimentos. Com o encarecimento do petróleo e o risco associado à sua extração, a biomassa começou a ganhar espaço mundial desde o final do século XX. A partir das últimas duas décadas, os pesquisadores concentram seus esforços em estudos relacionados à biomassa para aplicações em processos de aproveitamento energético e da indústria química, contribuindo com a diminuição dos efeitos ocasionados pelo uso dos combustíveis fósseis.

Durante o século passado, a produção de energia foi basicamente dominada pela utilização de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural). Até o ano de 2009, estes combustíveis representaram cerca de 80% de toda a energia mundialmente produzida (MCKENDRY, 2002; DEMIRBAS, 2009).

Além dos combustíveis fósseis, a energia nuclear e a energia hidroelétrica obtiveram, dentro deste contexto, pequenas participações, bem como as novas fontes renováveis de energia (solar, eólica, geotérmicas e pequenas centrais hidroelétricas). Estas fontes se tornaram as mais atraentes do ponto de vista ambiental, porém representando apenas 1,5% da produção energética mundial. No total, todas estas fontes representavam apenas 10% da produção de energia (DEMIRBAS, 2004). Os outros 10% foram originados da biomassa: 8,40% sob a forma de biomassa tradicional usada de forma primitiva e não sustentável, sendo utilizada principalmente pelas populações carentes da África, Ásia e parte da América Latina, as quais basicamente derrubam árvores essencialmente para aquecer ambientes e cozinhar (MCKENDRY, 2002). Os restantes 1,60% foram usados como formas modernas de energia, seja gerando eletricidade, ou produzindo carvão vegetal para a indústria siderúrgica, ou ainda produzindo etanol, um excelente combustível com octanagem maior do que a gasolina, e sem suas impurezas, como particulados e óxidos de enxofre (WEA, 2000).

Entretanto, na maioria dos países em desenvolvimento ainda existem numerosas áreas aonde o uso de matérias-primas para a produção de combustíveis pode ser substituída pela atual utilização de plantas nativas (IAC, 2007; HIMMEL et al., 2007). O uso eficaz dessas novas matérias-primas, como biomassa para produção local de aquecimento, geração de eletricidade, e de combustível para transportes, também teria um profundo impacto na capacidade das populações rurais em acessar essas formas de energia mais modernas e mais limpas (GOLDEMBERG, 2008).

Em áreas onde a base dos recursos for suficiente para sustentar ambos, (alimentos e produção de energia) ou em casos onde for possível fazer uso complementar das mesmas matérias-primas (ex., usando resíduos da produção de alimentos para a produção de energia), as restrições ao uso de terra podem não ser consideradas um problema grave (EGGEMAN et al., 2005; GOLDEMBERG et al. 2008). Entretanto, em algumas áreas, o potencial para produção de energia pode deslocar a produção de alimentos e, conseqüentemente, poderá gerar preocupações, especialmente se a produção de alimentos serve a população local, em casos em que a produção de energia é prioritariamente destinada à exportação (MCKENDRY, 2002). Todavia, algumas das mais promissoras oportunidades para solucionar estes problemas e expandir a contribuição energética da biomassa moderna envolvem avanços de vanguarda nas ciências biológicas e químicas, inclusive no desenvolvimento de plantios designados para produção de energia e simulações artificiais de processos biológicos naturais, tais como a fotossíntese, entre outros (GOLDEMBERG et al., 2008).

Devido à alta demanda mundial pelo consumo de energia, ao esgotamento dos combustíveis fósseis, às reservas remanescentes de combustível, e à preocupação com as mudanças climáticas globais, houve o interesse nos carboidratos e em outras fontes renováveis como recursos energéticos (LYND et al., 2005; ZHANG et al., 2007). Por esta razão, os materiais lignocelulósicos, especialmente aqueles que resultam de resíduos agrícolas, de resíduos florestais e resíduos de papel, estão ganhando importância como recurso renovável de elevado potencial energético (MCKENDRY, 2002; XU et al., 2006; XU et al., 2009).

A Figura 2. apresenta um diagrama esquemático dos principais processos de conversão energética da biomassa, incluindo nesta os vegetais não lenhosos, vegetais lenhosos, resíduos orgânicos e biofluidos.

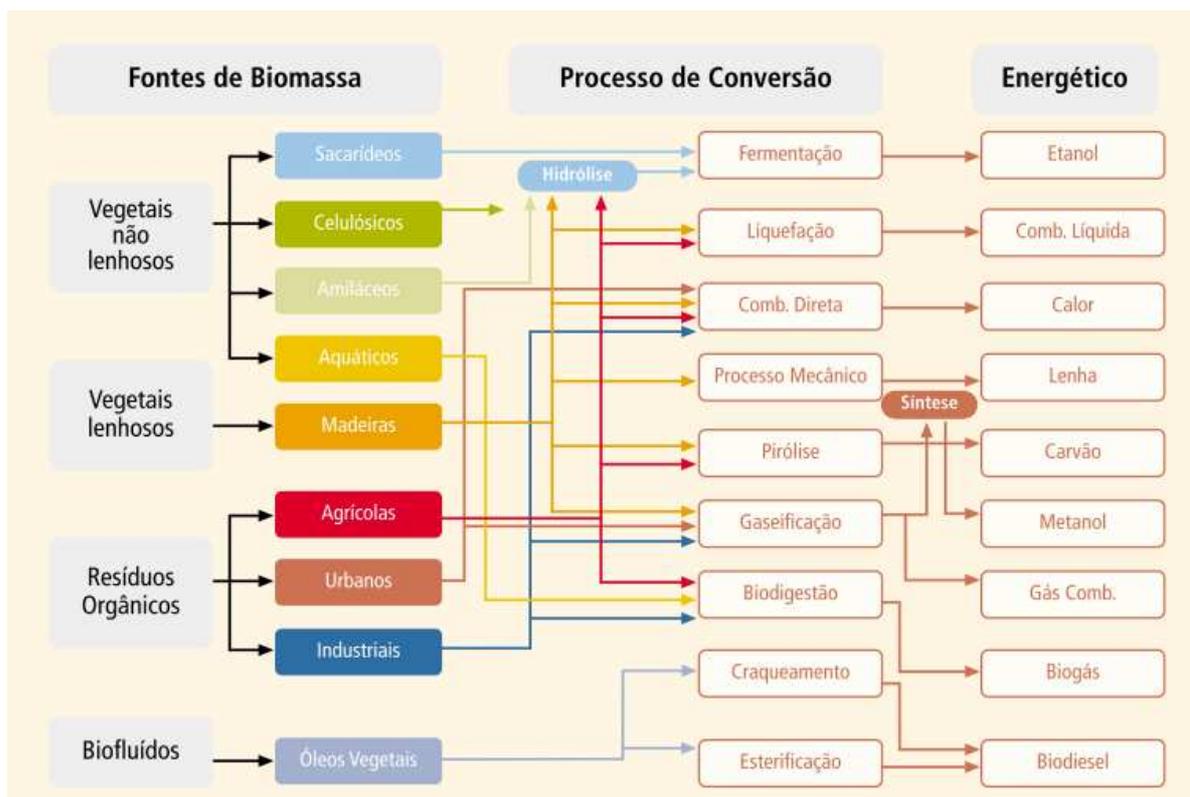


Figura 2 – Diagrama dos processos de conversão energética da biomassa

Fonte: ANEEL, (2010).

A combustão direta é a transformação da energia química dos combustíveis em calor, por meio das reações dos elementos principais constituintes da biomassa com o oxigênio. Para fins energéticos, a combustão direta ocorre essencialmente em fornos e caldeiras com biomassa pura ou misturada com combustíveis fósseis (co-combustão), a fim de reduzir emissões de CO₂ e custos operacionais (YOSHIDA et al., 2003; JOHNSON et al., 2004).

Na gaseificação, a biomassa é convertida em gás energético por meio de reações termoquímicas, envolvendo vapor ou oxigênio a altas temperaturas em quantidades inferiores à estequiométrica (mínimo teórico para a combustão). O gás resultante do processo pode consistir em uma mistura de monóxido de carbono, hidrogênio, metano, dióxido de carbono e nitrogênio, cujas proporções variam de acordo com as condições do processo (SÁNCHEZ et al., 2010).

A pirólise ou a carbonização é o mais simples e mais antigo processo de conversão de um combustível (lenha, por exemplo) em outro de melhor qualidade e melhor conteúdo energético (carvão, essencialmente). O processo consiste em aquecer o material original (normalmente entre temperaturas de 300°C a 500°C), na “quase ausência” de ar, até que o material volátil seja retirado. O principal produto final obtido (carvão) possui densidade

energética até duas vezes maior do que aquela do material de origem (*in natura*) e queima em temperaturas muito mais elevadas. Além de gás combustível, a pirólise ainda produz alcatrão e ácido pirolenhoso (HAN et al., 2009).

A digestão anaeróbia, assim como a pirólise, ocorre na ausência de ar, mas, nesse caso, o processo consiste na decomposição do material pela ação de bactérias, leveduras ou enzimas (microrganismos ácido-gênicos e metano-gênicos). Trata-se de um processo simples, que ocorre naturalmente com quase todos os compostos orgânicos (VAMVUKA et al., 2003).

A transesterificação é um processo químico que consiste na reação de óleos vegetais com um produto intermediário ativo (metóxido ou etóxido), oriundo da reação entre alcoóis (metanol ou etanol) e uma base como: hidróxido de sódio ou de potássio. Os biprodutos dessa reação química geralmente são: a glicerina e uma mistura de ésteres etílicos ou metílicos. O biodiesel tem características físico-químicas muito semelhantes às do óleo diesel e, portanto, pode ser usado em motores de combustão interna (KIM et al., 2003).

A fermentação é um processo biológico anaeróbio no qual os açúcares de plantas como: batata, milho, beterraba, e principalmente da cana de açúcar são diretamente convertidos em álcool (etanol de primeira geração), por meio da ação de microrganismos (leveduras, enzimas e bactérias). Em termos energéticos, o produto final, o álcool, é composto por etanol e, em menor proporção, metanol, e pode ser usado como combustível (puro ou adicionado à gasolina – cerca de 20%) em motores de combustão interna (SAHA et al., 2005).

Atualmente, o Brasil é um dos países que mais tem substituído combustíveis fósseis por renováveis na sua matriz energética. Na substituição de gasolina, por exemplo, o país produziu cerca de 18 bilhões de litros de etanol combustível na safra 2008/2009, conforme dados do Balanço Energético Nacional (BEN) apresentado pelo Ministério de Minas e Energia (2011). Este combustível é produzido pela fermentação direta de açúcares (etanol de primeira geração), extraída principalmente de culturas como: cana-de-açúcar, milho, beterraba, entre outras fontes (MARQUES, 2008). Outra via para a produção de etanol que está sendo estudada é através da hidrólise da biomassa celulósica, com geração de glicose e frutoses, as quais podem ser fermentadas, produzindo assim etanol de segunda geração (WIK, 2001).

A produção mundial de etanol em bilhões de litros em países ou regiões com maior produção é apresentada na Figura 3 (AIE, 2010). Os dados desta figura mostram a vantagem considerável dos Estados Unidos e do Brasil na produção do combustível renovável.

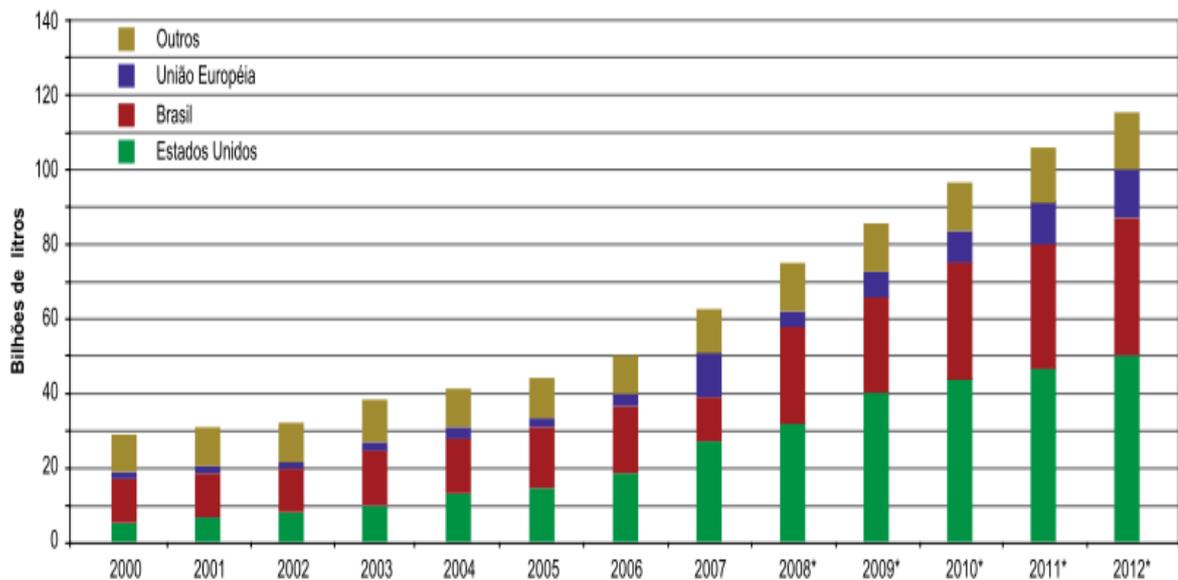


Figura 3 – Produção mundial de etanol

Fonte: AIE, (2010).

Durante uma fase do processo de produção de etanol utilizando materiais lignocelulósicos surge o subproduto lignina residual (HATFILED, 2005; KARIMI et al., 2006; PEREIRA et al., 2007). A lignina, assim como a celulose e hemicelulose, é também um componente da biomassa com potencial para seu uso como combustível e produção de matérias primas, dentre outros (GARGULAK et al., 2000; LIU et al., 2003; HIMMEL et al., 2007; BURANOV et al., 2008; ZHANG et al., 2010). A lignina separada das celulosas e das hemiceluloses pode, por exemplo, ser queimada para fornecer energia às biorefinarias e/ou ser convertida em gás de síntese, e ainda transformada posteriormente em combustíveis ou em outros compostos através de diversos processos (GLASSER et al., 2000). Na produção futura de álcool de segunda geração, a lignina poderia ser extraída de qualquer cultivo ou resíduos agroindustriais disponíveis no Brasil, sugerindo a necessidade de estudos para determinar as melhores alternativas tecnológicas e potencialidades visando a sua adequação e uso em diversas aplicações.

Atualmente, grandes quantidades de lignina são produzidas todos os anos como subproduto da deslignificação (ácida ou básica), tanto pela indústria de papel e celulose, como também por indústrias que beneficiam alimentos, madeireiras de transformação e indústrias agroflorestais (GLASSER et al., 2000). Processos de polpação, atualmente utilizados nas indústrias do papel, produzem ligninas degradadas que podem ser agregadas em aplicativos, como na produção de energia térmica e/ou elétrica (DONALDSON et al., 2001).

2.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA BIOMASSA

A literatura especializada apresenta dados sobre as propriedades físicas e químicas mais relevantes da biomassa, seja para aplicações em processos termoquímicos ou para usos em processos biológicos, visando o aproveitamento energético direto ou a produção de combustíveis de interesse (LIN et al., 1992; SÁNCHEZ et al., 2010). Dentre as propriedades físicas mais relevantes da biomassa para aplicação em energia destacam-se a distribuição granulométrica e a densidade dos sólidos. Já como propriedades químicas cabem mencionar as análises elementar e imediata, poder calorífico e a análise química para determinação das frações de holocelulose (celulose + hemicelulose), lignina e extrativos.

2.2.1 Granulometria

Por meio do teste de granulometria obtêm-se frações em peso de cada dimensão característica dos sólidos que compõem a biomassa. A análise granulométrica da amostra de partículas é classicamente realizada utilizando-se um sistema de peneiras padronizado (SÁNCHEZ et al., 2010).

2.2.2 Análise Elementar

Mediante a análise elementar, obtêm-se as frações em peso dos elementos químicos constituintes da biomassa. Geralmente, assim determinam-se as concentrações de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), e enxofre (S). A fração de oxigênio (O) pode ser determinada por diferença analítica. A Tabela 1 mostra alguns valores de referência encontrados por diversos autores utilizando-se da análise elementar da biomassa.

Tabela 1 – Valores de referência para a análise elementar da biomassa (%)

Biomassa	C	H	N	S	O	Referência
Casca de arroz	46,96	4,30	0,40	0,02	48,32	Jenkins (1990)
Grão de café	44,00	5,40	0,70	-	49,90	Brum et al. (2008)
Bagaço de cana	43,42	5,71	1,23	-	49,64	Seye et al. (2003)
Madeira	48,06	6,30	0,70	-	45,21	Seye et al. (2003)
Palha de milho	45,80	4,50	0,75	-	48,90	Raveendran et al (1995)

Fonte: Adaptado de Ramos e Paula et al., (2011).

Conforme observado, a composição elementar entre as diferentes biomassas mostra valores similares. Em alguns casos, diferenças encontradas podem depender de fatores como: parte da planta analisada e método analítico aplicado. A análise elementar é normalmente determinada com base nas normas ASTM D-3176, ASTM E-777, ASTM E-775 e ASTM E-778, ou mediante uso de analisadores de leitura direta baseados nestes procedimentos.

2.2.3 Análise Imediata

A análise imediata fornece as frações em peso, teores de umidade, frações voláteis, teores de cinzas e de carbono fixo em amostras de biomassa. Para esta análise são utilizadas as normas ASTM D-3173 a ASTM D-3175 e/ou as normas ASTM D-1102, ASTM E-870 e ASTM E-872. A Tabela 2 ilustra valores de referência da análise imediata de várias biomassas reportadas por diversos autores (SÁNCHEZ, 2010).

Tabela 2 – Valores de referência para a análise imediata da biomassa

Amostra	Voláteis (%)	Carbono fixo (%)	Umidade (%)	Referência
Cascas de arroz	63,6	15,8	10,0	Souza et al.(2005) Diniz et al. (2004)
Bagaço de cana	64.30	11,90	6,4	Jenkins (1990) Seye et al.(2003)
Madeira de eucalipto	73.78	14,95	12,4	Brito (1993) Jenkins (1990)
Palha de milho	74.10	24,30	5,7	Reveendran et al. (2005) Quirino et al(2005)
Grão de soja	63.50	27,70	6,2	Silva et al.(2008)

Fonte: Adaptado de Ramos e Paula et al., (2011).

A primeira análise corresponde à determinação do teor de umidade, geralmente utilizando forno de secagem (ASTM D-3173). A fração de voláteis é determinada aquecendo-se a amostra a 950 °C na ausência de oxigênio, segundo a norma (ASTM D-3. 175). A quantidade de cinzas pode ser determinada mantendo-se a temperatura da amostra no valor de 750 °C na presença de atmosfera oxidante, segundo a norma (ASTM D-3. 174). Já o carbono fixo é determinado por diferença em peso.

O valor da volatilidade do combustível utilizado e seu teor de cinzas são propriedades importantes para a concepção e controle das plantas térmicas (FRIEDL et al., 2005).

2.2.4 Determinação do Poder Calorífico Superior

Para estimar o poder calorífico de amostras de biomassas, algumas correlações matemáticas em função da análise elementar e imediata têm sido desenvolvidas, porém a utilização destes modelos de correlação deve ser restringida a estimativas preliminares, evitando-se no possível a substituição das análises em equipamentos próprios para tal (SÁNCHEZ, 2010). A Tabela 3 mostra valores referência do poder calorífico superior (PCS) para várias biomassas. O PCS refere-se à energia liberada por massa do sólido durante a oxidação, com a presença de água líquida nos produtos da reação química.

Tabela 3 – Valores referência para a determinação do poder calorífico superior

Biomassa	Poder calorífico superior (MJkg)	Referência
Cascas de arroz	13,4	Behainne e Ángel (2007)
Grão de arroz	16,13	Souza et al.(2005) Diniz et al. (2004)
Bagaço de cana	17,33	Jenkins (1990) Seye et al. (2003)
Madeira de eucalipto	16,75 a 20,1	Brito (1993)
Palha de milho	16,56	Jenkins (1990) Reveendran et al. (2005)
Grão de soja	15,62	Silva et al.(2008)

Fonte: Adaptado de Ramos e Paula et al., (2011).

Na prática, o poder calorífico da biomassa pode ser determinado com a utilização de uma bomba calorimétrica (ASTM D-2015). Esta bomba permite medir o calor liberado pela combustão da biomassa na presença de oxigênio. Nesta técnica, todas as amostras devem passar por uma peneira padrão de malha 60 e serem queimadas em atmosfera com oxigênio puro com pressão específica de 3.000 kPa. O método determina o poder calorífico superior a volume constante, com o seu valor podendo ser convertido a poder calorífico inferior mediante a utilização de correlações (SÁNCHEZ et al., 2010).

2.2.5 Frações dos Componentes Químicos

Mediante a análise de componentes químicos, determina-se a composição de extrativos, teores de lignina, cinzas e holoceluloses de amostras de biomassa. Fatores como variedade da espécie e de solo, características físico-químicas, método de análise utilizado, entre outros,

podem influenciar nos resultados obtidos entre autores. A Tabela 4 apresenta valores de referência relacionados à análise química de algumas biomassas.

Tabela 4 – Valores de referência para a análise química da biomassa (%)

Amostra	Extrativos	Lignina	Cinzas	Holocelulose	Referência
Casca de arroz	-	29,40	8,50	-	Reyes et al. (1997)
Grão de café	7,00	20,00	1,37	76,00	Brum (2007); Pereira (2008)
Bagaço de cana	11,50	39,70	11,70	-	Pitarelo (2007) Marabezi et al.(2009)
Madeira de eucalipto	6,71	31,77	0,17	61,52	Trugilho et al (2003) Mori et al.(2002)
Palha de milho	-	8,79	1,52	57,49	Cruz et al.(2000) Salazar et al.(2005)

Fonte: Adaptado de Ramos e Paula et al., (2011).

A Tabela 5 apresenta valores referência considerando as frações de celulose e hemicelulose por separado, tendo junto o correspondente valor de poder calorífico superior em base seca.

Tabela 5 - Composição estrutural e poder calorífico superior da biomassa

Médias para composição estrutural e PCS (base seca)				
Amostra	Hemicelulose	Celulose	Lignina	Poder calorífico (MJ/kg)
Folhas de tabaco	41,54	43,45	15,01	17,7
Espiga de milho	32,32	52,49	15,19	17,48
Palha de milho	30,88	51,53	17,59	18,27
Palha de trigo	45,20	33,82	20,98	18,5
Resíduos lignocelulósicos	31,42	44,21	24,37	19,23
Madeira de faia	31,86	46,27	21,87	18,37
Madeira dura	32,26	45,85	21,89	18,97
Madeira de ailanthus	26,73	47,52	25,75	19,37
Talo de planta de tabaco	28,89	44,32	26,79	18,43
Madeira mole	24,82	42,68	32,50	19,55
Madeira de spruce	21,31	47,11	31,58	19,77
Cascas de avelã	30,29	26,70	43,01	20,05
Cascas de madeira	30,28	25,59	44,13	20,74
Cascas de oliveira	21,63	23,08	55,29	21,53

Fonte: Demirbas (2003).

2.3 COMPONENTES DA BIOMASSA

A lignina é o terceiro polímero natural presente na natureza depois das celulosas e hemicelulosas (BURANOV et al., 2008). Este composto é representado por um polímero tridimensional complexo (macromolécula) que ocorre predominantemente no xilema de

plantas mais tenras (ARGYROPOULOS et al., 1998; HATFILED et al., 2005). A Figura 4 ilustra uma seção do polímero de lignina.

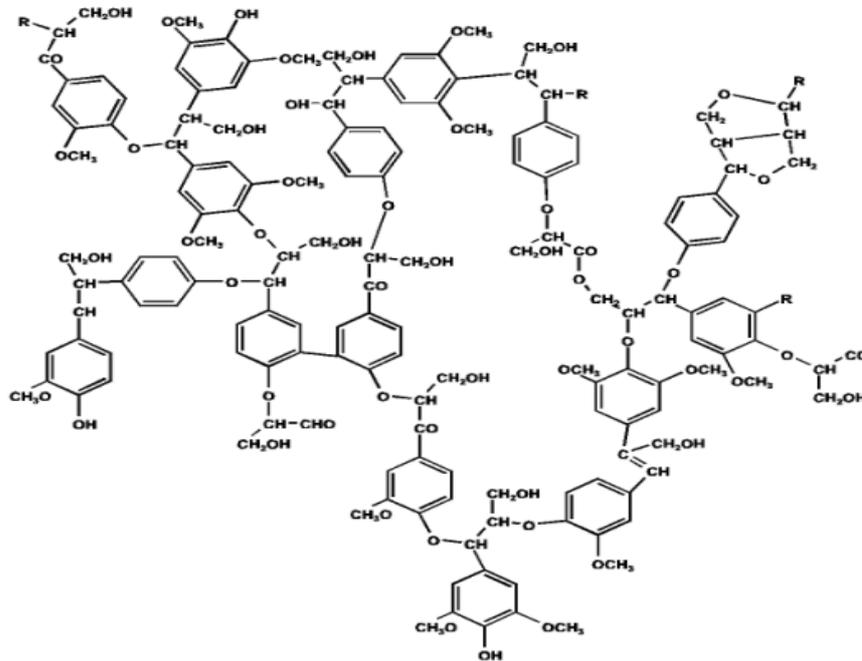


Figura 2 – Seção do polímero de lignina

Fonte: Buranov et al., (2008).

A lignina representa aproximadamente 1/3 da biomassa lenhosa terrestre, sendo um dos principais componentes da parede celular dos traqueóides, vasos e fibras (PYE, 2008). Existem três principais grupos de ligninas: (1) ligninas de coníferas (gimnospermas), (2) ligninas de folhosas (angiospermas) e (3) ligninas de gramíneas (não lenhosas ou de culturas herbáceas), (BURANOV et al., 2008). A Figura 5 ilustra os principais tipos de ligações entre unidades de fenil-propanóides presentes na molécula de lignina.

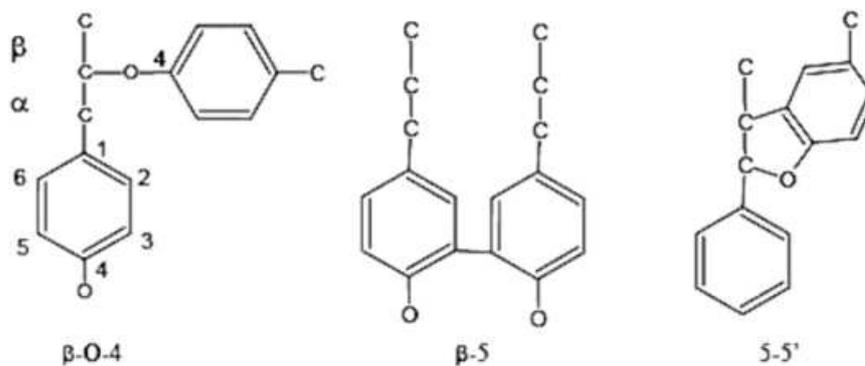


Figura 3 – Principais tipos de ligações entre unidades fenil-propanóides presentes na molécula de lignina

Fonte: Camargo (2003).

A lignificação dos vegetais começa nas regiões da lamela mediana e parede celular S1, e eventualmente se espalha por toda a parede secundária S2 sempre em direção à luz. A lignificação da lamela média e da parede primária normalmente se inicia após o início da formação da parede secundária, enquanto a lignificação da parede celular terciária geralmente começa quando a formação da parede secundária é completada, a julgar pela presença de uma camada S3 (DONALDSON, 2001). Assim, a lignificação é uma das etapas finais da diferenciação de células do xilema, na qual a lignina é depositada sobre carboidratos na matriz da parede celular por preenchimento intralamelar e, ao mesmo tempo, ocorrem formações de ligações químicas com os carboidratos não celulósicos (DONALDSON, 2001).

O processo de lignificação pode ser estudado e caracterizado mediante uma diversidade de técnicas, dentre elas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), micro-autorradiografia (MA), histoquímica, fluorescência de absorção (UV), microscopia de interferência (MI), microscopia de fluorescência (MF), microscopia eletrônica de transmissão (MET), entre outras (HATFIELD et al., 2005). Existem ainda outros métodos analíticos que podem ser empregados na caracterização de ligninas. Uma completa descrição de métodos para análise de ligninas é reportada por Lin e Dence (1992).

A Figura 6 apresenta as principais unidades aromáticas contidas no polímero de lignina.

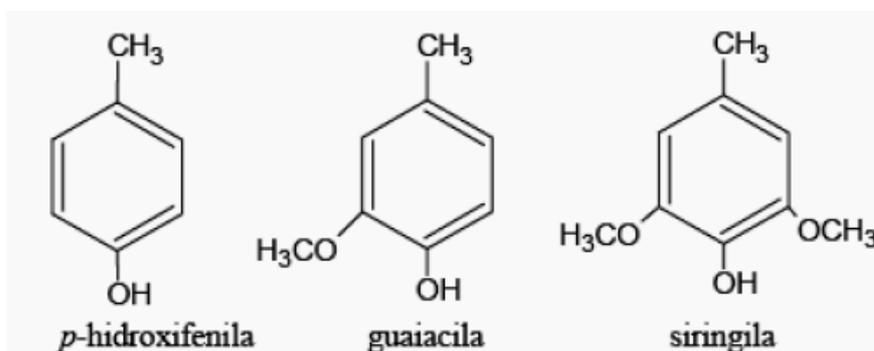


Figura 4 – Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina

Fonte: Camargo, (2003).

Como a distribuição de lignina (ou sua topo-química) pode influenciar em sua utilização comercial, tanto em ligninas provenientes de processos tecnológicos de polpa e papel, como também em ligninas provenientes da madeira maciça, este tem sido um tema de considerável interesse desde o início dos anos cinquenta do século passado (DONALDSON, 2001). Desde essa época tinha-se percebido que a lignina poderia desempenhar um importante

papel como matéria-prima no cenário futuro, tendo chances de influenciar também na produção de biocombustíveis e seus co-produtos (MOISER et al., 2005; SLUITER et al., 2007).

As holoceluloses constituem as frações de celulose e de hemiceluloses, as quais resultam como produto obtido após a remoção da lignina da biomassa. Na separação da holocelulose pelo método mais comum, a extração é realizada sob nitrogênio em 2 etapas com 5 e 24% de hidróxido de potássio, o que resulta em celulose contendo ainda considerável porcentagem de polioses e lignina residual. Com tratamentos repetidos podem ser reduzidos, simultaneamente, o grau de polimerização e a quantidade de celulose.

Os extrativos da planta constituem uma ampla gama de compostos químicos, embora representem apenas uma pequena parte em massa nos vegetais. A preparação de amostras para análises químicas, geralmente incluem a remoção de extrativos, se o procedimento da extração não interferir com as análises subseqüentes. Por exemplo, as cinzas são normalmente determinadas em amostras que não sofreram extração, porque componentes inorgânicos podem ser removidos durante uma etapa de extração com água.

É conveniente diferenciar os componentes da parede celular, que são polissacarídeos e lignina, dos componentes acidentais. Os componentes acidentais são substâncias consideradas como não integrantes da parte estrutural da parede celular ou lamela média. A maioria dos componentes acidentais são facilmente solúveis em solventes orgânicos neutros ou água.

Um procedimento padronizado que é utilizado freqüentemente para a preparação da madeira livre de extrativos, é uma extração com álcool-tolueno (1:2) por 4 horas, seguido por extração com álcool 95% por 4 horas em extrator (SOXLET), e uma extração final com água quente para remover os resíduos dos solventes.

Os extrativos devem ser previamente removidos para se evitar a formação da condensação de produtos com a lignina durante os procedimentos de isolamento, tendo-se também a necessidade de remover qualquer ácido ou solvente, tais como álcool, acetona, etc (KLOCK, et al., 2005).

2.4 EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA DA BIOMASSA

Os teores de ligninas em culturas herbáceas são geralmente analisados utilizando os procedimentos padrões desenvolvidos pelo Laboratório Nacional de Energias Renováveis (NREL). Nestes procedimentos, geralmente a biomassa é hidrolisada utilizando-se ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 72%) diluído a 4% e autoclavado durante o período de 1 h a 120 °C de temperatura. Em seguida, o precipitado de lignina (método Klason) é determinado por gravimetria (SLUITER et al., 2007; MANSOURI et al., 2007).

Os conteúdos de monômeros presentes no polímero de lignina e algumas de suas outras características estruturais podem ser analisados utilizando diferentes métodos de degradação físico-química, como oxidação utilizando nitrobenzeno, hidrólise ácida e básica e/ou derivação seguida por clivagem redutora (LIN et al., 1992; LU et al., 1998; MANSOURI et al., 2007; KANKANSON et al., 2007). Os grupos funcionais, que compõem a lignina e outras informações estruturais podem ser obtidos utilizando diferentes equipamentos de análise, tais como: cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC/MS), foto-espectrometria (FTIR), e ressonância magnética (RMN).

A oxidação utilizando nitrobenzeno é baseada na degradação do polímero da lignina com nitrobenzeno em meio alcalino utilizando solução hidróxido de sódio (2 Mols de NaOH,) a temperaturas de 170-180 °C durante o período de 2-3 h. Os produtos obtidos são geralmente analisados através de cromatografia líquida e gasosa como: HPLC, GC e GC-MS (BILLA et al., 1996; BILLA et al., 1998).

A hidrólise ácida causa a despolimerização solvolítica da lignina em dioxano-etano-diol com a utilização de boro-eterato-trifluorure. Isto fornece evidências inequívocas para a ocorrência de estruturas de aril-glicerol e aril-éteres (SLUITER et al., 2007; DENG et al., 2007). Normalmente estes métodos, e também hidrólise por ácido sulfúrico, nítrico, acético e ou clorídrico são bastante agressivos às partes metálicas e outros componentes das caldeiras, gaseificadores entre outros.

O método de derivatização seguida de clivagem redutora (DFRC) foi desenvolvido pelos laboratórios do Dairy Research Center (EUA), e baseia-se na solubilização de lignina utilizando brometo de acetila e clivagem redutora contendo zinco e piridina (DONALDSON, 2001; DENG et al., 2007). Os monômeros resultantes são analisados por métodos que podem empregar HPLC e GC-MS além de outros métodos.

Atualmente, vários outros processos estão em fase de desenvolvimento no que se refere ao fracionamento e caracterização de materiais lignocelulósicos, incluindo processos utilizando tecnologias de tratamento físico (moinho de esfera, termo-hidrólise) como químicos (ácidos, álcalis, solventes de ozônio), ou físico-químicos como, por exemplo: explosão a vapor, e explosão de fibra em amônia (YU et al., 2009; KUMAR et al., 2009). Tratamentos alcalinos são eficazes na deslignificação, deixando as fibras celulósicas e algumas hemiceluloses como resíduos sólidos (VARGA et al., 2003; ALIZADEH et al., 2005; LLOYD et al., 2005).

Geralmente, madeiras moles possuem maior dificuldade de desfibramento se comparadas às madeiras duras. Tratamentos de exposição ao vapor com pré-impregnação de SO₂ fornecem altas eficácias no fracionamento de ligninas alcalinas extraíveis em algumas espécies de madeira e a eficiência se torna maior se comparada com aqueles tratamentos que não apresentam as pré-impregnações (FURUSAWA et al., 2007).

A extração utilizando o método organosolv (solvente orgânico) é reconhecida como um método eficaz e alternativo para deslignificação. Utilizam solventes orgânicos baratos e facilmente disponíveis, como ácido fórmico, o qual tem mostrado grande potencial como um agente químico para o fracionamento da biomassa (DAPIA et al., 2002).

Durante polpações utilizando ácido fórmico, a lignina dissolve-se no licor negro, devido à clivagem das pontes de lignina (β -o-4) enquanto as hemiceluloses são degradadas em mono e oligossacarídeos, deixando a fase da sólida celulose no resíduo. Quando adicionada água ao licor negro, a lignina precipita-se e se separa do licor. Uma vantagem é que após o cozimento, o ácido fórmico pode ser facilmente recuperado por destilação para reutilização (LV et al., 1998; ZHANG et al., 2010).

Outros estudos sobre extração de lignina utilizando diferentes mecanismos e métodos de extração, bem como, considerando tamanhos de partícula tem sido publicados (VERVERIS et al., 2004; PASQUINI et al., 2005; HATFIELD e FUKUSHIMA, 2005; DIGABEL e AVÉROUS, 2006; GOMES et al., 2011; MATSUSHITA et al., 2013).

2.5 USOS E APLICAÇÕES DA LIGNINA

Com o objetivo de diminuir os impactos ambientais e diminuir o custo operacional, as indústrias de papel e celulose normalmente queimam a lignina dissolvida no licor negro para geração de energia (PEREIRA et al., 2007). No entanto, a lignina pode ainda ser isolada

e utilizada como matéria prima para uma série de produtos úteis, tais como vanilina, fenóis, benzeno, dispersantes, e agentes emulsificantes; além de antioxidantes, pesticidas, fertilizantes, carvão vegetal, polímeros, adesivos, aditivos para concreto, componentes permanentes para as resinas, entre outros (GARGULAK et al., 2000).

Convencionalmente, a lignina do processo Kraft tem sido recuperada do licor negro, em instalações laboratoriais ou industriais, por precipitação utilizando ácidos minerais, na maioria das vezes (ácido sulfúrico ou clorídrico), seguido de filtração e lavagens, sendo a última fase a mais crítica para a obtenção de uma lignina com alta pureza (YOSHIDA et al., 2001; SANTOS et al., 2001; ZHANG et al., 2007).

Caracterizações térmicas e químicas de ligninas extraídas de tratamentos alcalinos, como polpações (Kraft), revelaram que essas ligninas se apresentam como alternativa para a substituição de fenóis em resinas fenol-formaldeído em comparação com ligninas extraídas de processos que utilizam soda. Análises revelaram que ligninas Kraft apresentam 3 unidades de ligação livres e outros grupos de ligação, bem como alguns grupos fenólicos presentes na molécula de lignina, o que a ajuda a condensar melhor do que no caso de ligninas provenientes de tratamento a base de soda. Isto revela que a lignina proveniente de processos de polpação Kraft possui maior valor agregado, podendo ser recicladas e extraídas (IBRAHIM et al., 2011).

Existem evidências de correlação entre conteúdos de ligninas com conteúdos de outros elementos, como por exemplo, conteúdos de carbono fixo em combustíveis lignocelulósicos. Tem-se que para amostras de folhosas, resinosas, e vegetais não lenhosos, a diferença média entre diferentes determinações de poder calorífico estão diretamente ligadas ao conteúdo de lignina presente nas amostras (DEMIRBAS, 2003). Assim, os conteúdos de carbono fixo dos combustíveis da biomassa podem ser calculados usando o conteúdo obtido de lignina a partir de análise química simples. Portanto teores de celulose e lignina tornam-se importantes parâmetros para avaliar características de pirólise e gaseificação e dependem diretamente das características da biomassa.

Durante a pirólise da biomassa, teores de alcatrão e de gases voláteis aumentam de acordo com o conteúdo de celulose, porém o rendimento em carvão diminui. Têm-se então que, quanto maior o teor de celulose, mais rápida é a taxa de pirólise. Em contraste, a taxa de pirólise de biomassa com alto teor de lignina se torna mais lenta. Além disso, um aumento no teor de celulose aumenta a temperatura pico de gaseificação, como também a prolonga (LV et al., 2010; HASHIMOTO et al., 2011). Em investigações baseadas na qualidade e em

rendimentos de óleos de pirólise, foi identificado que teores de matéria mineral dominam e intervêm mais na pirólise em relação a teores de lignina (isto em termos de rendimentos de pirólise). No entanto, o maior peso molecular de compostos presentes no óleo de pirólise se devem aos compostos derivados da lignina, geralmente determinados através de HPLC e GC. Portanto, dependendo da biomassa utilizada, quantidades de lignina podem interferir na qualidade de óleo produzido (FAHMI et al., 2008). Pode-se ainda produzir hidrogênio através da gaseificação da lignina, utilizando-se de reator a baixas temperaturas (SHEN et al., 2010; FURUSAWA et al., 2007).

A hidrólise de materiais lignocelulósicos utilizando vapor em temperaturas entre 210 e 225 °C facilita a separação da lignina, evitando mudanças em suas características em processos de produção de combustíveis. Assim, essas ligninas emergem como matérias-primas para produção de biodiesel, como também diversos componentes químicos derivados (LI et al., 2009).

Outro fato interessante é o grande interesse no papel fisiológico de compostos bioativos presentes em plantas, o qual aumentou dramaticamente na última década. De interesse particular em relação à saúde humana, ligninas e lignanas estão amplamente distribuídas no reino vegetal. Estas ligninas têm se demonstrado como antioxidantes, atuando como varredores de radicais livres. Esta atividade permite o uso de ligninas para formulações e aplicações cosméticas (VINARDEL et al., 2008).

Estudos sobre irritação nos olhos e na pele demonstraram que as ligninas não são prejudiciais aos olhos e à pele. A capacidade antioxidante de algumas ligninas quando aplicada sobre os olhos e pele abrem novas perspectivas para seu uso em cosméticos e formulações tópicas (BHAT et al., 2009). A lignina também demonstra propriedades antimicrobianas, sendo observada a presença de leveduras quando ligninas foram removidas da palha do milho (DONG et al., 2011).

Tecnologias para o pré-tratamento da madeira foram desenvolvidas com sucesso, produzindo assim substratos com muito boa digestibilidade enzimática (PAN et al., 2006; PAN et al., 2008). Estes procedimentos também produzem grandes quantidades de lignina de alta qualidade, relativamente pura, principalmente inalterada e menos condensada do que outras ligninas utilizando outros pré-tratamentos (ZHANG et al., 2007). Estas ligninas tornam-se solúveis em diversos solventes orgânicos e podem encontrar aplicações nas mais diversificadas áreas como: adesivos (CETIN et al., 2002), fibras, filmes (PEREIRA et al., 2007) polímeros biodegradáveis, dentre outros (VASQUEZ et al., 1999).

2.6 ESTIMATIVA DA PRODUÇÃO BRASILEIRA PARA AS BIOMASSAS ANALISADAS

O Brasil é mundialmente reconhecido pela sua grande participação na exportação de grãos, madeira, e cana de açúcar. Portanto enormes quantidades de resíduos agrícolas / industriais que surgem da manipulação destes, os quais podem surgir como alternativa para a geração das energias renováveis. Tendo isto posto, é necessário conhecer a produção do país e contrastá-la com a produção das ligninas obtidas neste trabalho, a fim de estabelecer uma correlação entre a produção destes resíduos com a disponibilidade das ligninas para fins energéticos.

Atualmente, existem projeções de aumento na produção de diversas culturas/grãos no Brasil, o que indica um potencial para a utilização dos resíduos destes para aproveitamento energético. Por exemplo, a produção nacional de arroz está distribuída pelos seguintes estados: Rio Grande do Sul, 64,4% da produção nacional, Santa Catarina, 8,3%, Mato Grosso, 5,4% e Maranhão, 4,4% (MAPA, 2011).

As projeções de produção e consumo de arroz mostram uma situação apertada entre essas duas variáveis, havendo necessidade de importações de arroz nos próximos anos. A produção projetada para 2020/2021 é de 13,7 milhões de toneladas. Equivale a um crescimento anual da produção de 1,0% de 2010/2011 a 2020/2021. A Figura 7 apresenta uma projeção sobre a produção e consumo de arroz no Brasil.

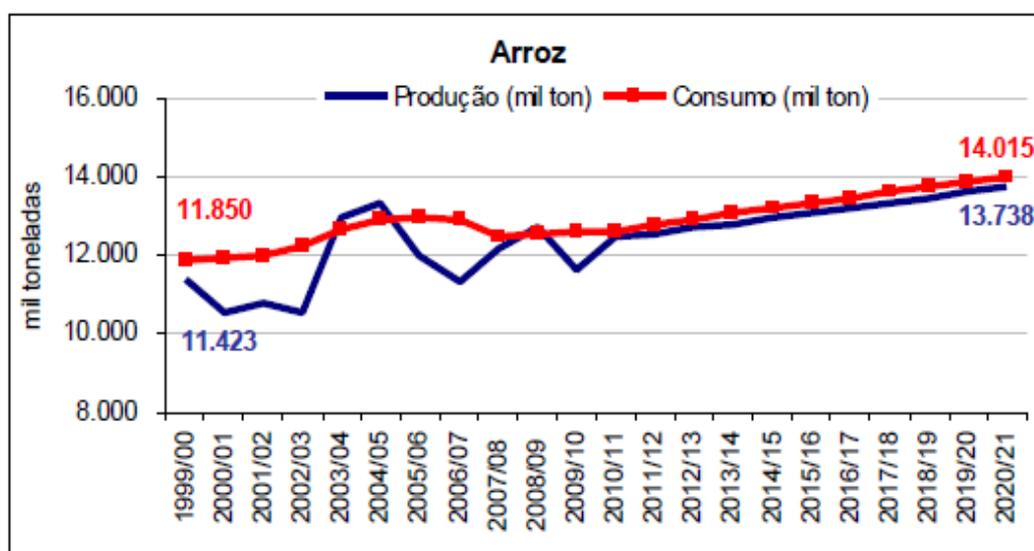


Figura 7 – Projeção para a produção e consumo de arroz no Brasil

Fonte: Elaboração da AGE/Mapa e SGE/Embrapa (2011).

Esse acréscimo de produção deverá ocorrer especialmente por meio do crescimento do arroz irrigado, já que o arroz de terras secas tem reduzido sua expansão no Brasil devido à menor incorporação de novas terras em áreas de fronteira agrícola (MAPA, 2011). A Figura 8 apresenta a produção nacional de arroz por estado.

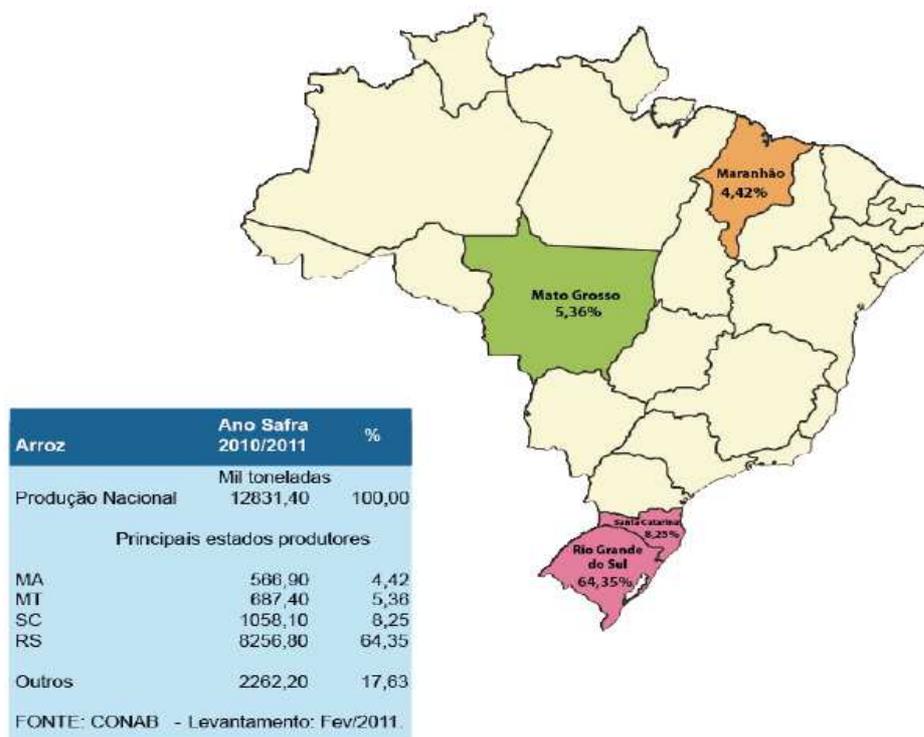


Figura 8 – Produção nacional de arroz

Fonte: CONAB (2011).

O consumo de arroz deverá acompanhar a produção. O consumo está estabilizado no intervalo de 12,5 a 13 milhões de toneladas por ano. Projeta-se uma taxa anual para os próximos anos de 1,0% atingindo o volume de 14,0 milhões de toneladas em 2020/2021 (MAPA, 2011).

As estimativas para a projeção de área plantada de arroz mostram que deverá ocorrer redução de área nos próximos anos. A área deve passar de 2,6 milhões de hectares em 2010/2011 para 1,6 milhões de hectares em 2020/2021, uma redução, portanto, de 1,0 milhões de hectares de arroz. Essa redução de área não deverá ocorrer no Rio Grande do Sul, principal produtor nacional desse produto. As previsões do ICONE (2011) não indicam queda de área, mas sim estabilidade.

A produção nacional do milho é relativamente dispersa no país. Os principais estados produtores, Paraná e Mato Grosso, concentram 35,9% da produção nacional. As projeções de produção de milho no Brasil indicam um aumento de 12,7 milhões de toneladas entre as

safras 2010/2011 e 2020/2021. Em 2020/2021 a produção deverá situar-se em 65,5 milhões de toneladas, e o consumo em 56,0 milhões (CONAB, 2011). Esses resultados indicam que o País deverá fazer ajustes no seu quadro de suprimentos, de modo a garantir o abastecimento do mercado interno e obter algum excedente para exportação, estimado em 14,3 milhões de toneladas em 2020/2021 (MAPA, 2011). Essa previsão de exportações de milho deverá ocorrer a partir de uma taxa anual de crescimento de 4,6%. Mas para que não haja problemas de abastecimento interno haverá necessidade de expandir a produção de tal modo que se aproxime do seu limite superior, que é maior do que os 65,5 milhões previstos (IBGE, 2012).

Em relação ao milho, a produção nacional está projetada para crescer 2,0% ao ano nos próximos anos, a área plantada deverá aumentar 0,3%. A produtividade do milho tem crescido nos últimos 35 anos a 3,2% ao ano (CONAB, 2011), e está previsto crescer 1,68% ao ano nos próximos 10 anos. A Figura 9 apresenta uma projeção sobre a produção e o consumo de nacional de milho.

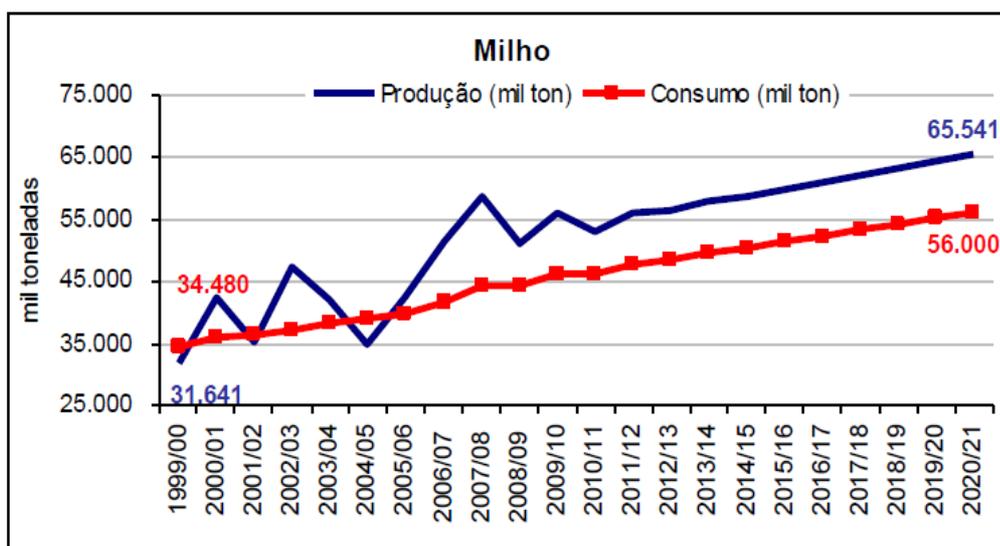


Figura 9 – Projeção para a produção e consumo de milho no Brasil

Fonte: Elaboração da AGE/Mapa e SGE/Embrapa (2011).

Porém essa taxa pode ser ainda maior, pois a produção projetada é conservadora, e o produto tem grande potencial de crescimento no país. Seu desempenho nos próximos anos está ligado ao setor de carnes e às exportações. A Figura 10 ilustra a produção nacional de milho por estado.



Figura 10 – Produção nacional de milho

Fonte: CONAB (2011).

As previsões indicam que nos próximos anos, cerca de 86,0% da produção de milho será destinada ao mercado interno, para o atendimento do consumo humano e fabricação de rações para animais, em especial suínos e aves.

Como se pode observar na Figura 11, a área plantada de milho deverá aumentar em cerca de 300 mil hectares durante os próximos anos.

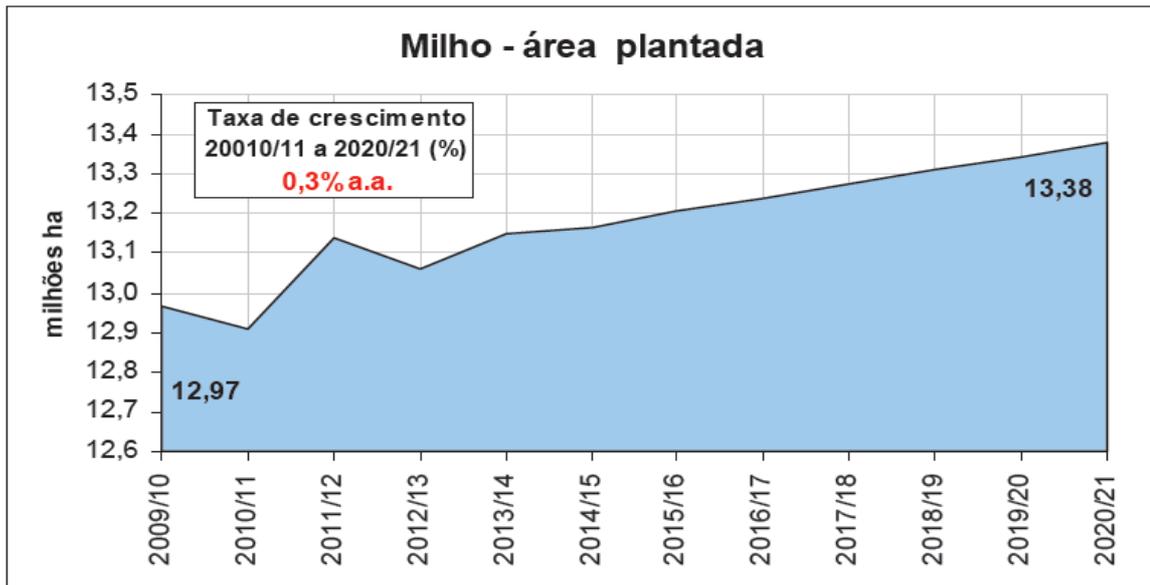


Figura 11 – Projeção sobre a área plantada com milho no Brasil

Fonte: AGE/Mapa e SGE/Embrapa (2011).

Atualmente a produção de trigo no país concentra-se na região Sul, nos estados de Paraná, 56,4% e Rio Grande do Sul, 33,6%. A participação de outros estados é ainda pequena. A produção projetada de trigo para 2020/2021 é de 6,2 milhões de toneladas, e um consumo de 11,7 milhões de toneladas no mesmo ano.

O consumo interno de trigo no País deverá crescer em média 1,2% ao ano, entre 2010/11 e 2020/2021. O abastecimento interno exigirá importações de 6,7 milhões de toneladas em 2020/2021 (MAPA, 2011).

Apesar da produção de trigo crescer nos próximos anos em ritmo superior ao consumo, mesmo assim, o Brasil deve manter-se como um dos maiores importadores mundiais de trigo. A Figura 12 apresenta a produção nacional de trigo.

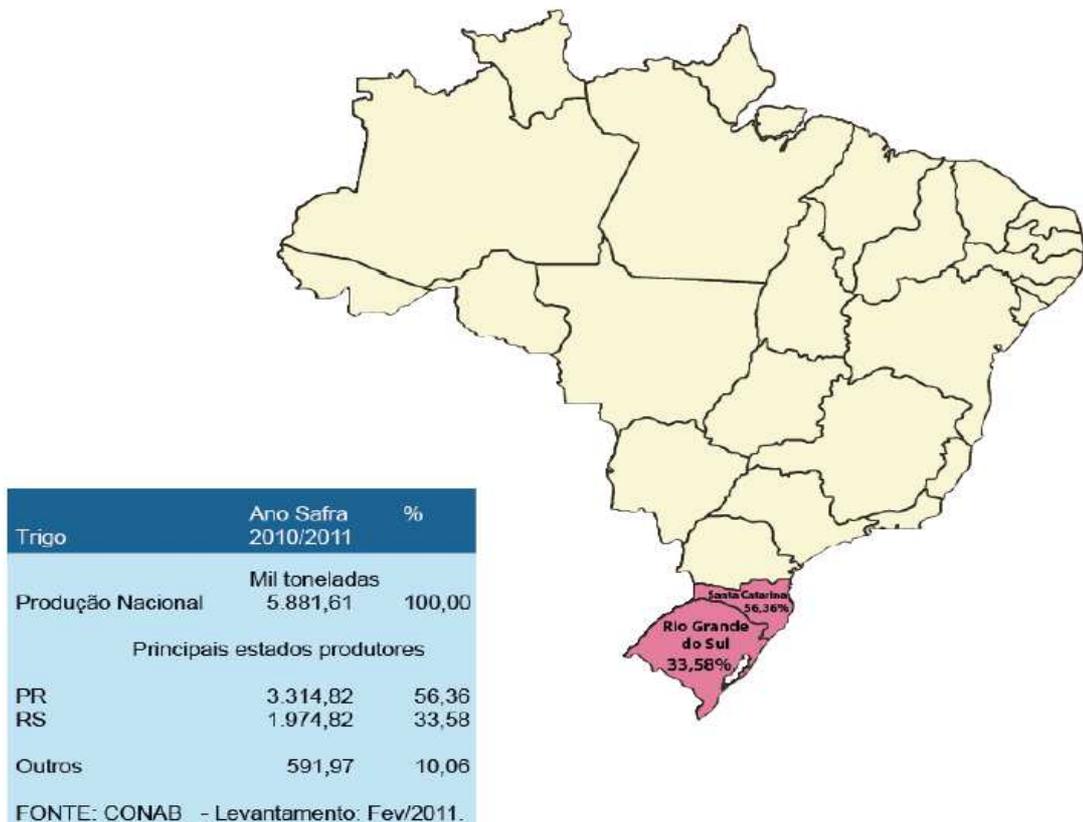


Figura 12 – Produção nacional de trigo
Fonte: CONAB (2011).

Existem estimativas de redução das importações de trigo nos próximos anos devido ao aumento esperado da produção interna. Segundo técnicos da CONAB, o Brasil tem potencial para expandir a produção de trigo, sendo ainda produzido com ótima qualidade. Mas, em geral, o trigo nacional é utilizado pela indústria para a produção de massas. Por ser de elevada importância no consumo, especialmente humano, representa um produto de elevada importância estratégica.

No que tange à cana de açúcar, a área estimada para a safra de cana 2015/16, no Brasil, deve ser de 12,2 milhões de hectares (Figura 13). O país produzirá cerca de 902,8 milhões de toneladas de cana de açúcar para indústria, o suficiente para gerar cerca de 36 bilhões de litros de álcool (MAPA, 2011).

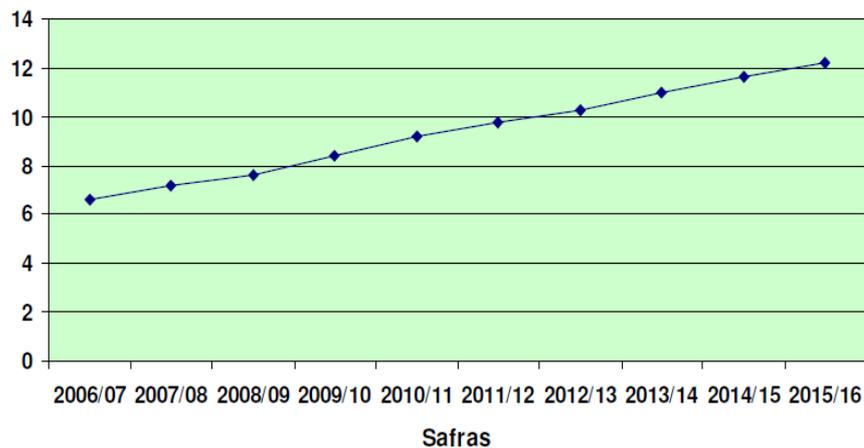


Figura 13 – Estimativa de crescimento da área plantada com cana de açúcar para indústria de produção de álcool durante período de 2006/07 a 2015/16 em milhões/ha.

Fonte: IEA (2006).

Portanto, a grande escalada de demanda por combustíveis renováveis nos mercados nacionais e internacionais abre espaço para uma expansão canavieira sem precedentes históricos no Brasil.

Dados da CONAB indicam ainda que a produção de cana de açúcar em 2011 atingiu 624.991,0 mil toneladas. A produtividade média brasileira foi estimada em 77.798 kg/ha. O rendimento foi 4,6% menor em comparação com a safra 2009/10. Do total da produção de cana-de-açúcar, 336.276,1 mil toneladas (53,8%), serão destinadas à produção de etanol, gerando um volume total de 27.669,55 milhões de litros (CONAB, 2011).

Quanto à produção de madeira, em 2011, a área ocupada por plantios florestais de Eucaliptos e Pinus no Brasil totalizou 6.515.844 ha, sendo 74,8% correspondente à área de plantios de Eucaliptos e 25,2% aos plantios de Pinus. Isso sem destacar as demais espécies de madeira utilizadas industrialmente e para construção civil (ABRAF, 2012).

A Figura 14 apresenta a área e distribuição de plantios florestais com Eucaliptos e Pinus nos Estados do Brasil em 2011.

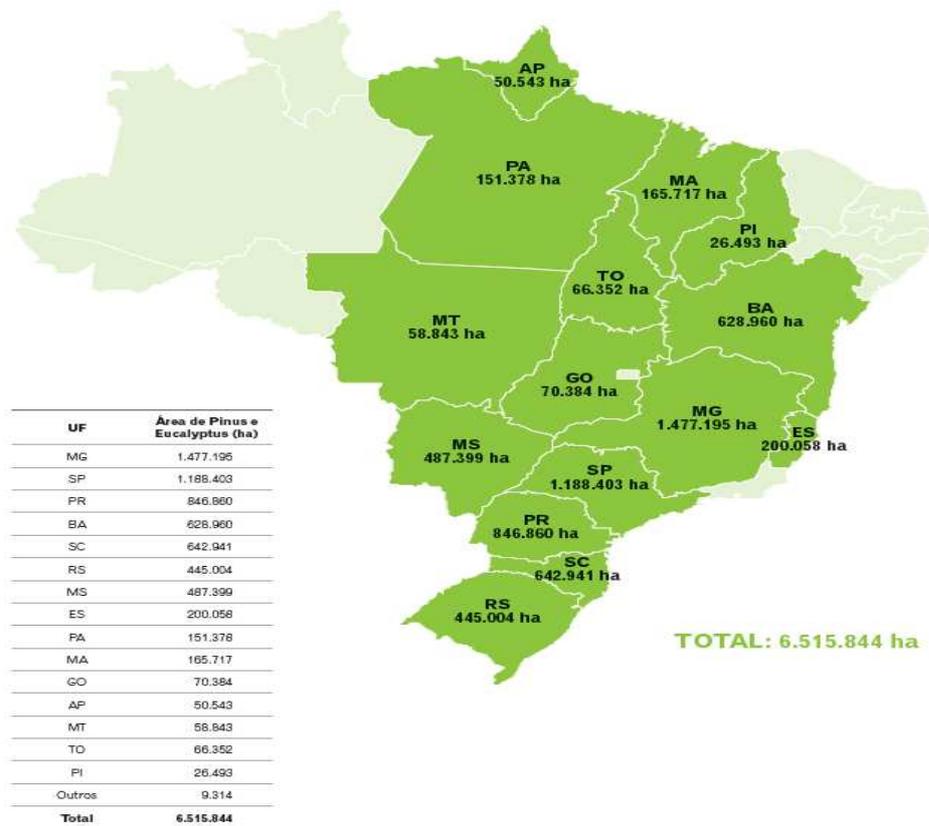


Figura 14 – Distribuição nacional dos plantios florestais com Eucaliptos e Pinus por estado em 2011

Fonte: ABRAF (2012).

A maior concentração de plantios florestais nas regiões Sul e Sudeste do país (73,8%), é justificada em função da localização das principais unidades industriais dos segmentos de papel e celulose, painéis de madeira industrializada, siderurgia a carvão vegetal e madeira mecanicamente processada (ABRAF, 2012).

Quanto à alteração da área plantada, os Estados que apresentaram os maiores índices de crescimento foram: Mato Grosso do Sul (24,3%) e Tocantins (37,11%). Os Estados de Minas Gerais, Bahia, Espírito Santo, Mato Grosso e Piauí apresentaram os maiores índices de redução nos plantios, respectivamente, -3,8%, -4,4%, -3,6%, -5,2% e -28,4% de área (ABRAF, 2012).

A Figura 15 apresenta a área e a distribuição de plantios florestais com outras espécies no Brasil em 2011:



Figura 15 – Área e distribuição nacional de plantios florestais com outras espécies por estado em 2011

Fonte: ABRAF (2012) e diversas fontes compiladas por Pöyry Silviconsult (2012).

Em 2011, a área ocupada por plantios florestais de espécies não convencionais, como Acácia, Araucária, Pópulus, Seringueira, Paricá, entre outras, foi de 421.588 ha, representando 6,0% da área total de plantios florestais no Brasil (IBGE 2012).

A Figura 16 ilustra o histórico de produção e consumo de madeira serrada no Brasil.

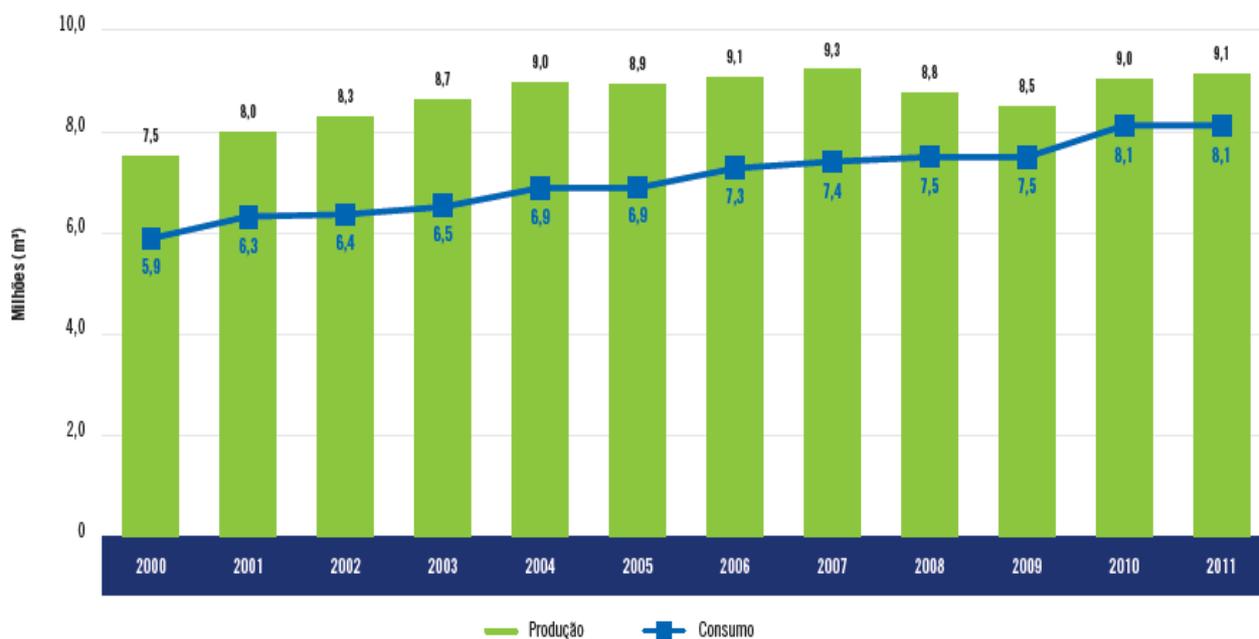


Figura 16 – Histórico da produção e consumo de madeira serrada no Brasil

Fonte: ABRAF (2012).

Durante o período (2000-2011), a produção de serrados evoluiu de 7,5 milhões de m³ anuais (2000) para 9,1 milhões de m³, em 2011, um crescimento médio de 1,8% ao ano. O consumo, de 5,9 milhões de m³ anuais, em 2000, pulou para 8,1 milhões de m³ anuais, em 2011, ou seja, um incremento de 2,9% ao ano. Em 2011, a produção e o consumo de madeira serrada permaneceram constantes em relação aos valores registrados em 2010, de 9,1 milhões de m³ produzidos e 8,1 milhões de m³ consumidos (ABRAF, 2012). Estimativas da ABRAF indicam que dentre 30 – 40 % de cada m³ de madeira serrada industrialmente são transformados em resíduos.

Em relação ao capim-elefante, atualmente não existem dados sobre sua completa distribuição geográfica, porém estima-se que esta cultura esteja espalhada por todo o território nacional, e sua produção em massa seca seja superior de 40 a 60 toneladas ao ano (EMBRAPA, 2011).

Conforme evidenciado, existe um esperado aumento de crescimento na produção de todas as culturas anteriormente citadas e, conseqüentemente, das biomassas estudadas neste trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve as características dos materiais utilizados, bem como os procedimentos e métodos empregados para o alcance dos objetivos propostos. O método de raciocínio utilizado foi o dedutivo, sendo uma pesquisa de natureza exploratória. O trabalho possui abordagem quantitativa, com seus procedimentos técnicos classificados como experimentais (LAKATOS et al., 2001; GIL, 2004, TURRIONI e MELLO 2012).

O capítulo foi dividido em três partes, descrevendo aspectos referentes à amostragem e caracterização da matéria prima, ao processamento dos resultados obtidos e à verificação do potencial das biomassas em relação ao rendimento de lignina e suas propriedades.

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Para a escolha das biomassas analisadas foram avaliados fatores como: abundância da cultura no Brasil, tempo de plantio, disponibilidade para coleta das amostras e características intracelulares. As principais características das biomassas analisadas neste trabalho estão expostas no Quadro 1.

Biomassa	Componente analisado	Idade estimada
<i>Saccharum officinarum</i>	Bagaço de cana-de-açúcar	1 ano de plantio
<i>Zea mays</i>	Palha de milho	6 meses de plantio
<i>Triticum aestivum</i>	Palha de trigo	6 meses de plantio
<i>Pennisetum purpureum</i>	Capim elefante	1 ano de plantio
<i>Cedrelinga catenaeformis</i>	Serragem de madeira	15-20 anos de plantio
<i>Oryza sativa</i>	Cascas de arroz	6 meses de plantio

Quadro 1 – Características das biomassas analisadas

Fonte: A autoria própria, (2012).

As amostras foram coletadas durante as safras de 2011 e 2012, sendo que as amostras de palha de milho, palha de trigo, casca de arroz, foram coletadas em diferentes usinas de beneficiamento de alimentos localizadas ao entorno da região dos Campos Gerais, entre as cidades de Castro e Ponta Grossa - Paraná. Amostras de serragem de madeira foram coletadas em fábricas de produção de móveis na cidade de São Bento do Sul – SC. Amostras de capim elefante, folhas de capim elefante e de bagaço de cana-de-açúcar foram coletadas em campo no município de Joinville - Santa Catarina. A Figura 17 mostra fotos das biomassas *in natura* utilizadas neste trabalho.



Figura 17– Biomassas utilizadas

Fonte: Autoria própria, (2012).

- a) Palha de milho, b) bagaço de cana-de-açúcar, c) palha de trigo, d) cascas de arroz, e) folhas de capim elefante, f) serragem de madeira.

A escolha da granulometria das amostras e as análises elementar, imediata, de poder calorífico, bem como a determinação dos teores extrativos, holocelulose e lignina foram realizados nos laboratórios da UDESC-CEPLAN-CCT.

Após a coleta as amostras foram levadas a laboratório aonde permaneceram por uma semana para homogeneização em ambiente de $20\text{ °C} \pm 3$ e umidade relativa do ar de $65 \pm 2\%$. Após isto, aproximadamente 100 g de cada biomassa foram trituradas, utilizando um moinho de facas (Marca Solab), a fim de possibilitar a coleta das amostras para as análises posteriores.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Esta sessão aborda os procedimentos adotados para as caracterizações físico-químicas da biomassa e descreve os métodos utilizados para a extração de lignina e a determinação do seu poder calorífico.

3.2.1 Granulometria

Após moagem, o tamanho das partículas de biomassa foi escolhido por procedimento de separação realizado com auxílio de peneiras padronizadas (normas NBR NM 248/2003, NBR-7401, e NBR-6922). As amostras para análise foram classificadas em dois grupos: sólidos retidos em peneira de 105 μm de abertura e passantes em peneira de 500 μm (Tyler mesh 150 e 32); e sólidos retidos em peneiras de 1000 μm de abertura e passantes em malha de 2000 μm (Tyler 16 e 9). A Figura 18 ilustra o aspecto das biomassas antes e após a moagem.

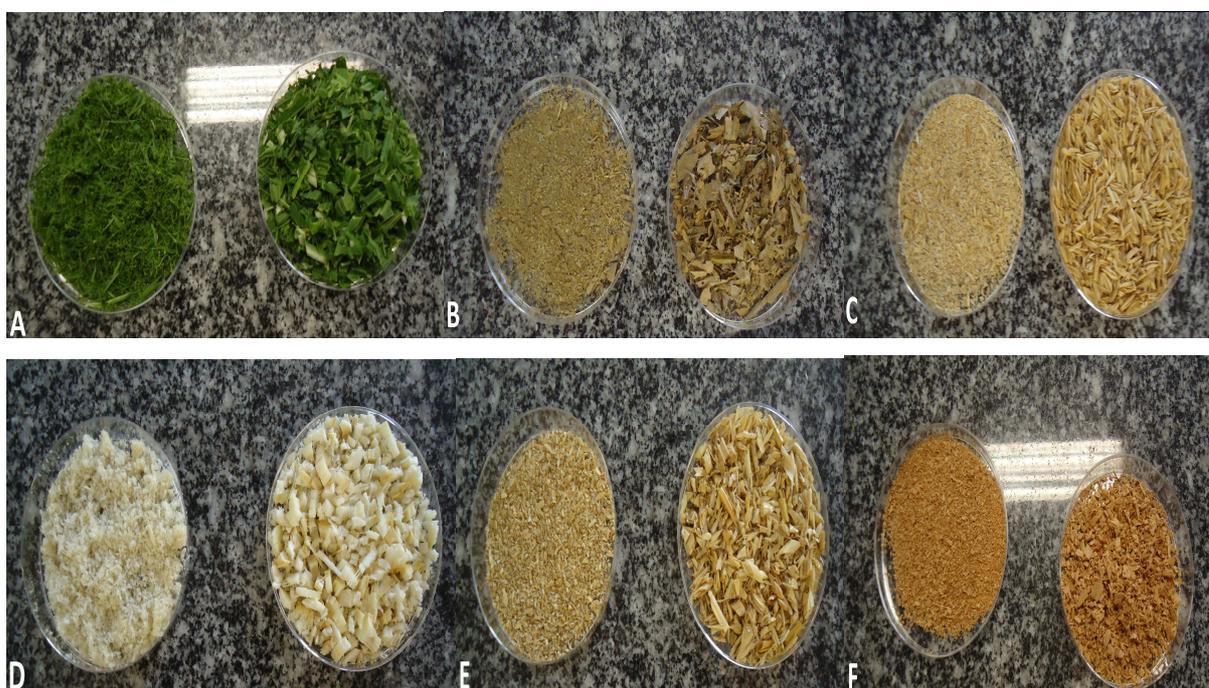


Figura 18 – Dimensões das partículas antes e após a moagem

Fonte: Autoria própria, (2012).

- a) Folhas de capim elefante, b) palha de milho, c) cascas de arroz, d) bagaço de cana-de-açúcar, e) palha de trigo, f) serragem de madeira.

3.2.2 Análise Elementar

Mediante a análise elementar foram obtidas as frações, em peso, de elementos químicos constituintes da biomassa. Aproximadamente 10 mg pertencente a cada grupo de faixa granulométrica foram coletadas para análise. Os teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio, oxigênio e enxofre foram determinados utilizando um equipamento analítico (C,H,N,S/O Truspec LECO), ilustrado na Figura 19.



Figura 15 – Equipamento utilizado na determinação da análise elementar

Fonte: A autoria própria, (2012).

3.2.3 Análise Imediata

A análise imediata forneceu as frações em peso, de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo das amostras de biomassa. Foram consultadas as normas ASTM para carvão e coque (D-3173 até D-3175) como também as normas (NBR-8112, ASTM D-1102 e ASTM E-870 a E-872).

Inicialmente, as amostras foram secas utilizando-se uma estufa com circulação de ar às temperaturas entre 104 e 110 °C, até que não ocorra mais variação de peso nas amostras, durante o período aproximado de 6 horas.

Para a definição do teor de voláteis foram consultadas as normas ASTM E-872 e ASTM D-3175, as quais foram adaptadas para análise em forno Mufla. As amostras foram submetidas a temperaturas de até 950 °C durante o período de 10 minutos, utilizando-se cadinho de porcelana com tampa.

O teor de cinzas foi determinado utilizando as normas ASTM E 830, ASTM D 3175 e ASTM D-3174, com as amostras permanecendo durante 4 horas em forno Mufla com temperaturas até 750 °C até serem completamente carbonizadas.

O conteúdo de carbono fixo foi determinado por diferença após os procedimentos anteriores.

3.2.4 Poder Calorífico Superior (PCS)

Para a medição do poder calorífico superior, amostras foram queimadas em atmosfera com oxigênio puro a uma pressão de 3.000 kPa. A determinação do poder calorífico superior das amostras foi realizada utilizando-se equipamento digital (Netzsch STA 449-F3). A Figura 20 mostra o equipamento empregado nas análises.



Figura 20 – Equipamento utilizado na determinação do PCS da biomassa

Fonte: Autoria própria, (2012).

O valor do poder calorífico inferior foi calculado a partir da Equação (1):

$$\text{Equação (1)} \quad \text{PCI} = \text{PCS} - 2440 (9 \text{ H} + \text{W})$$

Onde, PCI é o poder calorífico inferior (kJ/kg); PCS, o poder calorífico superior (kJ/kg); e W, o teor de umidade (kg/kg).

3.3 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DOS COMPONENTES DA BIOMASSA

Esta sessão descreve os procedimentos adotados e métodos utilizados na extração dos componentes da biomassa, incluindo a determinação do teor de extrativos em água quente, determinação do teor de extrativos em etanol/ciclohexano, a determinação do teor de holocelulose, determinação dos teores de lignina pelo método Klason e a determinação dos teores de lignina pelo método Willstatter.

Os teores de lignina insolúvel foram realizados utilizando o método de Klason (ácido sulfúrico diluído a 0,4%), como também através do método de Willstatter (ácido clorídrico a 0,4%). Os teores de lignina pelo método Klason insolúvel foram determinados de acordo com AVELINO, (2006) e ERNESTO, (2009). Já o método de lignina de Willstatter foi realizado de acordo com os procedimentos estabelecidos por ABREU et. al., (2006) e também pela norma (TAPPI T222 om-06).

O procedimento consiste da hidrólise dos carboidratos da biomassa e solubilização em ácido sulfúrico 0,4% e ácido clorídrico a 0,4%. A fração insolúvel é filtrada, seca e pesada. A lignina resultante é insolúvel em ácido pode ser coletada por filtração simples.

Os teores de holocelulose foram determinados de acordo com os procedimentos da (TAPPI Standard T 203 0m-93). A preparação das amostras para testes seguiu as normas (TAPPI T 264 om-97, e TAPPI T 257 om-02), como também seguiu os procedimentos técnicos adotados por AVELINO (2006).

Para a determinação dos extrativos, primeiramente, as amostras foram submetidas a uma extração aquosa preliminar, com o intuito de retirar o máximo de substâncias inorgânicas e orgânicas solúveis em água quente. Na seqüência, uma segunda extração foi realizada utilizando-se 1:2 etanol/ciclohexano. Estas extrações estão descritas nos tópicos a seguir.

3.3.1 Determinação do Teor de Extrativos em Água Quente

Para a análise do conteúdo de extrativos em água quente foram utilizados 25,0 g de cada biomassa (base peso seco) em 150 ml de água destilada, os quais foram colocados em um balão de fundo redondo e mantidos sob-refluxo durante o período de 2 horas em aquecimento em banho-maria a 100 °C com agitação constante. Após esta extração, o material foi filtrado em papel filtro e separado em cadinhos de porcelana para posterior análise.

Após a separação de cada extração, foi coletada uma alíquota de 120 mL para a determinação da massa de extrativos totais. Esta alíquota foi colocada em uma placa de Petri previamente tarada e em estufa à temperatura de $102 \pm 3^\circ\text{C}$, até adquirir peso constante. Da diferença entre a massa da placa de Petri antes e depois de ser levada à estufa e a alíquota, obteve-se a quantidade de extrativos em gramas contida em 25 mL de solução. Considerando-se a quantidade de partículas (base seca) e o volume inicial empregados na extração, calculou-se o teor de extrativos em porcentagem.

3.3.2 Determinação do Teor de Extrativos em Etanol/ciclohexano

Foram utilizados 10 g de biomassa em solução composta de 200 mL de etanol/ciclohexano a uma proporção 1:2. As partículas foram acondicionadas em um cartucho confeccionado com papel de filtro e em seguida depositadas dentro de um aparelho extrator do tipo Soxhlet (Quimilab), como mostra a Figura 21.

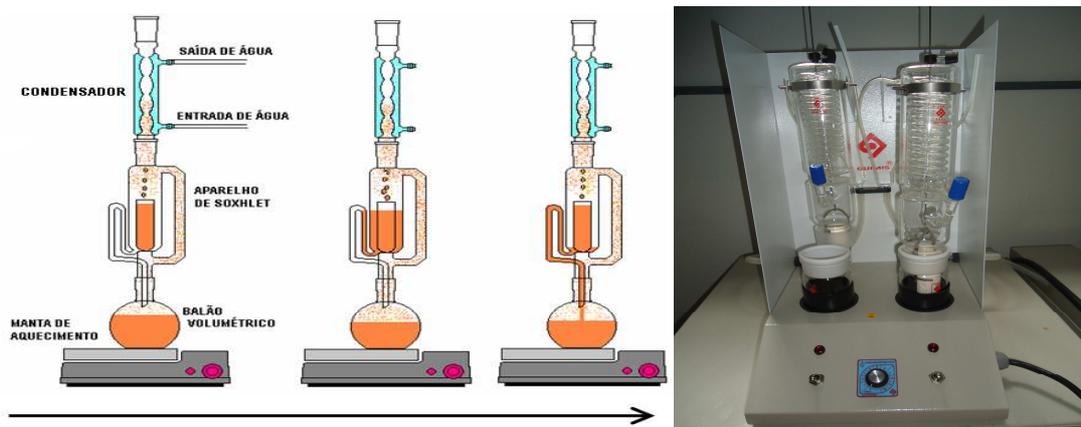


Figura 21 – Aparelho de extração Soxhlet utilizado na determinação dos teores de holocelulose

Fonte: Autoria própria, (2012).

As amostras foram secas em estufa à $105^\circ \pm 3^\circ\text{C}$ até adquirir peso constante. Da diferença entre a massa das amostras antes e após a extração, obteve-se a quantidade de extrativos em gramas e, considerando-se a quantidade de partículas empregada, calculou-se o teor de extrativos totais em porcentagem. O cálculo final de extrativos teve em consideração os extrativos solúveis em água quente + extrativos solúveis em etanol/ciclohexano x 100.

3.3.3 Determinação do Teor de Holocelulose

Em um balão com fundo redondo de 100 mL foram colocadas 2,5 g de material livre de extrativos, adicionando-se a seguir 25 mL de uma solução composta de ácido nítrico e etanol na proporção de 1:4. O material foi colocado sob-refluxo durante 3 vezes por 1 hora, sendo que a cada hora, o material foi filtrado, lavado com água destilada e uma nova solução de ácido nítrico e etanol foram adicionados.

O teor de holocelulose pode ser definido de acordo com a Equação (2).

$$\text{Equação (2)} \quad \text{Teor de holocelulose (\%)} = \frac{\text{Peso final da amostra (g)}}{\text{Peso inicial da amostra (g)}} \times 100$$

3.3.4 Determinação do Teor de Lignina pelo Método Klason

O teor de lignina de cada biomassa foi determinado pelo método denominado lignina KLASON (TAPPI, T-222). Inicialmente, tomou-se 25,0 g de material livre de extrativos (base seca) e macerou-se em 3,0 mL de ácido sulfúrico a 0,4% em 10 mL de água destilada.

As biomassas submetidas às extrações ácidas permaneceram em repouso durante um dia em meio ácido. A seguir, o material foi transferido para um balão de 250 mL, diluído em 84 ml de água destilada e fervido sob-refluxo durante 4 horas. Realizou-se a filtração do material com papel filtro, lavou-se o material residual (lignina KLASON) com 500 mL de água a 50 °C. Em seguida, o material foi lavado em água destilada quente e colocado para secar em estufa à até atingir peso constante utilizando-se de cadinho de porcelana previamente tarado. Após a formação do precipitado de lignina o sólido obtido foi filtrado utilizando papel de filtro (Whatman 41) e seco em estufa a $105^{\circ} \pm 3^{\circ}$ C durante 4 horas e separado obtendo-se assim cristais de lignina marrons escuros (Figura 22).

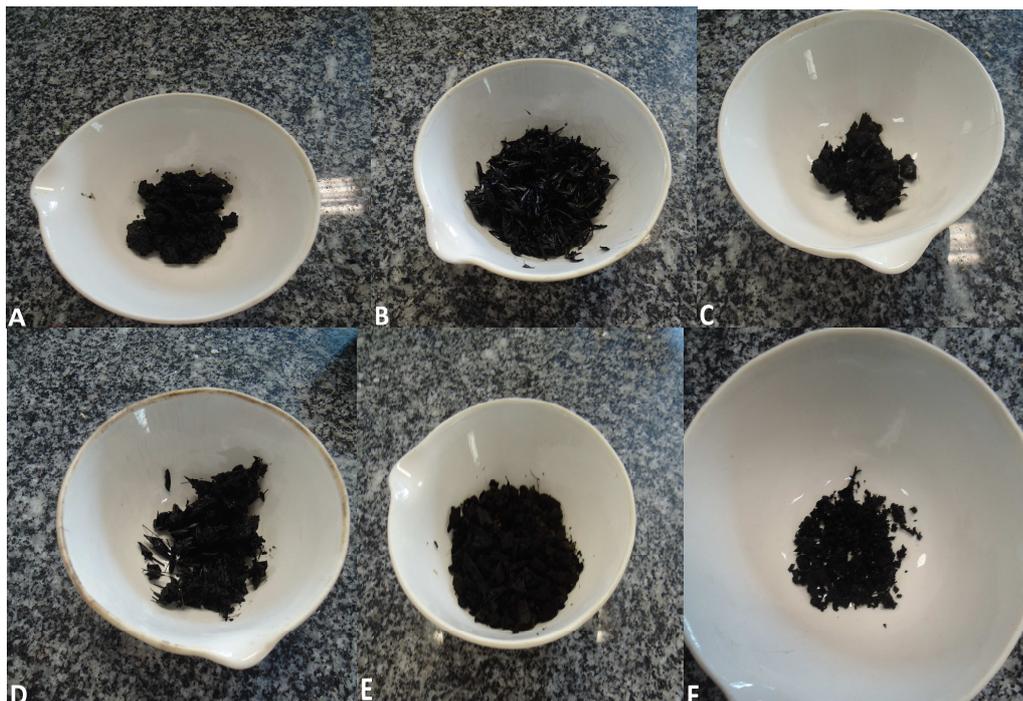


Figura 22 – Amostras de ligninas obtidas pelo método Klason

Fonte: Autoria própria, (2012).

- a) Folhas de capim elefante, b) cascas de arroz, c) palha de milho, d) palha de trigo, e) bagaço de cana-de-açúcar, f) serragem de madeira.

O teor de lignina foi determinado dividindo-se a massa de lignina obtida por 5 g e convertendo-se em porcentagem conforme Equação (3):

$$\text{Equação (3)} \quad \text{Lignina método Klason (\%)} = \frac{\text{Massa de lignina obtida (g)} \times 100}{\text{Massa inicial da amostra (g)}}$$

3.3.5 Determinação do Teor de Lignina pelo Método Willstatter

Este foi o outro método utilizado para determinação de lignina das biomassas escolhidas. Foram tratados 25,0 g de biomassas com 20 mL de ácido clorídrico (0,4%), sob temperaturas de -1 ± 3 °C adicionando gelo picado (aproximadamente 10,5g). A suspensão obtida foi mantida durante um dia em meio ácido.

Após esse processo foram adicionados 10,5 mL de água destilada na mistura final. O resíduo proveniente foi lavado com 100 mL de água destilada quente a 50 °C e seco, em cadinhos de porcelana em estufa a $105^\circ \pm 3^\circ$ C durante 4 horas, sendo separado, obtendo-se assim cristais de lignina marrons escuros (Figura 23).



Figura 23 – Amostras de ligninas pelo método Willstatter durante procedimentos de secagem e pesagem.

Fonte: A autoria própria, (2012).

O teor de lignina foi determinado dividindo-se a massa de lignina obtida por 5 g e convertendo-se em porcentagem conforme Equação (4):

$$\text{Equação (4) Lignina método Willstatter (\%)} = \frac{\text{Massa final da amostra (g)}}{\text{Massa inicial da amostra (g)}} \times 100$$

3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE ESTATÍSTICA

A programação dos testes experimentais seguiu a técnica de planejamento fatorial, útil para avaliar o efeito simultâneo de várias variáveis a partir de um reduzido número de experimentos. Além disso, esta técnica permite estabelecer e quantificar as correlações existentes entre os diferentes fatores (CUNICO et al., 2008).

Foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 , utilizando-se quatro amostras com duplicata, sendo \hat{y}_1 , \hat{y}_2 , \hat{y}_3 e \hat{y}_4 a resposta média respectiva aos ensaios originais 1, 2, 3 e 4, e suas repetições (BARROS NETO et al., 2003; RODRIGUES, 2005).

A Equação (5) determina o efeito principal (EP) do rendimento de lignina (R.L), em razão do método (M) e a faixa granulométrica (G) das partículas:

$$\text{Equação (5) } EP_{(\text{método})} = (\hat{y}_2 - \hat{y}_1) + (\hat{y}_4 - \hat{y}_3)$$

Nos planejamentos de dois níveis costuma-se identificar os níveis superior e inferior com os sinais (+) e (-). Utilizando esta notação, os ensaios 2 e 4 correspondem ao nível (+), enquanto os ensaios 1 e 3 correspondem ao nível (-). Mediante a Equação (6) foi calculada a

diferença entre as duas médias (DM) em relação aos métodos utilizados (Klason e Willstatter):

$$\text{Equação (6)} \quad \text{DM}_{(\text{método})} = (\hat{y}_2 + \hat{y}_4) / 2 - (\hat{y}_1 + \hat{y}_3) / 2$$

A diferença entre a resposta média (ΔM) no nível superior e a resposta média no nível inferior desse fator foi calculada através da Equação (7):

$$\text{Equação (7)} \quad \Delta M = (\hat{y}_+) - (\hat{y}_.)$$

Esta expressão vale para qualquer efeito principal num planejamento fatorial completo de dois níveis e pode ser considerada como uma definição alternativa do efeito principal (EP).

No caso da faixa granulométrica, na escolha de sinais, o nível superior corresponde aos ensaios 3 e 4 e o inferior aos ensaios 1 e 2. O efeito principal da granulometria será, portanto:

$$\text{Equação (8)} \quad \text{EP}_{(\text{granulometria})} = (\hat{y}_3 + \hat{y}_4) / 2 - (\hat{y}_1 + \hat{y}_2) / 2$$

A seguir foi calculado o efeito de interação (EI) entre os dois fatores (granulometria e método). Utilizando G x M para representar este efeito, conforme descrito na Equação (9):

$$\text{Equação (9)} \quad \text{GM} = \frac{(\hat{y}_4 - \hat{y}_3)}{2} - \frac{(\hat{y}_2 - \hat{y}_1)}{2} = \frac{(\hat{y}_1 + \hat{y}_4)}{2} - \frac{(\hat{y}_2 + \hat{y}_3)}{2}$$

Os ensaios foram realizados em duplicata, para que fosse possível estimar o erro experimental, e a partir disto, avaliar a significância estatística dos efeitos. Cada um dos ensaios foi realizado apenas duas vezes, e por isso fornece uma estimativa da variância com apenas um grau de liberdade. Para obter uma estimativa conjunta com quatro graus de liberdade, foi aplicada a Equação (10), a qual determina a média de todas as estimativas, pelos seus respectivos graus de liberdade:

$$\text{Equação (10)} \quad \delta^2 = (1 \times 8) + (1 \times 8) + (1 \times 2) + (1 \times 8) = 8 + 8 + 2 + 8$$

Considerando a raiz quadrada deste valor, obtém-se o erro padrão (δ). Quando o número de repetições é o mesmo em todos os ensaios, a estimativa da variância experimental é a média aritmética das variâncias observadas nos ensaios individuais. Portanto a estimativa conjunta da variância experimental (v) é dada pela Equação (11):

$$\text{Equação (11)} \quad \delta^2 = \frac{v_1 \delta_1^2 + v_2 \delta_2^2 + \dots + v_m \delta_m^2}{v_1 + v_2 + \dots + v_m}$$

Cada um dos efeitos calculados na Equação (5) e Equação (9) é uma combinação linear de quatro valores \hat{y}_i , com coeficientes α_i iguais a $+ 1/2$ ou $- 1/2$. Por causa da autenticidade das repetições e da ordem aleatória de realização dos ensaios, esses valores devem ser estatisticamente independentes. Admitindo que eles possuam a mesma variância populacional σ^2/y , aplicou-se a Equação (12), com $\alpha = 1/4$, para calcular a variância de um efeito $v_{\text{(efeito)}}$:

$$\text{Equação (12)} \quad v_{\text{(efeito)}} = (1/4 + 1/4 + 1/4 + 1/4) \sigma^2/y = \sigma^2/y$$

Lembrando que cada valor \hat{y} é a média de duas observações independentes, pode-se aplicar $\sigma^2/y = \sigma^2/2$, onde σ é a variância de uma observação individual. Então é possível calcular o erro padrão de um efeito por, $\delta_{\text{(efeito)}}^2 = \sigma^2/2$. Portanto:

$$\text{Equação (13)} \quad v_{\text{(efeito)}} = v(\hat{y}_+ - \hat{y}_-) = v(\hat{y}_+)v(\hat{y}_-) = \delta^2/4 + \delta^2/4 = \delta^2/2$$

Definido o erro padrão, são construídos intervalos de confiança para os valores dos efeitos. Para isso, aplica-se a distribuição de Student, conforme indicado na Equação (14):

$$\text{Equação (14)} \quad \hat{\eta} - t_v \times \delta_{\text{(efeito)}} < \eta < \hat{\eta} + t_v \times \delta_{\text{(efeito)}}$$

Nesta equação, η representa o verdadeiro valor de um efeito, isto é, o valor populacional. E $\hat{\eta}$ indica a estimativa deste valor obtida a partir dos ensaios realizados no experimento. O modelo estatístico utilizado seguiu a seqüência experimental apresentada na Tabela 6.

Tabela 6. Tratamentos do planejamento experimental

Planejamento fatorial 2 ²					
Nº amostra	Método		Granulometria		Rendimento em lignina
	Klason ^(a)	Willstatter ^(b)	1000-2000 (+), 105-500 (-)		
1	(a)	(b)	(+)	(+)	y1
2	(a)	(b)	(+)	(-)	y2
3	(b)	(a)	(-)	(+)	y3
4	(b)	(a)	(-)	(-)	y4
5*	(a)	(b)	(+)	(+)	y5
6*	(a)	(b)	(+)	(-)	y6
7*	(b)	(a)	(-)	(+)	y7
8*	(b)	(a)	(-)	(-)	y8

Fonte: Aatoria própria, (2012).

No planejamento fatorial 2², o modelo aplicado seguiu a Equação (15):

$$\text{Equação (15)} \quad y(x_1, x_2) = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_{12}x_1x_2 + \varepsilon(x_1x_2)$$

Onde $\varepsilon(x_1x_2)$ representa o erro aleatório associado a resposta $y(x_1, x_2)$; β_0 é o valor populacional da média de todas as respostas do planejamento, β_1 , β_2 e β_{12} são os valores populacionais dos efeitos principais e do efeito de interação, por unidade das variáveis x_1 e x_2 .

A partir do modelo estatístico é possível criar a superfície de resposta elencando as variáveis analisadas. Para realizar isto de forma eficiente, foi utilizado o software *Statistica* versão 10.0, licenciado pelo Departamento de Engenharia de Produção da UTFPR/Campus Ponta Grossa.

3.5 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL PARA GERAÇÃO DE ENERGIA TÉRMICA A PARTIR DE LIGNINA

Para calcular o potencial energético das ligninas analisadas, sendo relacionado o mesmo com a disponibilidade dos produtos agrícolas disponíveis no Brasil, foi utilizada a Equação (16):

$$\text{Equação (16)} \quad \varepsilon = (P) \times (C) \times (PCS) \times (L)$$

Onde ε representa a energia térmica disponível; P, a produção do cultivo agrícola; C, o coeficiente de rendimento de biomassa para o cultivo agrícola; e PCS, o poder calorífico

superior da lignina obtida para a respectiva biomassa; e L, a fração do rendimento de extração de lignina da biomassa.

Posteriormente às caracterizações, foi realizado um estudo quanto ao potencial disponível que o país possui para geração de energia térmica a partir da lignina extraída das biomassas estudadas. Para isso, foram levantados dados que quantificaram a disponibilidade destas biomassas correlacionando-as com os rendimentos de extração obtidos de lignina para cada amostra. Esta sessão apresenta e discute o potencial energético das ligninas obtidas em relação à produção brasileira das biomassas analisadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo aborda os resultados obtidos no que se refere às propriedades da biomassa *in natura*, como também aos rendimentos de extração da lignina e o potencial de geração de energia térmica a partir da mesma.

4.1 PROPRIEDADES DA BIOMASSA

4.1.1 Análise Granulométrica

Os resultados referentes à análise granulométrica das amostras moídas após descarte das partículas maiores que 4000 μm são apresentados na Tabela 7. O cálculo da fração mássica retida por peneira foi realizado de acordo com a Equação (17) (HOWARD, 1986):

$$\text{Equação (17)} \quad d_m = \left(\sum (x_i / d_i) \right)^{-1}$$

Onde: d_m é o diâmetro médio das partículas (μm); x_i , a fração em massa retida em malha com abertura d_i (-); e d_i , é o diâmetro médio correspondente (μm).

Tabela 7 – Fração em massa e diâmetro médio das partículas

Fração em massa das partículas (-)							
Faixa de abertura μm	d_i (μm)	Bagaço de cana x_i (-)	Palha de milho x_i (-)	Serragem de madeira x_i (-)	Cascas de arroz x_i (-)	Capim-elefante x_i (-)	Palha de trigo x_i (-)
4000>0	4000	0	0	0	0	0	0
2000 – 4000	3000	0,503	0,411	0,402	0,441	0,433	0,453
1000 - 2000	1500	0,312	0,397	0,395	0,279	0,381	0,396
500 - 1000	750	0,125	0,162	0,119	0,178	0,131	0,112
105 - 500	302,5	0,060	0,030	0,084	0,102	0,055	0,039
105-0	57,5	0	0	0	0	0	0
* $\sum x_i/d_i$	-	7,39	6,17	8,32	9,07	7,53	6,92
d_m (μm)	-	1.350	1.621	1.202	1.103	1.328	1.445

*Resultados expressos em $10^{-4} \mu\text{m}$.

Autoria própria, (2012).

Como já descrito, para as análises posteriores de extração de lignina, apenas as partículas retidas nas peneiras de 105 μm e 500 μm , bem como, nas peneiras 1000 μm e 2000 μm foram de interesse. Os rendimentos mássicos nestas faixas foram, em média, de 6% e

36%, respectivamente. A Tabela 7 indicou também que a faixa de abertura de malha entre 2000 μm e 4000 μm reteve a maior porcentagem de biomassa, apresentando um valor médio de 44%. A Figura 24 expõe a distribuição granulométrica das amostras preparadas após a moagem.

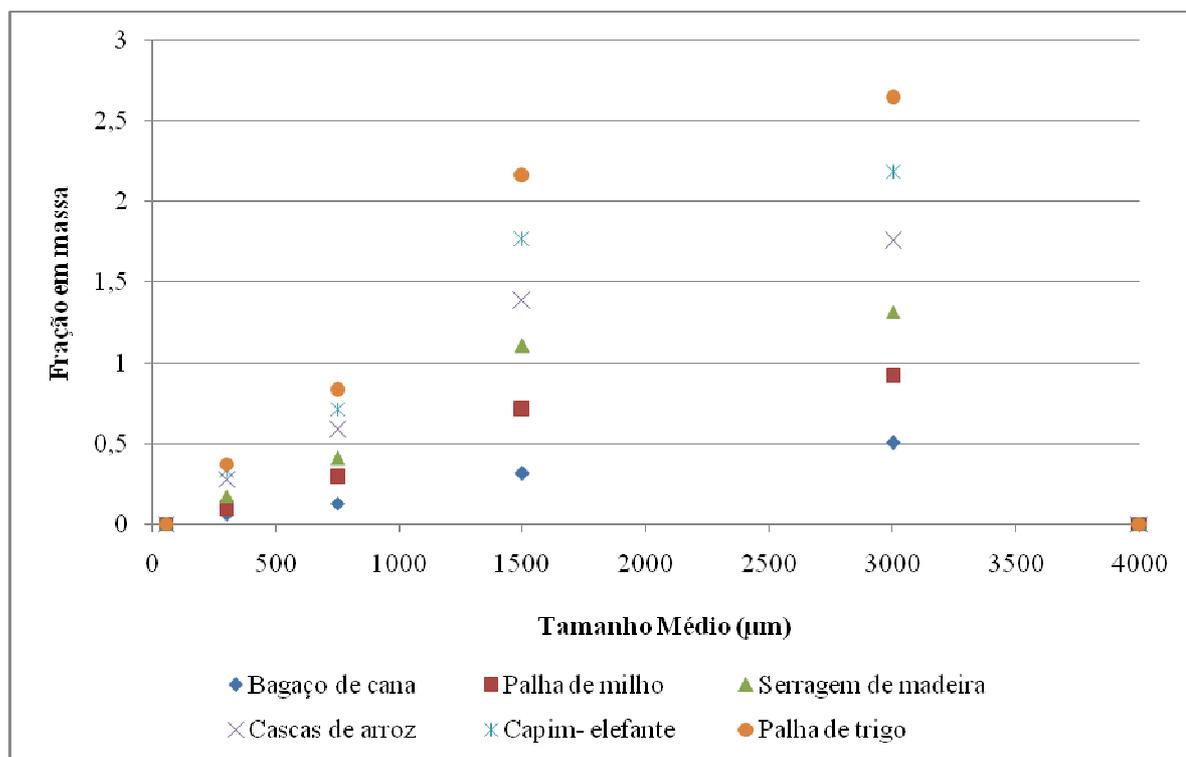


Figura 24 – Análise granulométrica da biomassa

Fonte: Autoria própria, (2012).

4.1.2 Análise Elementar e Imediata

A Tabela 8 e a Figura 25 mostram os resultados obtidos da análise elementar.

Tabela 8 – Resultados referentes à análise elementar da biomassa

Análise elementar (%)						
Teste	Bagaço de cana	Palha de milho	Serragem de madeira	Casca de Arroz	Capim elefante	Palha de trigo
C	46,8	45,4	48,1	40,1	46,7	47,5
H	5,9	6,7	6,5	4,7	5,7	5,4
O	45,7	45,1	44,2	38,3	46,5	35,1
N	0,5	0,9	0,8	0,4	0,2	0,6
S	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1

Fonte: Autoria própria, (2012).

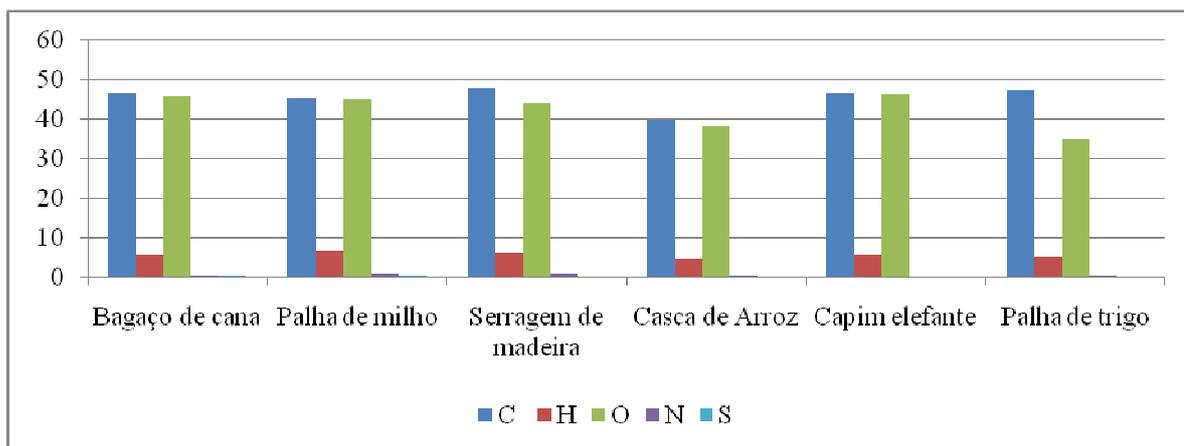


Figura 25 – Análise elementar da biomassa

Fonte: Autoria própria, (2012).

Os resultados das análises elementares para madeira estão de acordo com aqueles obtidos por Brito et al., (1978), Brito (1993), Diniz et al., (2004), Quirino (2003), Cruz et al., (2000), Avelino (2006), Hage et al., (2009), Mori et al., (2002), Munalula e Meinchen (2009), e Shen (2009). No caso de folhas de capim elefante, os resultados são similares aos obtidos por Souza et al., (2005) e Jenkins (1990). Para a palha de milho, de acordo com Raveendran et al., (1995), Jenkins (1990), Bianchi (1995), Salazar et al., (2005), Ohren et al., (2005), Kim e Lee (2006). No caso do bagaço de cana de açúcar, os resultados foram parecidos aos reportados por Jenkins (1990), Ernesto (2009), Marabezi (2009), Pitarelo (2007), Silva et al., (2008) e Seye et al., (2003). Já para a casca de arroz, concordâncias foram encontradas em relação aos trabalhos apresentados por Reyes et al., (1997), Silva et al. (2008), Behainne e Angel (2007), Deng et al., (2007), Sangnark e Noohorm (2004), e Jin (2006).

Na Tabela 9 e na Figura 26 apresentam-se os resultados da análise imediata.

Tabela 9 – Resultados referentes à análise imediata da biomassa

	Análise imediata (%)					
	Bagaço de cana	Palha de milho	Serragem de madeira	Casca de Arroz	Capim-elefante	Palha de trigo
Umidade*^{bu}	12,90	12,60	13,50	10,90	11,10	11,90
Voláteis	82,33	81,70	85,60	81,60	80,20	83,90
Cinzas	0,80	1,58	0,18	10,30	0,70	9,30
Carbono Fixo	16,87	16,72	14,22	8,10	19,10	6,80

*base úmida, amostras foram estabilizadas em laboratório.

Autoria própria, (2012).

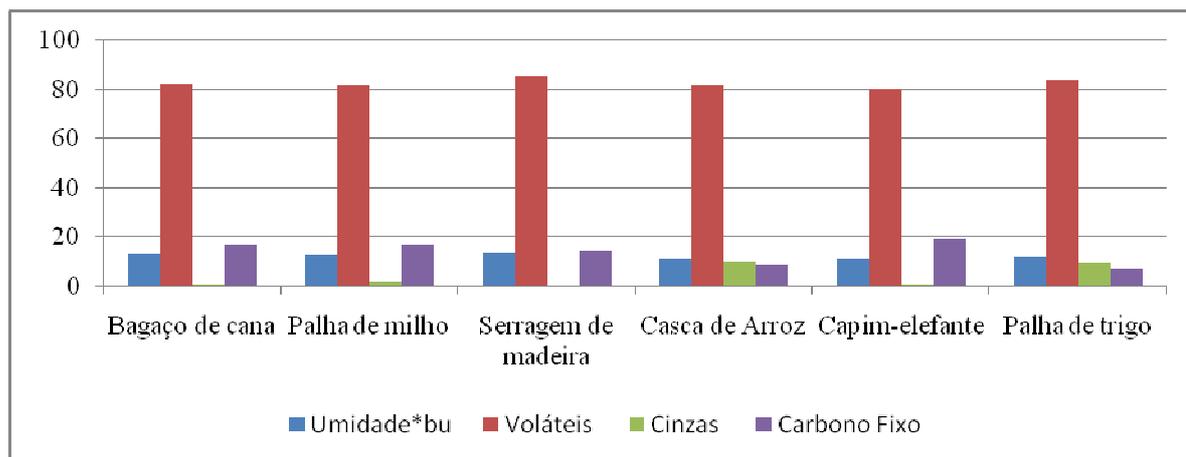


Figura 26 – Análise imediata em biomassas in natura

Fonte: Autoria própria, (2012).

Os resultados para a análise imediata obtidos neste trabalho mostraram concordância com as informações apresentadas por Kim e Lee, (2006), Ohren et al., (2007), Thammasouk et al., (1997), Liu et al., (2003), Sun et al., (2007), Hongzhang et al., (2007), Xu et al., (2006), Saha et al., (2005), Deng et al., (2007), Jin et al., (2006), Sangnark et al., (2004) e Buranov et al., (2008).

4.1.3 Poder Calorífico Superior (PCS)

A Tabela 10 mostra os resultados obtidos através do poder calorífico superior para as diferentes biomassas estudadas.

Tabela 10 – Poder calorífico superior das biomassas

Biomassa	Bagaço de cana	Palha de milho	Serragem de madeira	Cascas de arroz	Capim-elefante	Palha de trigo
PCS (MJ/kg)	18,06	17,63	19,77	15,83	17,5	17,98

Autoria própria, (2012).

Estes resultados foram similares aos apresentados por Quirino (2003), e Ramos e Paula et al., (2011).

4.2 RENDIMENTO DE EXTRAÇÃO DA LIGNINA E CARACTERIZAÇÃO

Esta sessão apresenta resultados referentes às características dos produtos obtidos após tratamentos das biomassas. Assim, são apresentados os rendimentos em ligninas, análise elementar e imediata da lignina, poder calorífico da lignina, e rendimentos de outros co-produtos obtidos.

4.2.1 Rendimento de Extração

A Tabela 11 resume os resultados referentes às quantidades de lignina obtidas das amostras de biomassa utilizando os métodos Klason e Willstatter. As médias de rendimento de extração foram consideradas tendo em conta os valores dos testes originais e os duplicados.

Tabela 1 – Rendimento em ligninas obtidas através dos métodos (%)

Teste	Tamanho	Método	Bagaço de cana	Palha de milho	Serragem de madeira	Cascas de arroz	Capim-elefante	Palha de trigo
1	(+)	(+)	25,05	20,8	26,75	24,25	23,9	20,1
2	(-)	(+)	24,8	21	28,25	25,1	24,65	21,15
3	(+)	(-)	22,9	19,7	25,5	22,9	22,2	19,7
4	(-)	(-)	22,4	20,15	25,65	23,15	22,15	19,9
5*	(+)	(+)	24,75	20,5	27,2	23,15	23,85	20,3
6*	(-)	(+)	24,7	21,05	27,7	23,8	25,65	20,35
7*	(+)	(-)	22,75	19,5	25,95	23,1	22,35	19,55
8*	(-)	(-)	22,4	20	26,3	23,3	21,85	19,75

Tamanho: partículas entre 1000-2000µm (+), partículas entre 105-500 µm (-); Método: Klason (+)

Willstatter (-) (pH 2= Klason e PH 3 = Willstatter). *duplicata.

Autoria própria, (2012).

Os resultados obtidos mostram que a serragem de madeira foi a biomassa com maior rendimento em extração de lignina, seguida pela casca de arroz e o bagaço de cana. Este resultado foi esperado, uma vez que a madeira corresponde a um tipo de “biomassa dura”. Madeiras duras apresentam maior teor de lignina, sendo responsável pela rigidez da planta

As Figuras 27 a 32 (gráficos de Pareto) apresentam a hierarquia dos efeitos das variáveis analisadas, neste caso, faixa granulométrica e método de extração de lignina, sobre a variável resposta rendimento de lignina.

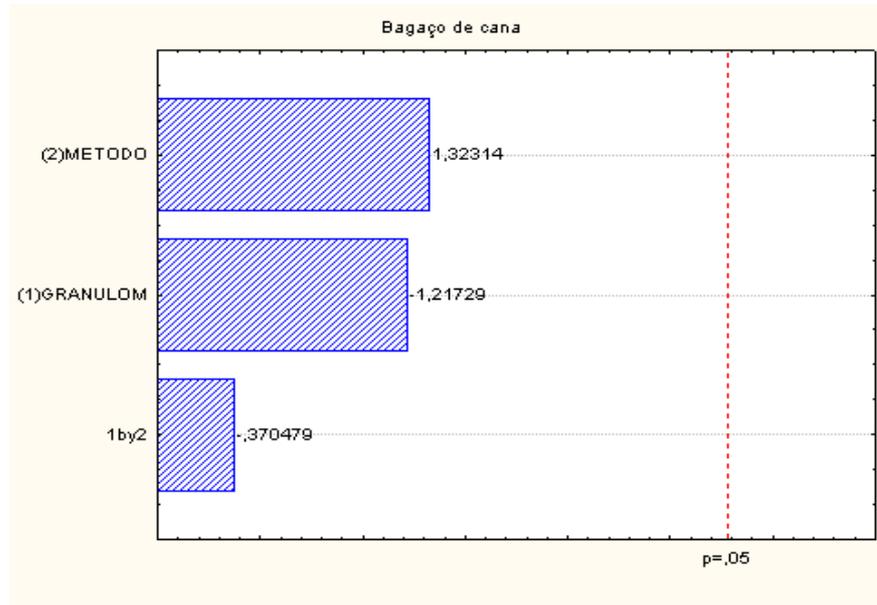


Figura 27 – Gráfico de Pareto referente às amostras de bagaço de cana
Fonte: Autoria própria, (2012).

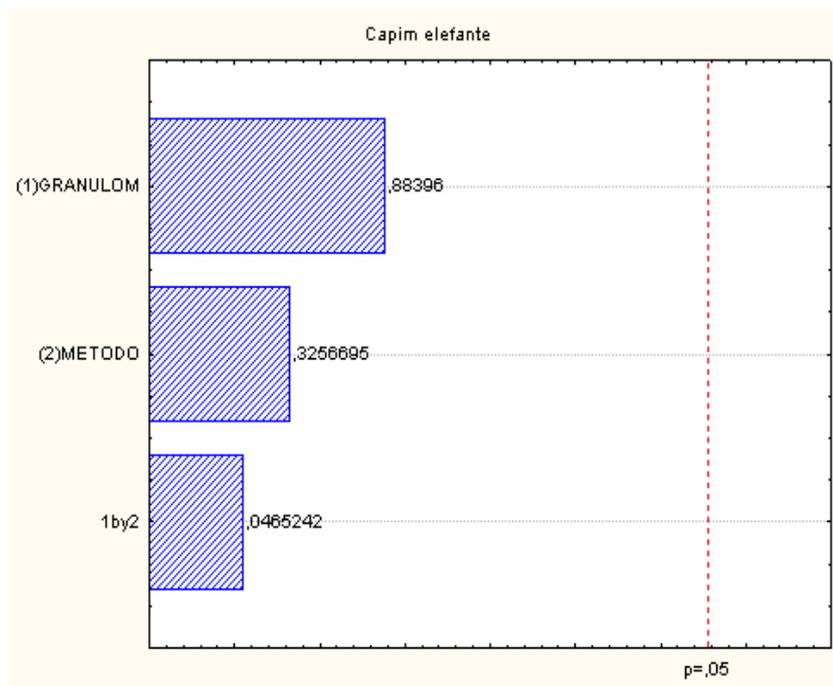


Figura 28 – Gráfico de Pareto referente às amostras de capim elefante
Fonte: Autoria própria, (2012).

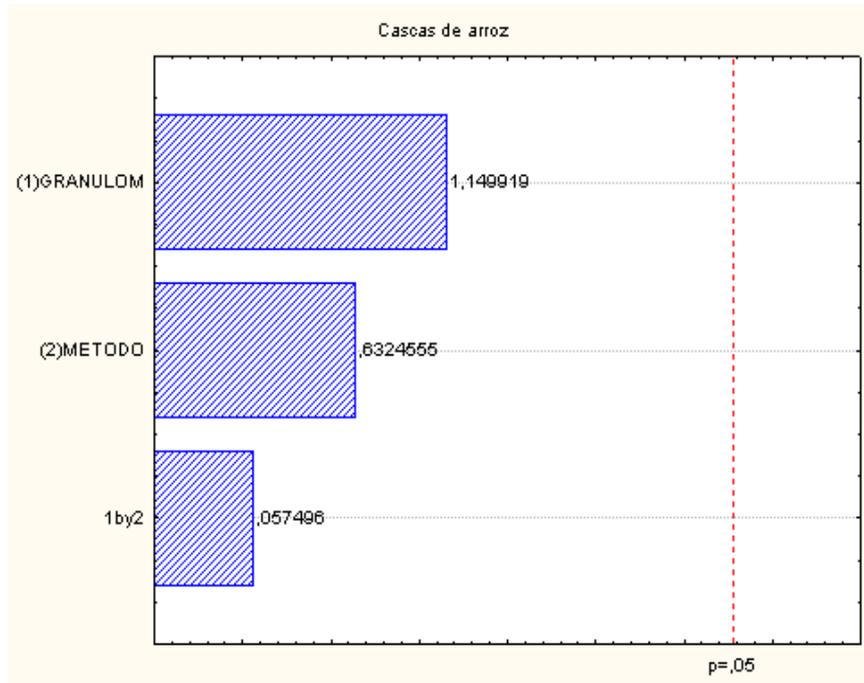


Figura 29 – Gráfico de Pareto referente às amostras de cascas de arroz
Fonte: Autoria própria, (2012).

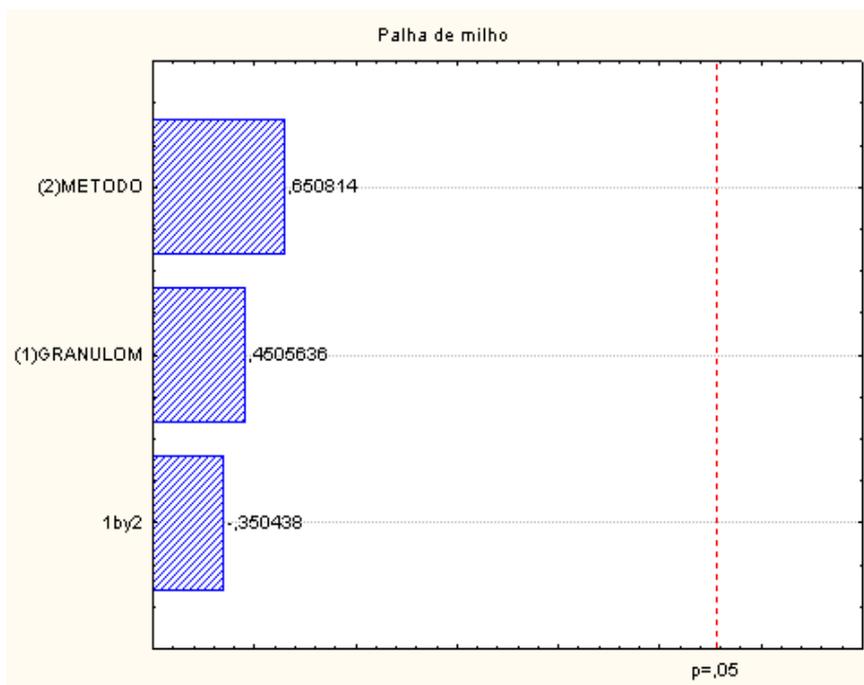


Figura 30 – Gráfico de Pareto referente às amostras de palha de milho
Fonte: Autoria própria, (2012).

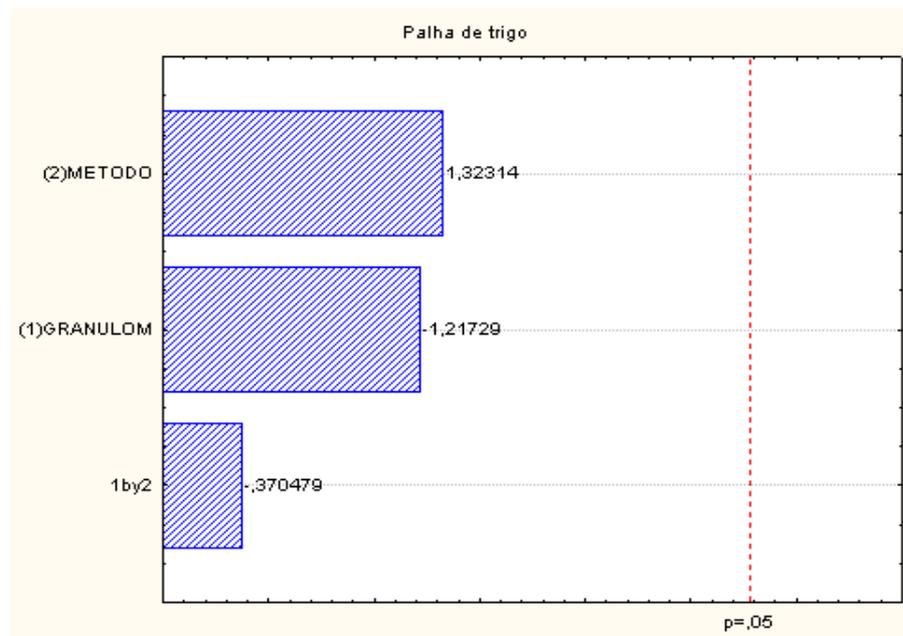


Figura 31 – Gráfico de Pareto referente às amostras de palha de trigo
Fonte: A autoria própria, (2012).

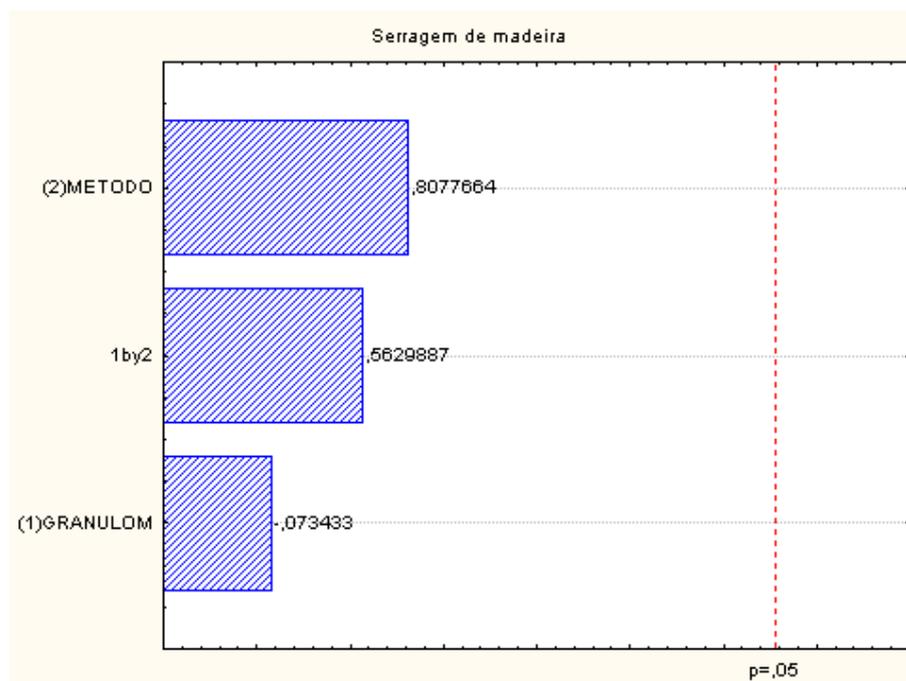


Figura 32 – Gráfico de Pareto referente às amostras de serragem de madeira
Fonte: A autoria própria, (2012).

Os resultados das Figuras 27 a 32 indicam que o método de extração de lignina e a faixa granulométrica testados promovem mudanças diferentes na extração de lignina para cada biomassa analisada. No entanto, em nenhum dos casos observados, os efeitos foram

significantes ao nível de 95% de confiança ($p < 0,05$). Isto quer dizer que, na prática, ambas as variáveis não tiveram influencia relevante nos rendimentos da extração de lignina nos níveis testados.

As Figuras 33 a 38 ilustram as superfícies de respostas normalizadas do modelo estatístico obtidas para cada biomassa, quando analisadas as variáveis “faixa granulométrica” e “método de extração” em relação ao rendimento de lignina.

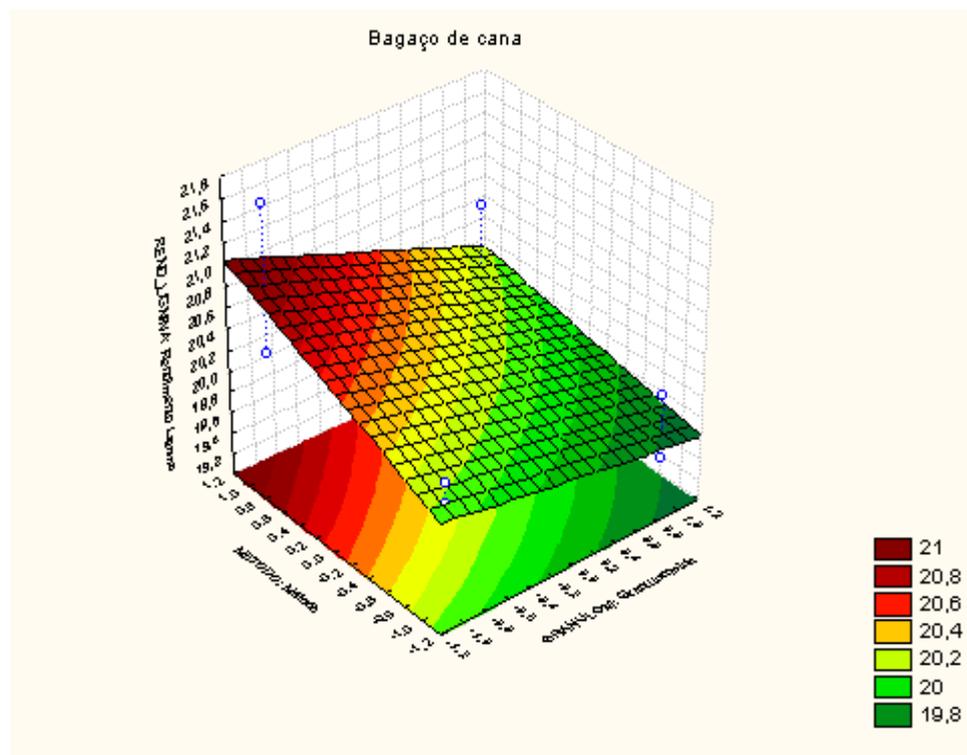


Figura 33 – Superfície de resposta referente às amostras de bagaço de cana

Fonte: Autoria própria, (2012).

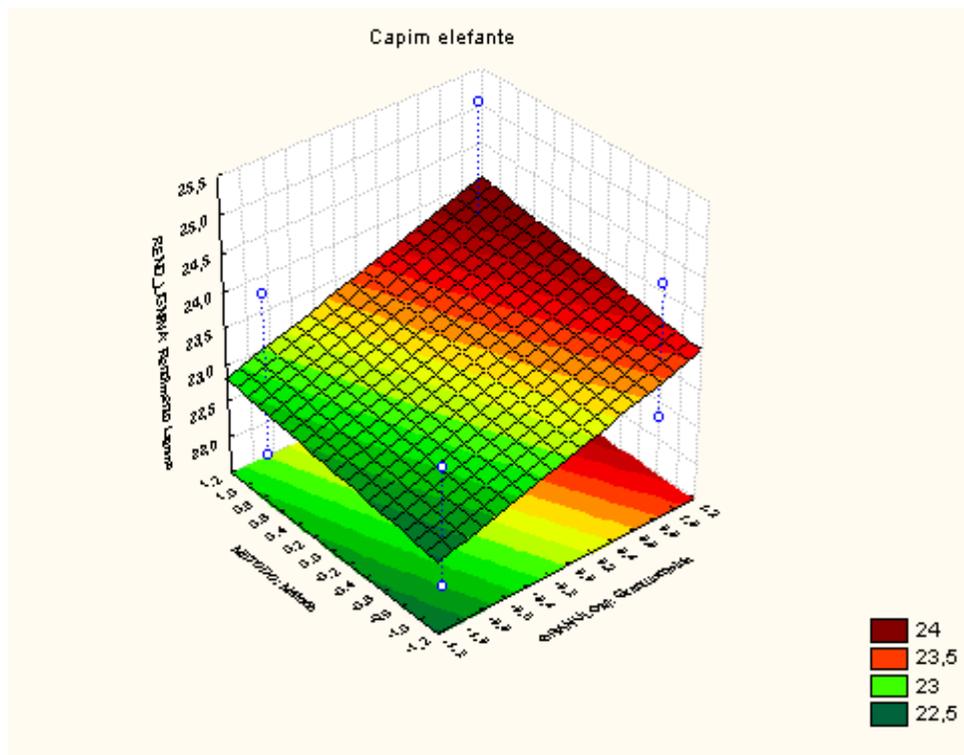


Figura 34 – Superfície de resposta referente às amostras de capim elefante
 Fonte: Aatoria própria, (2012).

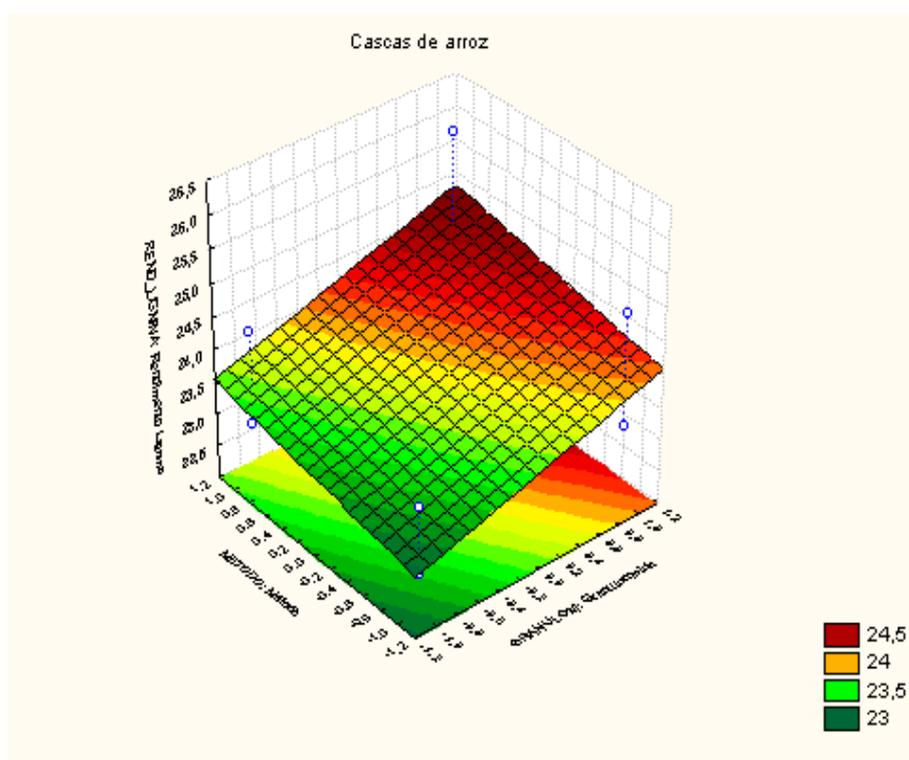


Figura 35 – Superfície de resposta referente às amostras de cascas de arroz
 Fonte: Aatoria própria, (2012).

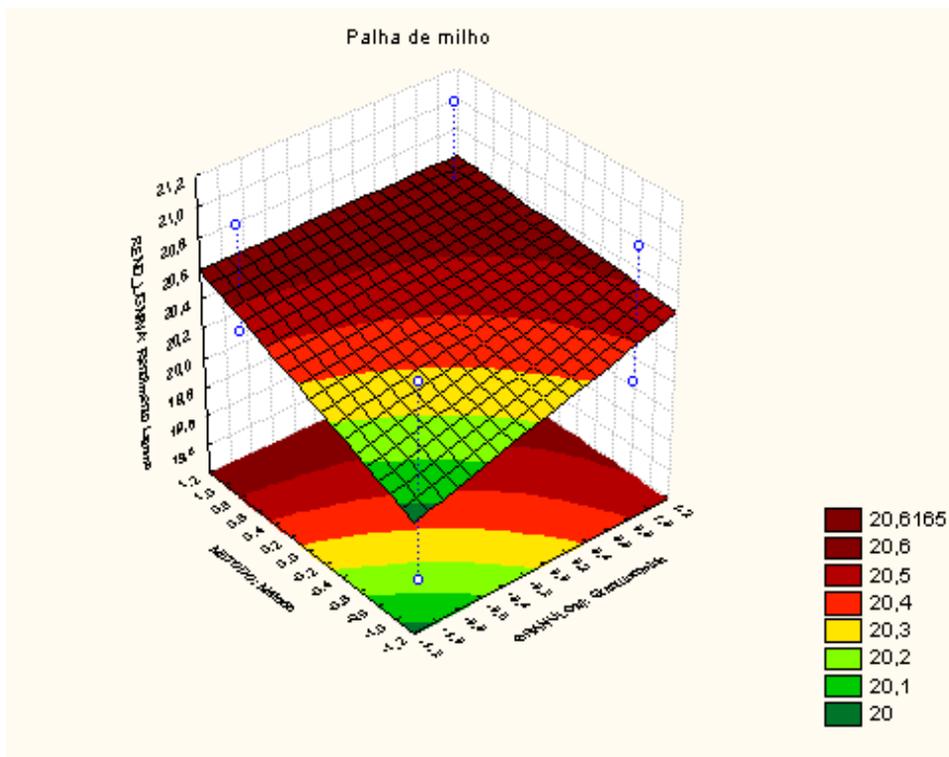


Figura 36 – Superfície de resposta referente às amostras de palha de milho
 Fonte: Autoria própria, (2012).

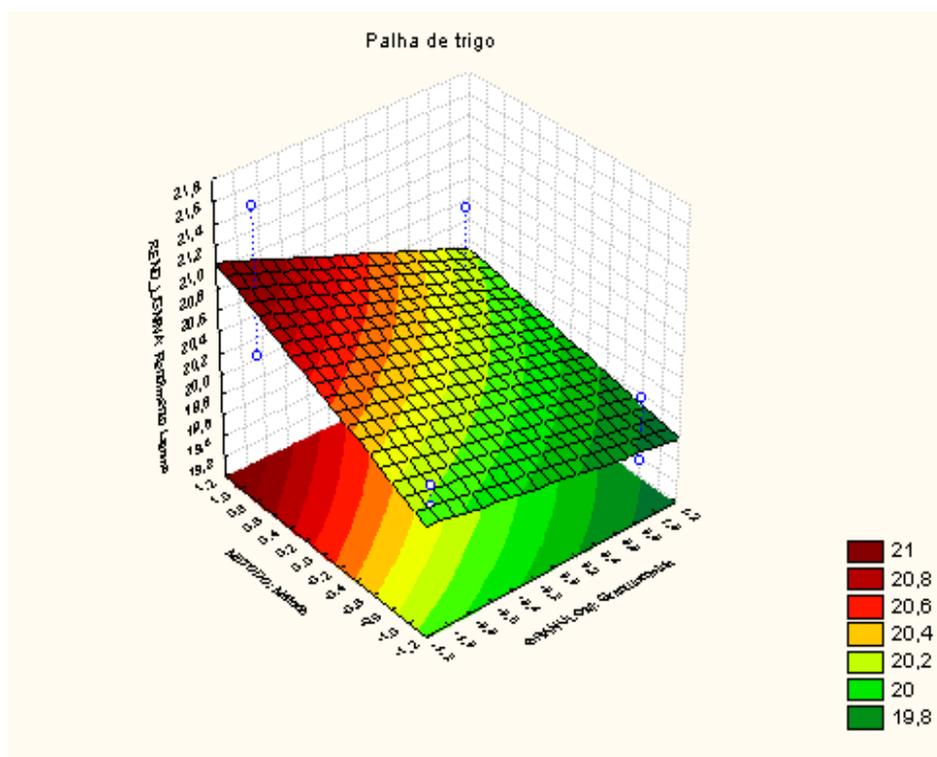


Figura 37 – Superfície de resposta referente às amostras de palha de trigo
 Fonte: Autoria própria, (2012).

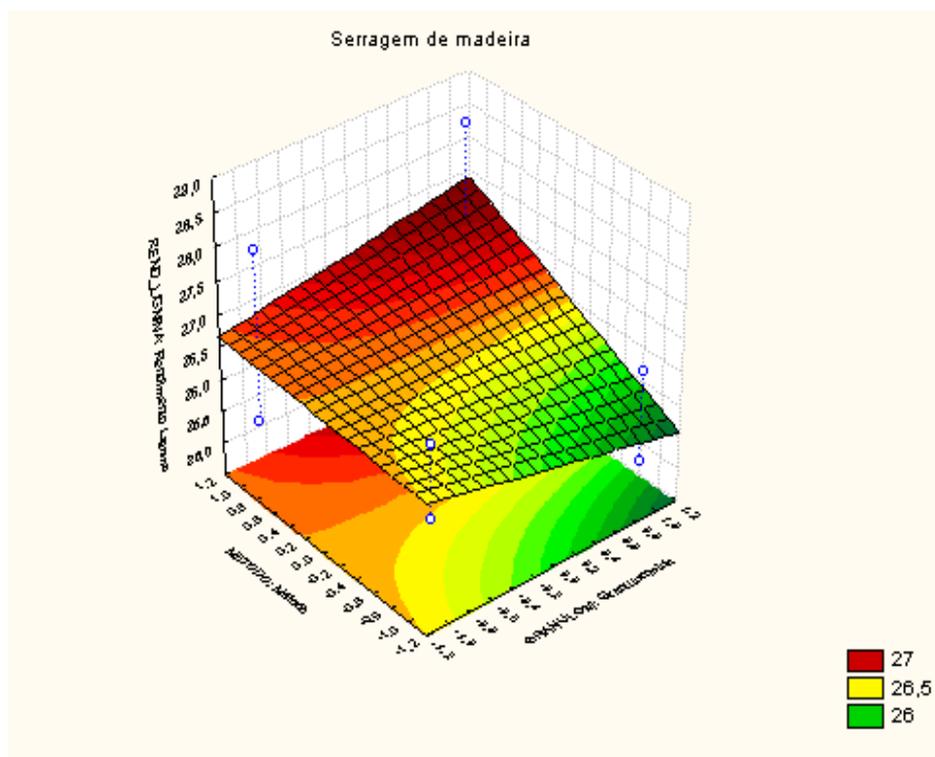


Figura 38 – Superfície de resposta referente às amostras de serragem de madeira

Fonte: Autoria própria, (2012).

De acordo com as superfícies geradas, é possível visualizar as tendências, mesmo que não significativas, da interação entre a faixa granulométrica e o método de extração utilizado com o rendimento em lignina.

4.2.2 Análise Elementar e Imediata

As Tabelas 12 e 13 mostram o resultado obtido da análise elementar da lignina utilizando-se dos métodos Klason e Willstatter, respectivamente:

Tabela 12. Análise elementar da lignina extraída pelo método Klason (%)

Elemento	Bagaço de cana	Palha de milho	Serragem de madeira	Casca de arroz	Capim-elefante	Palha de trigo
C	60,34	55,04	60,21	56,40	52,74	57,42
H	4,10	5,58	5,28	4,82	5,14	5,10
O	34,10	37,64	32,30	37,44	40,60	35,90
N	0,40	0,50	0,30	0,30	0,10	0,40
S	1,06	1,24	1,91	1,04	1,42	1,18

Fonte: Autoria própria, (2012).

Tabela 13. Análise elementar da lignina extraída pelo método Willstatter (%)

Elemento	Bagaço de cana	Palha de milho	Serragem de madeira	Casca de arroz	Capim-elefante	Palha de trigo
C	59,32	55,70	62,21	57,02	53,66	58,01
H	4,02	5,45	4,50	4,39	4,62	6,19
O	36,16	38,15	32,89	38,09	41,42	35,40
N	0,30	0,40	0,10	0,30	0,10	0,30
S	0,20	0,30	0,30	0,20	0,30	0,10

Fonte: Autorial própria, (2012).

Os resultados das tabelas anteriores indicam que o método de extração não influencia na composição da lignina em nenhuma das biomassas analisadas, a exceção do teor de enxofre, sendo este maior quando aplicado o método Klason. Este fato levaria a não recomendar o uso do método caso a lignina seja destinada a aproveitamento energético, uma vez que o enxofre na forma de SO₂ é prejudicial para a saúde, contendo também potencial corrosivo em materiais metálicos.

Adicionalmente, as ligninas da serragem de madeira, bagaço de cana e casca de arroz evidenciaram os maiores níveis de carbono e hidrogênio, sugerindo que estes resíduos podem ser mais bem aproveitados para a geração de energia térmica. As Tabelas 14 e 15 apresentam a análise imediata das ligninas obtidas através dos métodos Klason e Willstatter, respectivamente.

Tabela 14. Análise imediata da lignina extraída pelo método Klason (%)

	Bagaço de cana	Palha de milho	Serragem de madeira	Casca de arroz	Capim-elefante	Palha de trigo
Voláteis	72,81	70,18	73,46	70,02	68,44	71,28
Cinzas	1,00	1,80	0,50	4,01	1,05	1,73
Carbono fixo	26,19	28,02	26,04	25,97	30,51	26,99

Fonte: Autorial própria, (2012).

Tabela 15. Análise imediata da lignina extraída pelo método Willstatter (%)

	Bagaço de cana	Palha de milho	Serragem de madeira	Casca de arroz	Capim-elefante	Palha de trigo
Voláteis	72,08	69,81	74,11	71,52	67,30	68,25
Cinzas	0,79	1,54	0,04	3,84	1,51	1,69
Carbono fixo	27,16	28,75	25,85	24,64	31,19	30,06

Fonte: Autorial própria, (2012).

Estes resultados mostram que o método de extração tem baixa influencia na composição de voláteis, cinzas e carbono fixo. No entanto, em comparação com a análise imediata das biomassas, o teor de material volátil apresentou uma diminuição e o de carbono

fixo um aumento em quantidades consideráveis. Na comparação entre ligninas das diferentes biomassas, as ligninas da serragem de madeira e do bagaço de cana apresentaram os maiores níveis de voláteis, enquanto que as ligninas da palha de trigo e de milho, bem como o capim elefante os menores. Ligninas de casca de arroz mostraram maiores níveis de cinzas e, do capim elefante, os maiores níveis de carbono fixo. Todas estas mudanças sugerem uma variação no poder calorífico entre as ligninas obtidas e entre as biomassas *in natura* em relação às suas respectivas ligninas.

4.2.3 Poder Calorífico Superior

As Tabelas 16 e 17, bem como as Figura 39 e 40 apresentam os resultados referentes ao poder calorífico das ligninas obtidas.

Tabela 2 – Poder calorífico superior da lignina extraída pelo método Klason

Teste	PCS (MJ/kg)					
	Bagaço de cana	Palha de milho	Serragem de madeira	Casca de arroz	Capim-elefante	Palha de trigo
1	22,45	22,14	24,00	20,26	21,83	20,75
2	22,47	22,14	23,99	20,24	21,84	20,75
3	22,45	22,13	24,00	20,25	21,83	20,76
4	22,47	22,13	24,01	20,25	21,85	20,75
5*	22,47	22,14	23,99	20,23	21,84	20,76
6*	22,47	22,14	24,00	20,26	21,83	20,75
7*	22,45	22,12	24,00	20,25	21,84	20,74
8*	22,47	22,13	24,00	20,26	21,83	20,75
Média	22,46	22,13	23,99	20,25	21,83	20,75

*duplicata.

Fonte: Autoria própria, (2012).

Tabela 17 – Poder calorífico superior da lignina extraída pelo método Willstatter

Teste	PCS (MJ/kg)					
	Bagaço de cana	Palha de milho	Serragem de madeira	Casca de arroz	Capim-elefante	Palha de trigo
1	22,09	21,38	23,81	19,95	21,70	20,49
2	22,08	21,39	23,81	19,96	21,72	20,50
3	22,08	21,37	23,82	19,95	21,71	20,49
4	22,09	21,38	23,79	19,95	21,70	20,50
5*	22,09	21,39	23,80	19,95	21,70	20,49
6*	22,09	21,39	23,79	19,96	21,71	20,50
7*	22,08	21,38	23,81	19,95	21,70	20,49
8*	22,08	21,38	23,81	19,96	21,71	20,50
Média	22,08	21,38	23,80	19,95	21,70	20,49

*duplicata.

Fonte: Autoria própria, (2012).

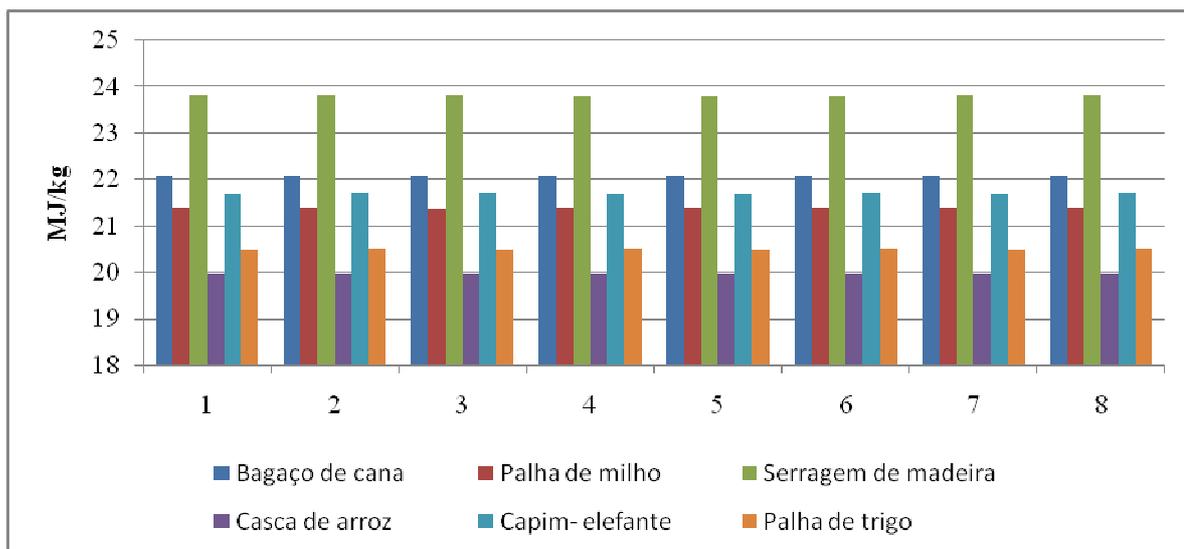


Figura 39 – Poder calorífico superior das ligninas obidas pelo método Klason

Fonte: Autorial própria, (2012).

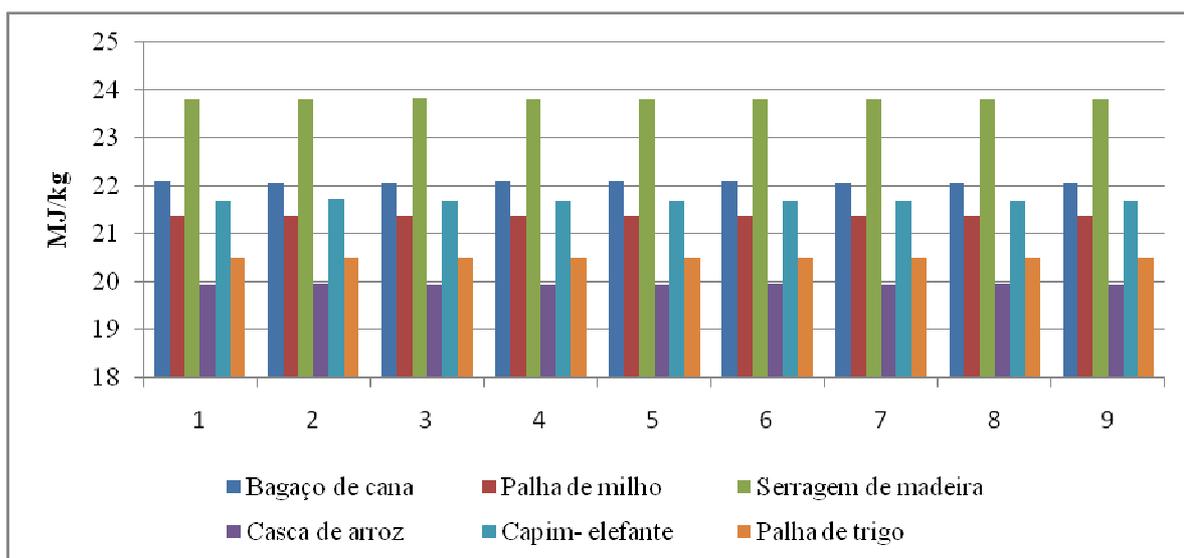


Figura 40 – Poder calorífico superior das ligninas obidas pelo método Willstatter

Fonte: Autorial própria, (2012).

Como esperado, os resultados mostraram que o poder calorífico superior das ligninas é consideravelmente maior em comparação com o obtido das suas respectivas biomassas *in natura*. Isto se deve principalmente às mudanças na composição. O poder calorífico da lignina da serragem foi ligeiramente superior ao do resto, provavelmente devido ao menor teor de cinzas encontrado na sua composição.

Quantidades de carbono e hidrogênio são positivamente correlacionadas à maior poder calorífico, e negativamente correlatos a maiores quantidades de oxigênio (RAMOS e PAULA et al., 2011). No que se refere à análise imediata, teores de voláteis e carbono fixo

são positivamente correlacionados a maior poder calorífico, tendo o teor de cinzas influenciando negativamente (QUIRINO et al., 2005; FRIEDL et al., 2005); RAMOS e PAULA et al., 2011).

Por outro lado, as diferenças devido ao pH utilizadas nos métodos de extração, que poderiam refletir em mudanças no poder calorífico de amostras (JINGJING, 2011), não foram claramente evidenciadas neste trabalho.

As Figuras 41 a 46 apresentam as correlações entre PCS e rendimentos em ligninas obtidas utilizando o método Klason, enquanto que as Figuras 47 a 52, as correlações entre PCS e rendimento em ligninas extraídas pelo método Willstatter.

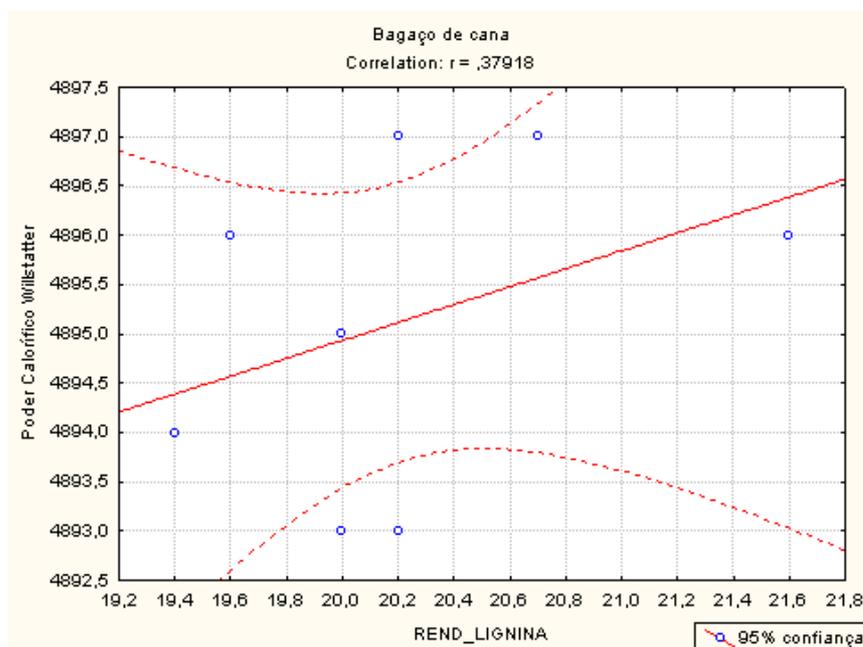


Figura 41 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Klason para as amostras de bagaço de cana

Fonte: Autoria própria, (2012).

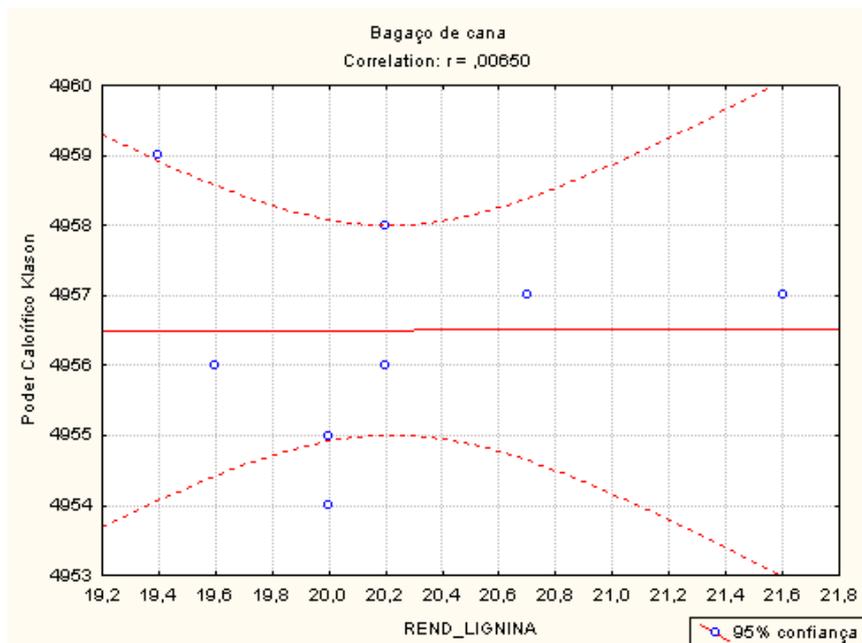


Figura 42 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Willstatter para as amostras de bagaço de cana

Fonte: Autoria própria, (2012).

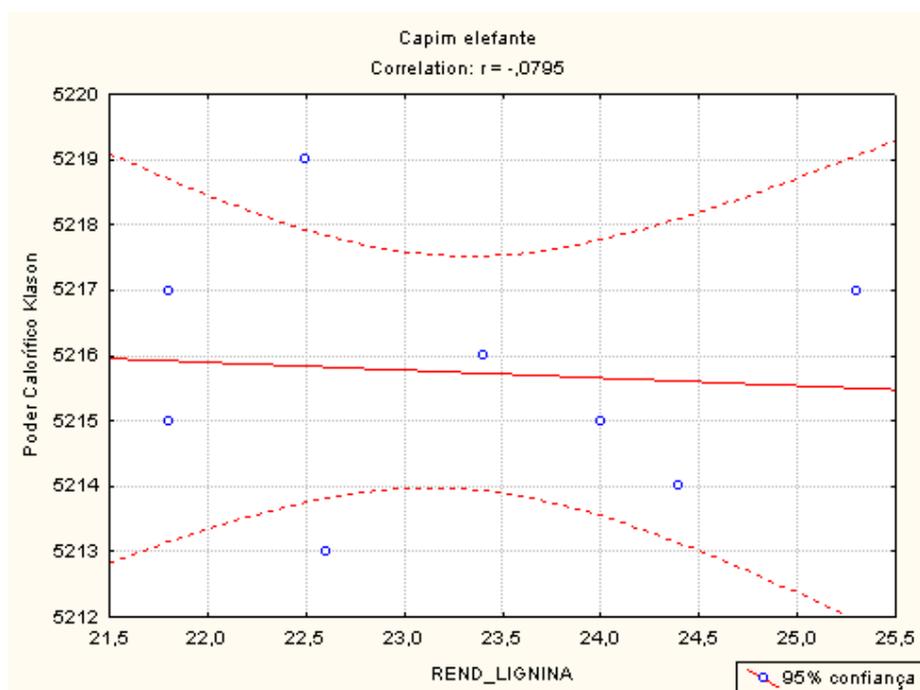


Figura 43 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Klason para as amostras de capim elefante

Fonte: Autoria própria, (2012).

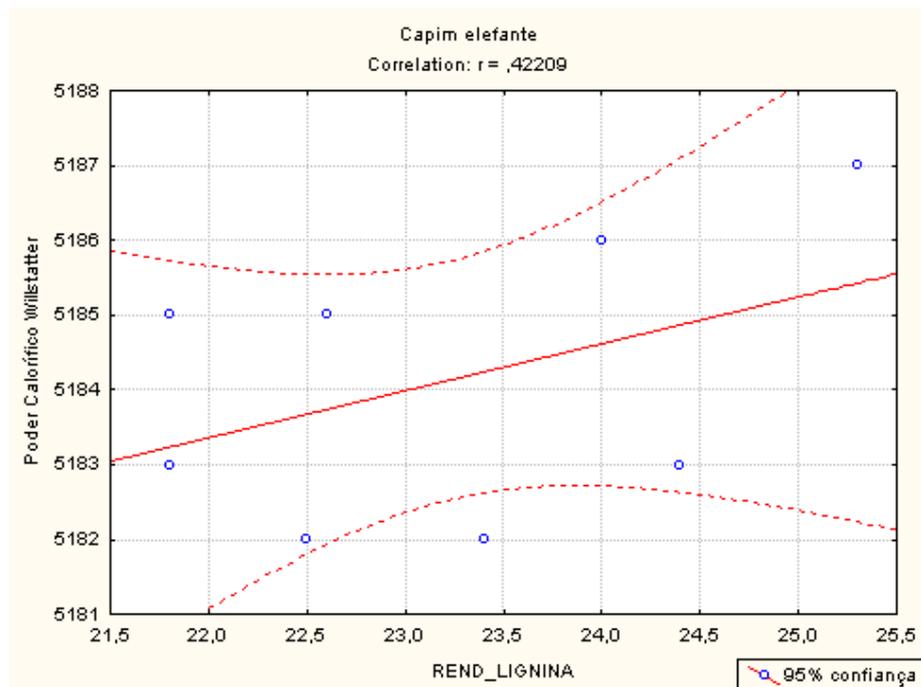


Figura 44 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Willstatter para as amostras de capim elefante

Fonte: Autoria própria, (2012).

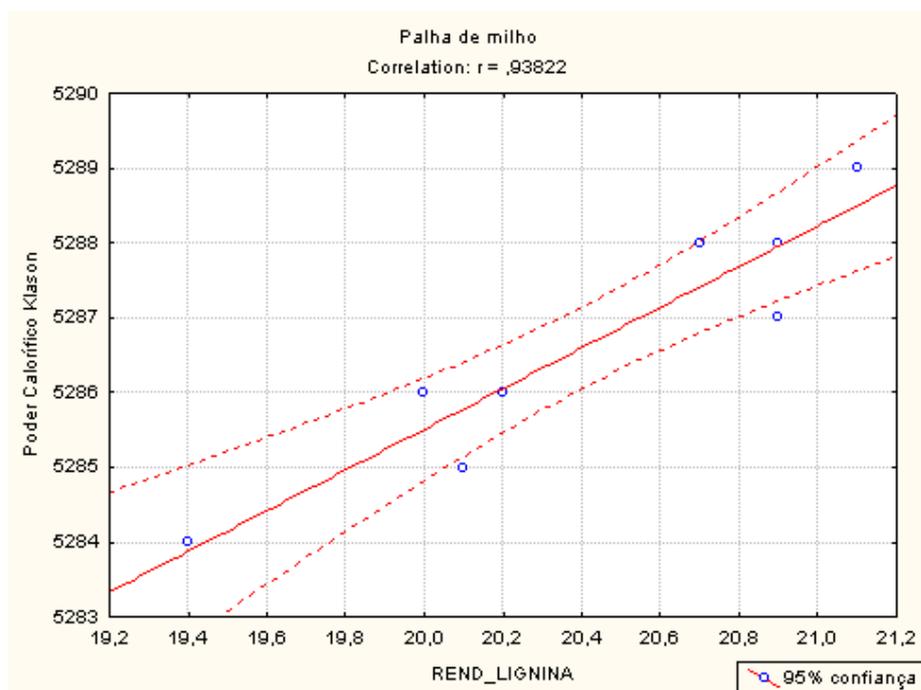


Figura 45 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Klason para as amostras de palha de milho

Fonte: Autoria própria, (2012).

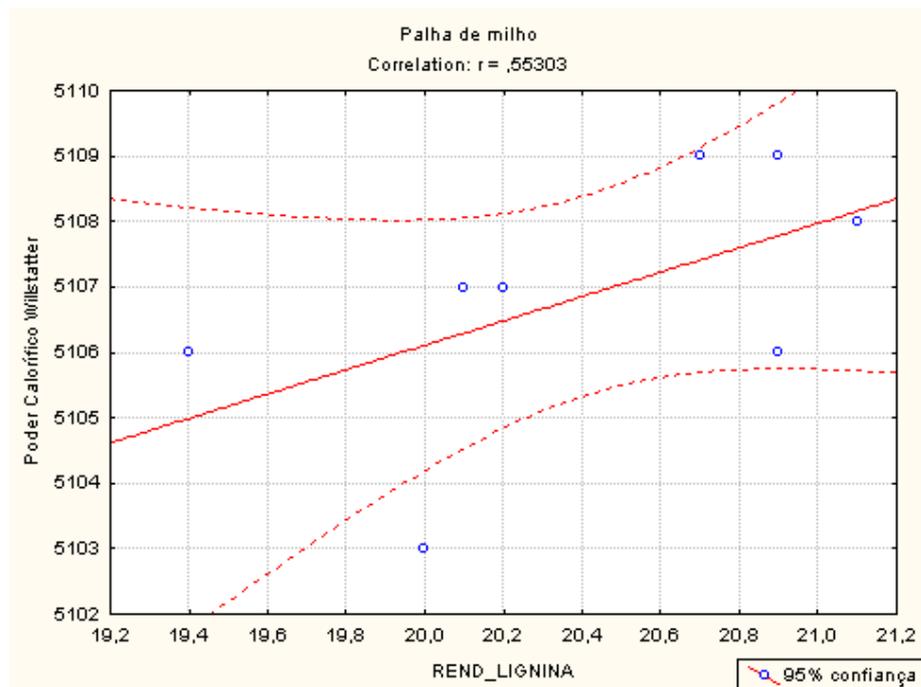


Figura 46 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Willstatter para as amostras de palha de milho

Fonte: Autoria própria, (2012).

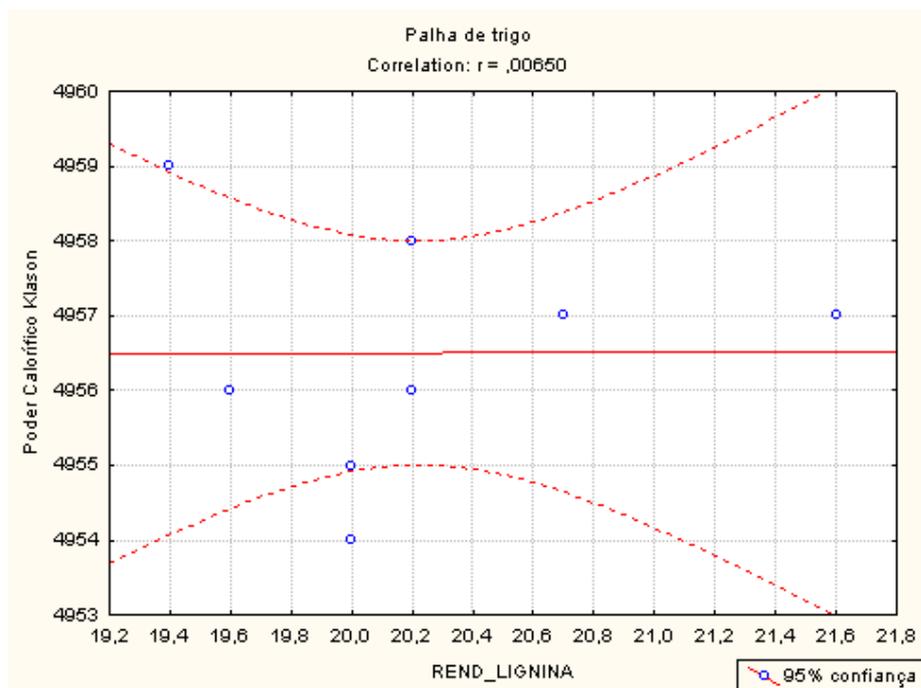


Figura 47 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Klason para as amostras de palha de trigo

Fonte: Autoria própria, (2012).

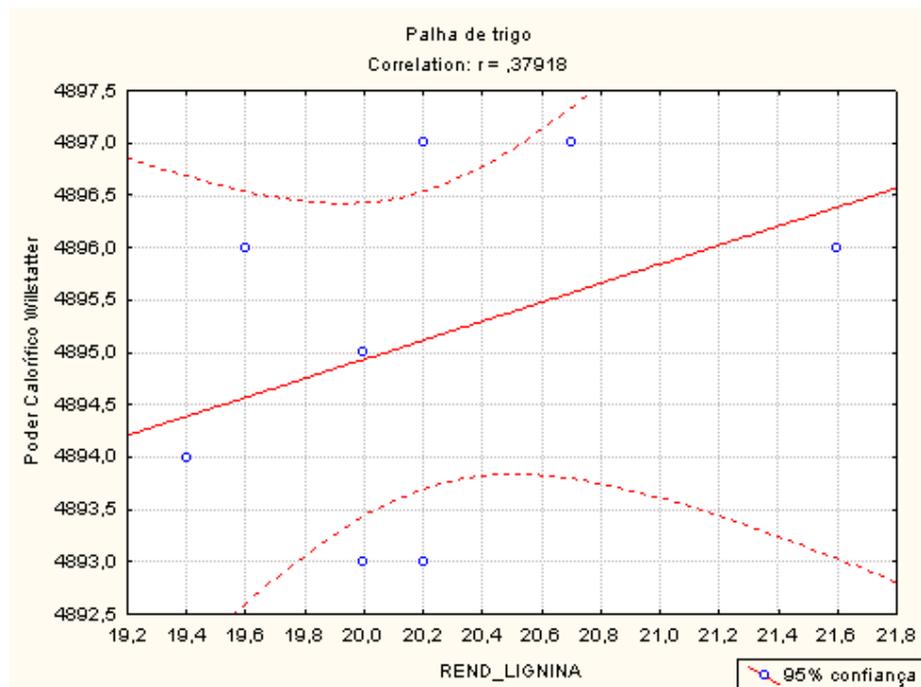


Figura 48 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Willstatter para as amostras de palha de trigo

Fonte: Autoria própria, (2012).

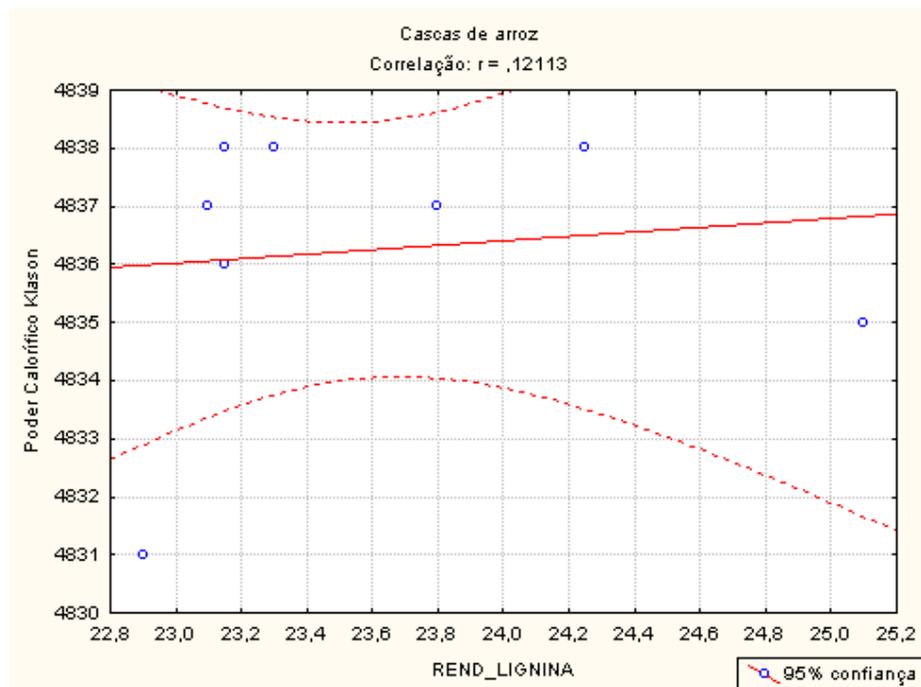


Figura 49 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Klason para as amostras de cascas de arroz

Fonte: Autoria própria, (2012).

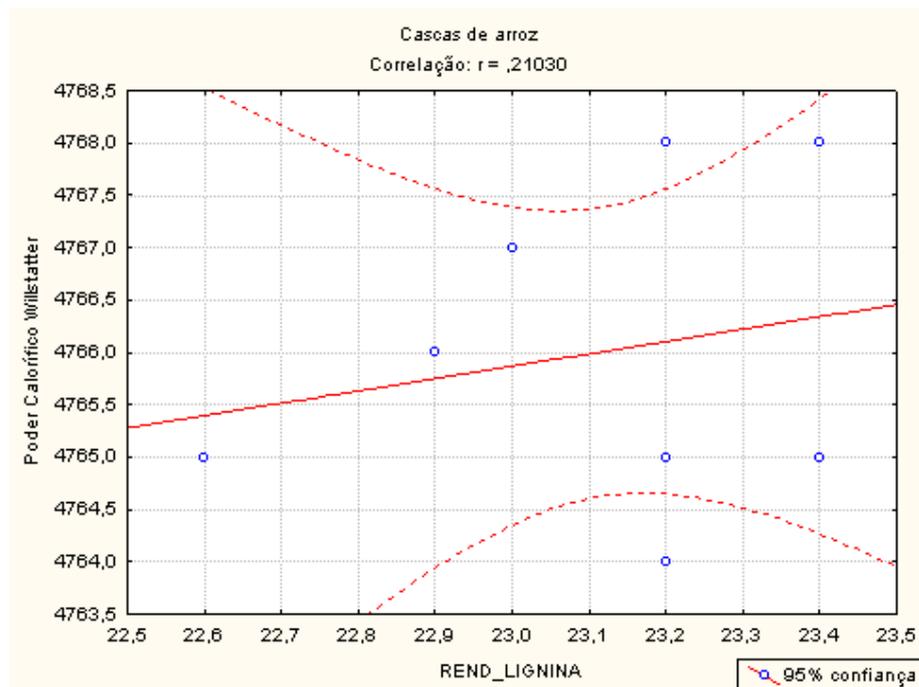


Figura 50 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Willstatter para as amostras de cascas de arroz

Fonte: Autoria própria, (2012).

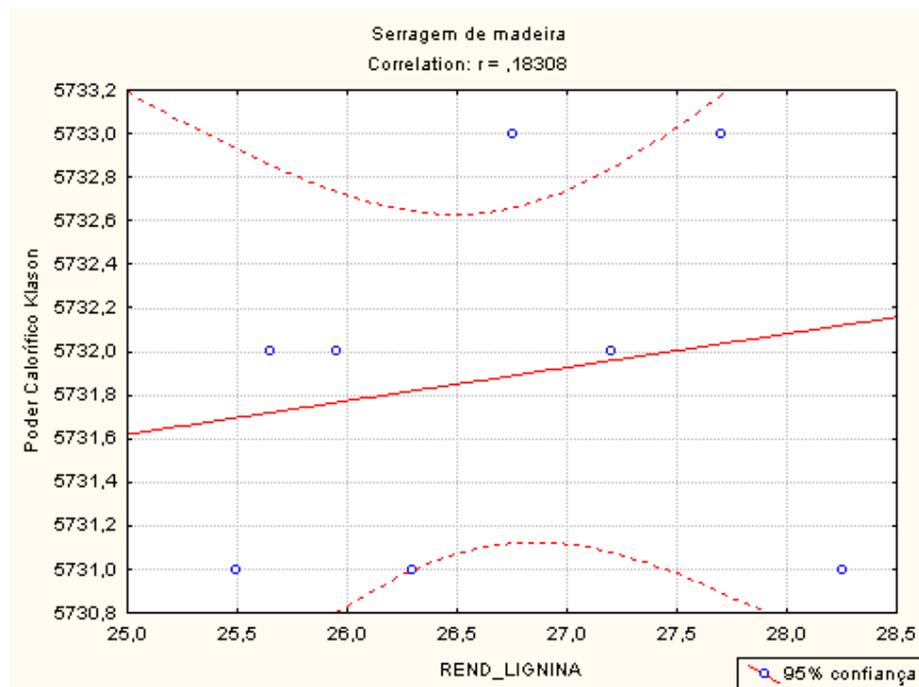


Figura 51 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Klason para as amostras de serragem de madeira

Fonte: Autoria própria, (2012).

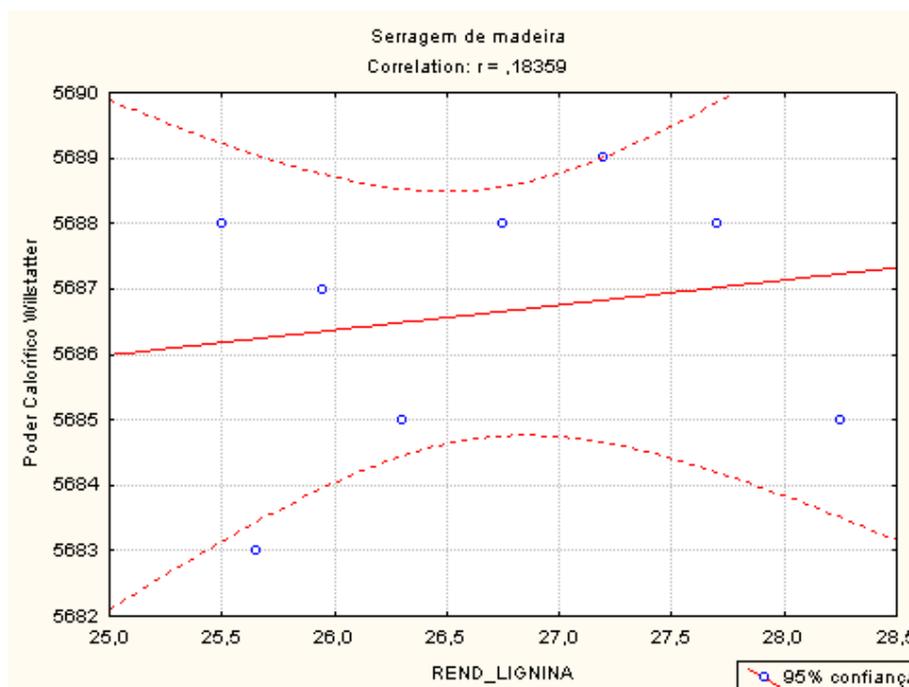


Figura 52 – Correlação entre PCS e o rendimento em ligninas pelo método Willstatter para as amostras de serragem de madeira

Fonte: Autoria própria, (2012).

Percebeu-se que para o bagaço de cana existe fraca correlação positiva entre o poder calorífico e rendimento em lignina utilizando os dois métodos. Para o capim elefante o método Klason apresentou fraca correlação negativa, porém para o método Willstatter correlação positiva, situação semelhante ocorreu com as cascas de arroz. Palha de trigo, palha de milho e serragem de madeira apresentaram fraca correlação positiva entre rendimento de lignina e poder calorífico.

4.3 RENDIMENTOS DE OUTROS COMPONENTES

Esta parte do trabalho apresenta uma discussão sobre a determinação das frações de extrativos e holoceluloses das biomassas *in natura*, e descreve os resultados obtidos. Os resultados estão apresentados na Tabela 18 e na Figura 53, sendo representados pela soma dos extrativos em água quente e os extrativos em etanol/ciclohexano.

Tabela 18 – Extrativos totais contidos nas biomassas

Extrativos totais (%)						
Teste	Bagaço de cana	Palha de milho	Serragem de madeira	Casca de Arroz	Capim-elefante	Palha de trigo
1	13,7	13,8	9,7	9,5	13,9	14,6
2	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2
3	12,8	12,9	9,9	10,3	13,8	14
4	13,5	13,2	9,6	10,1	13,6	13,8
5*	12,1	13,9	9,5	9,8	14	14,6
6*	13,9	14	9,3	9,9	13,6	13,6
7*	13,1	13,2	9,9	10,6	14,1	14,4
8*	12,6	12,7	10,1	10,2	12,7	14,2
média	13,10	13,38	9,71	10,05	13,67	14,17

*duplicata

Fonte: Aatoria própria, (2012).

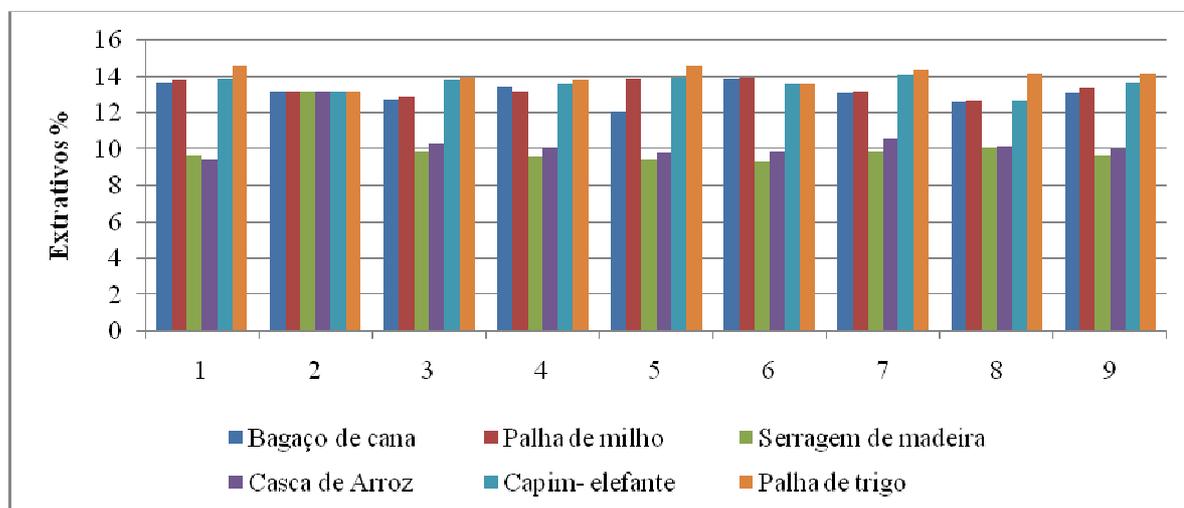


Figura 53 – Extrativos totais contidos nas biomassas

Fonte: Aatoria própria, (2012).

Níveis elevados de extrativos demonstraram estar negativamente correlacionados a um aumento no poder calorífico das amostras (RAMOS E PAULA, 2011; THAMMASOUK et al., 1997), sendo também evidenciado no presente trabalho.

A Tabela 19 e a Figura 54 apresentam resultados referentes aos teores de holocelulose.

Tabela 19 – Teores de holoceluloses da biomassa

Teste	Holoceluloses (%)					
	Bagaço de cana	Palha de milho	Serragem de madeira	Casca de Arroz	Capim-elefante	Palha de trigo
1	63,9	66,3	63,8	65,6	61,7	65,4
2	62,7	65,8	62,2	65	61,4	65
3	64,1	66,6	62,8	66,1	61,9	65,9
4	63,5	66,1	62	65,8	61,1	65,7
5*	64,2	66,4	63,5	66,6	62,6	66,2
6*	63,6	66,1	62,7	65,8	62,4	65,8
7*	64,4	66,3	63	66,7	62,5	66,1
8*	62,9	65,9	62,9	66,3	61,3	65,6
Média	63,6625	66,1875	62,8625	65,9875	61,8625	65,7125

Fonte: Autoria própria, (2012).

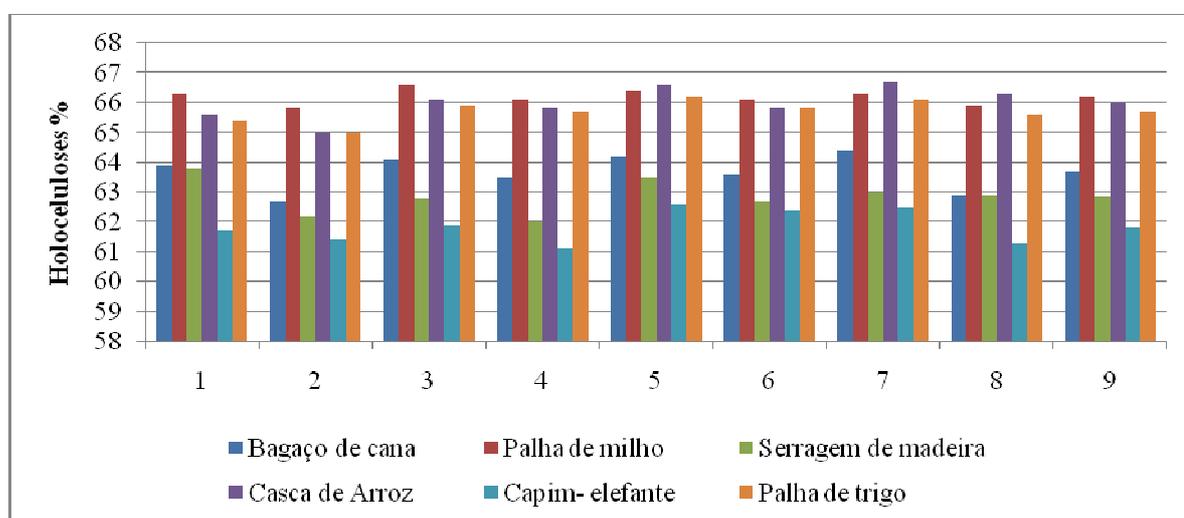


Figura 54 – Teores de holoceluloses da biomassa

Fonte: Autoria própria, (2012).

Maiores teores de holocelulose foram positivamente correlacionados a maior poder calorífico (FRIEDL et al., 2005; DINIZ et al., 2004; MUNALULA e MEINCKEN 2009; QUIRINO et al., 2005; e RAMOS E PAULA, 2011). Entretanto, neste trabalho, a palha de milho, palha de trigo e cascas de arroz evidenciaram os maiores teores de holocelulose, mas não por isso indicaram maior poder calorífico, sugerindo que a composição da lignina extratida poderia também ter influência.

4.4 POTENCIAL ENERGÉTICO DAS LIGNINAS OBTIDAS

A Tabela 20 apresenta valores do coeficiente de rendimento de biomassa para o correspondente cultivo agrícola (C), fornecidos pela EMBRAPA e também encontrados na literatura. Os coeficientes obtidos nesta pesquisa foram considerados os valores médios dos resíduos de biomassa produzidos em cada cultura.

Tabela 20 – Coeficientes de rendimento da biomassa para o cultivo agrícola

Cultura agrícola	Biomassa analisada	C
<i>Saccharum officinarum</i>	Bagaço de cana	0,25
<i>Zea mays</i>	Palha de milho	0,7
<i>Triticum aestivum</i>	Palha de trigo	0,7
<i>Pennisetum purpureum</i>	Capim elefante	1,0
<i>Cedrelinga catenaeformis</i>	Serragem de madeira	0,3
<i>Oryza sativa</i>	Casca de arroz	0,2

Fonte: EMBRAPA, (2012).

Dados obtidos pela EMBRAPA (2012) indicam que a média de produção para o milho seja de 10 t/ha e que a produção média de palha seja de 7,0 t/ha. Em relação ao trigo, a produção média de 2,5 t/ha produz 3,4 t/ha de palha. Para o arroz, a cada 10 t/ha produzidas geram até 2 t/ha de cascas. Para a cana de açúcar, a cada tonelada produzida geram-se 250 kg de bagaço. Em relação ao capim elefante, assume-se que o mesmo pode ser completamente utilizado para geração de energia. Pesquisadores da EMBRAPA afirmam ainda que faltem estudos sobre produção, cultivo e área plantada do capim-elefante.

Em relação à madeira, dados da ABRAF (2012), indicam que, em média, para cada tonelada de madeira serrada produzida, 300 kg são desperdiçados.

As Figuras 55 e 56 apresentam o valor médio do PCS das ligninas obtidas utilizando os métodos Klason e Willstatter, respectivamente.

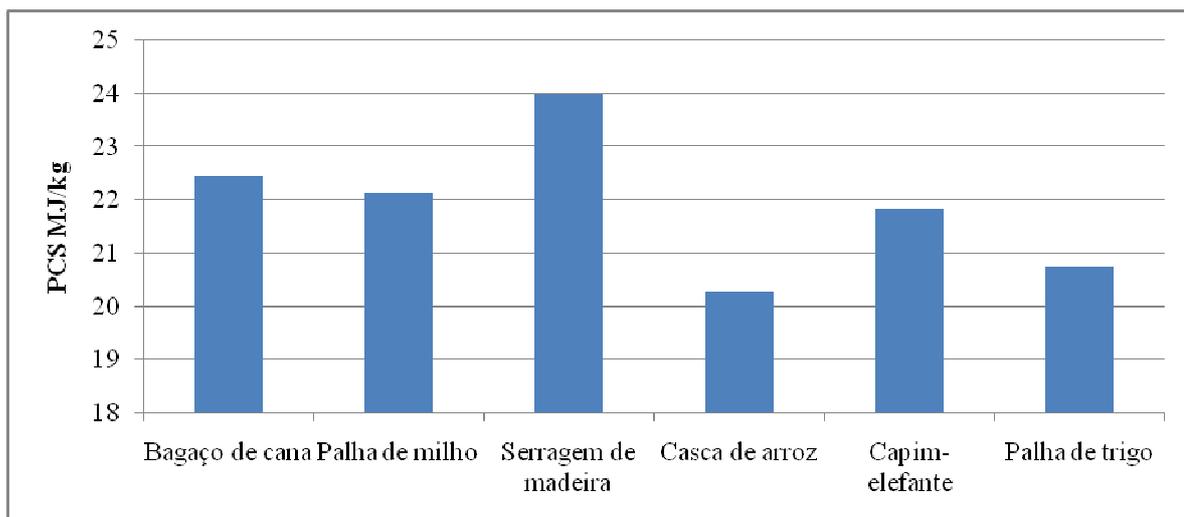


Figura 55 – PCS das ligninas obtidas através do método Klason

Fonte: Autoria própria, (2012).

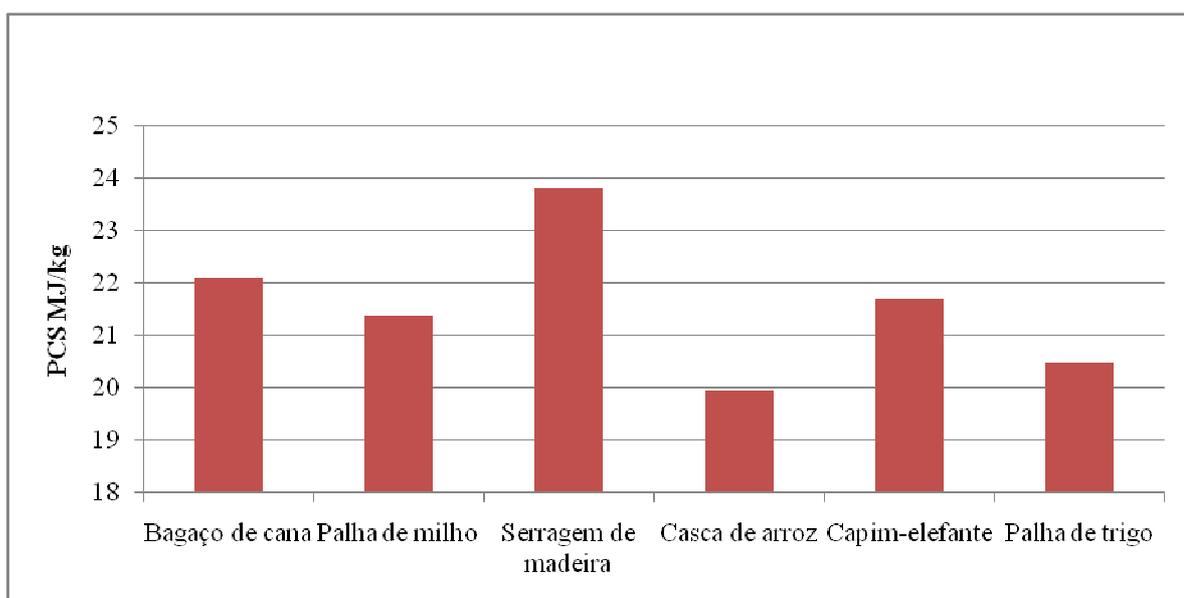


Figura 56 – PCS das ligninas obtidas através do método Willstatter

Fonte: Autoria própria, (2012).

Por outro lado, dados de produção das culturas agrícolas (P) no Brasil são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Produção das culturas agrícolas de interesse

Biomassa analisada	P* (mil toneladas/ano)
Bagaço de cana	624.991
Palha de milho	54.496
Palha de trigo	5.881
Capim-elefante	-
Serragem de madeira	4.550 ^a
Cascas de arroz	12.831

* safra base (2010 – 2011). a considerando densidade de 500 kg/m³.

Fonte: A autoria própria, (2012).

A Tabela 22 apresenta os valores médios de rendimento de extração de lignina para os métodos Klason e Willstatter.

Tabela 22 – Frações de rendimento médio de extração de ligninas a partir das biomassas

Biomassa Analisada	Klason L (%)	Willstatter L (%)
Bagaço de cana	0,2482	0,2261
Palha de milho	0,2083	0,1984
Palha de trigo	0,2047	0,1972
Capim-elefante	0,2451	0,2213
Serragem de madeira	0,2747	0,2585
Cascas de arroz	0,2407	0,2311

Fonte: A autoria própria, (2012).

Com as informações das Tabelas 20 a 22 e as Figuras 55 e 56, determina-se o potencial de energia térmica de cada lignina, com base na Equação 17. Os resultados são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Potencial anual de energia térmica a partir das ligninas obtidas das culturas agrícolas

Biomassa analisada	Klason (x10⁶ GJ)	Willstatter (x10⁶ GJ)
Bagaço de cana	869.724,0	778.882,4
Palha de milho	175.592,8	161.560,7
Palha de trigo	17.458,9	16.611,0
Capim-elefante	-	-
Serragem de madeira	8.984,7	8.386,9
Cascas de arroz	12.486,8	11.814,9

* safra base (2010 – 2011).

A autoria própria, (2012).

A Tabela 23 mostra claramente que o potencial de lignina extraída do bagaço de cana seria muito superior ao do resto das biomassas testadas, caso o bagaço de cana fosse totalmente utilizado para extração de lignina, o que na prática não é viável, pois o bagaço ainda é utilizado como combustível nas caldeiras das usinas de açúcar e álcool. Assim, mesmo não tendo a disposição dados de uso das outras biomassas para este mesmo fim ou outros, estas se apresentam como alternativas para a geração de energia térmica, se a deslignificação se torne necessária na produção de combustíveis renováveis via hidrólise.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir do estudo realizado é possível concluir que o rendimento de deslignificação das biomassas testadas foram similares com ambos os métodos utilizados (Klason e Willstatter) e entre as faixas granulométricas estudadas. A análise dos dados mostrou que as diferenças obtidas em relação aos rendimentos de extração não são significativas no nível de confiança de 95%. Isto foi observado também para o caso do poder calorífico das ligninas obtidas. No entanto, diferenças consideráveis foram observadas em termos do teor de lignina e seu poder calorífico entre as biomassas analisadas, tendo maior valor no caso da serragem de madeira, como esperado. Também, não foram observadas correlações significativas entre rendimento de extração de lignina e o poder calorífico das mesmas na maioria dos casos.

Em relação a outros produtos obtidos, as biomassas de trigo, capim, milho, cana de açúcar, arroz, e madeira apresentaram maiores níveis de extrativos. As biomassas do milho, arroz, trigo, cana de açúcar, madeira e capim-elefante apresentaram maiores níveis de holoceluloses, porém isto não significou aumento no poder calórico nos subprodutos destas culturas.

Caso o bagaço de cana de açúcar for utilizado em proporção considerável em processos de produção de álcool de segunda geração (hidrólise enzimática), este estudo mostra que o potencial energético contido na lignina poderia render benefícios. Em segundo lugar de importância aparece a palha de milho. Por outro lado, informações sobre potencial energético da lignina do capim elefante não foram determinados, uma vez a produção desta cultura não é conhecida.

Como sugestão para futuros trabalhos, tem-se a realização de pesquisas voltadas a determinar as emissões de compostos quando as ligninas são degradadas termicamente: compostos hidrocarbonetos, compostos clorados e sulfúricos.

Também, se fazem necessários estudos voltados a identificar ou caracterizar por técnicas analíticas como cromatografia e espectrofotometria para a identificação dos diferentes compostos moleculares da lignina, a fim de conhecer outros potenciais desta, principalmente no ramo da indústria química para elaboração de matérias primas de alto valor comercial.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. ANEEL. Disponível em <<http://www.aneel.gov.br>>. Acesso em nov. 2012.

AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA. AIE. Disponível em <<http://www.iea.org>>. Acesso em nov. 2011.

ABREU, H. S. et al. **Métodos de Análise em Química da Madeira** (Métodos de análise química utilizados no Laboratório de Química da Madeira do Departamento de Produtos Florestais do Instituto de Florestas da UFRRJ). Série Técnica. p. 01-20, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. ABRAF. **Anuário estatístico da ABRAF 2012**, ano base 2011. Brasília: 2012.150 p.: il. colorido; 21 cm. Disponível em: <www.abraf.com.br>. Acesso em: julho de 2012.

ADLER, E. Lignin chemistry - past, present and future. **Wood Science Technology**, 11, 169-218, 1977.

ALIZADEH, H., TEYMOURI, F., GILBERT, T.I., DALE, B.E. Pretreatment of switch grass by ammonia fiber explosion (AFEX). **Applied Biochemistry Biotechnology**, 121, 1133, 2005.

ARGYROPOULOS, D. S., MENACHEM, S. B., Kaplan D. L. **Lignin. In Biopolymers: From Renewable Resources**, Chapter 12, Springer, Verlag, p. 292-322, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2015-00**: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter. Withdrawn, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-3172**: Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke, Withdrawn, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1721-95**: Standard Test Method for Determination of Acid-Insoluble Residue in Biomass, Withdrawn, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3175-11**: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke, Withdrawn, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1102-84**: Standard Test Method for Ash in Wood, Withdrawn, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E870-82**: Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels, Withdrawn, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E872-82**: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, Withdrawn, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3173-11**: Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke, Withdrawn, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E871-82**: Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels, Withdrawn, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3175-11**: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke, Withdrawn, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E830-87**: Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel, Withdrawn, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3174-04**: Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal, Withdrawn, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3176-09**: Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke, Withdrawn, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E777-08**: Standard Test Method for Carbon and Hydrogen in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel, Withdrawn, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E-775**: Standard Test Methods for Total Sulfur in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel, Withdrawn, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E778-08**: Standard Test Methods for Nitrogen in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel, Withdrawn, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E-1131**: Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry, Withdrawn, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-6922**: Carvão vegetal - Ensaio Físico Determinação da Massa Específica (Densidade à Granel). Outubro de 1981.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-7402**: Carvão vegetal – Determinação Granulométrica. Julho de 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-8633**: Carvão vegetal - Determinação do Poder Calorífico. Outubro de 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-8112**: Carvão vegetal - Análise Imediata. Outubro de 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-8631**: Carvão mineral - Análise elementar. Outubro 1984.

AVELINO, E. F. **Avaliação de propriedades químicas da madeira de *Tabebuia pentaphylla* oriundas da arborização urbana sob ação de patógenos**. Universidade Federal Rural do rio de Janeiro - Instituto de Florestas – Monografia apresentada ao curso de Engenharia Florestal, Seropédica, Rio de Janeiro, 2006.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL. BEN. Disponível em <<http://ben.epe.gov.br/>> Acesso em dez. 2012.

BARROS NETO, B. de., SCARMINIO, I. E., BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Editora Unicamp, 2 ed., 2003.

BEHAINNE, J. J. R., ÁNGEL, M. J. D. **Experimentos de gaseificación com cascarilla de arroz colombiana en lecho fluidizado**. Editora: Universidad Pontificia Bolivariana. Medellín, Colombia, 2007.

BILLA, E., KOUKIOS, E.G., MONTIES, B. Investigation of lignins structure in cereal crops by chemical degradation methods. **Polymer Degradability Stability**, 59, 71–75, 1998.

BILLA, E., TOLLIER, M.T., MONTIES, B. Characterization of the monomeric composition of in situ wheat straw lignins by alkaline nitrobenzene oxidation: effect of temperature and reaction time. **Journal Science Food Agriculture**, 72, 250, 1996.

BOHLMAN, G.M. Process economic considerations for production of ethanol from biomass feedstocks. **Industrial Biotechnology**, 2 (1), 14–20, 2006.

BHAT, R., KHALIL, H.P.S.A, KARIM, A.A. Exploring the antioxidant potential of lignin isolated from black liquor of oil palm waste. **C. R. Biologies**, 332, 827–831, 2009.

BRITO, J. O, FERREIRA, M., BARRICHELO, L. E. G. **Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: Densidade Básica da Madeira x Densidade Aparente do carvão - Perspectivas de melhoramento.** Boletim Informativo, ESALQ/USP: Piracicaba, 6(16), p.1-9, 1978.

BRITO, J. O. Expressão da produção florestal em unidades energéticas. In: CONGRESSO FLORESTAL PANAMERICANO, 1., CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 7., 1993, Curitiba. **Anais...** UFPR, v. 3, p. 280-282.

BURANOV, A. U., MAZZA G. Review: Lignin in straw of herbaceous crops. **Industrial Crops and Products**, 28, 237-259, 2008.

BRUM, S. S.; SILVA, V. L.; BIANCHI, M. L.; REIS, M. C. Caracterização química do resíduo da colheita de feijão (palha de feijão). In: CONGRESSO DOS PÓS-GRADUANDOS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS, 15., 2006, Lavras. **Anais...** Lavras: UFLA, CD-ROM.

CAMARGO, F. A. de. **Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de poli (3-hidroxibutirato-co-valerato) / (PHBV) com lignina de bagaço de cana de açúcar.** 2003. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

CETIN, N. S, OZMEN, N. Use of organosolv lignin in phenol–formaldehyde resins for particleboard production I. Organosolv lignin modified resins. **International Journal of Adhesions**, 22, 477–80, 2002.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. CONAB. Acompanhamento de safra brasileira: grãos, Quarto levantamento, Janeiro 2011 / Companhia Nacional de Abastecimento. Brasília: CONAB, 2011. Disponível em <<http://www.conab.com.br>>. Acesso em nov. 2012.

CUNICO, M. W. M., CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G., ZAWADZKI, S. F., PERALTA-ZAMORA, P., VOLPATO, N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, 9, (1), 2008.

CRUZ, J. M., DOMÍNGUEZ, J. M., DOMÍNGUEZ, H., PARAJO, J. C. Preparation of fermentation media from agricultural wastes and their bioconversion to xylitol. **Food Biotechnology**, New York, v. 14, p. 79-97, 2000.

DAPIA, S., SANTOS, V., PARAJO, J.C. Study of formic acid as an agent for biomass fractionation. **Biomass & Bioenergy**, 22, 213, 2002.

DEMIRBAS, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. **Energy Conversion Management**, 41, 633–46, 2004.

DEMIRBAS, A. Relationships between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples. **Energy Conversion Management**, 44, 1481-1486, 2003.

DEMIRBAS, M. F., BALAT, M., BALAT, H. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. **Energy Conversion Management**, 50, 1746–1760, 2009.

DENG, L., WANG, Y., ZHANG, Y., MA, R. The enhancement of ammonia pre-treatment on the fermentation of rice straw hydrolysate to xylitol. **Journal of Food Biochemistry**, 31, 195–20, 2007.

DIGABEL, F. L, AVÉROUS L. Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, 66, 537-545, 2006.

DINIZ, J., CARDOSO, A. L., STAHL, J. A., VILLETTI, M. A., MARTINS, A. F. Poder calorífico da casca de arroz, caroço de pêssogo, serragem de eucalipto e de seus produtos de pirólise. **Revista Ciência e Natura**, Santa Maria, v. 26, n. 2, p. 25-32, 2004.

DOMÍNGUEZ, J. C., OLIET M., ALONSO M. V., GILARRANZ M. A., RODRÍGUEZ, F. Thermal stability and pyrolysis kinetics of organosolv lignins obtained from *Eucalyptus globulus*. **Industrial Crops and Products**, 27,150–156, 2008.

DONALDSON, L. A. Review: Lignification and lignin topochemistry - an ultrastructural view. **Phytochemistry**, 57, 859-873, 2001.

DONG, X., DONG, M., LU, Y., TURLEY, A., JIN, T., WU, C. Antimicrobial and antioxidant activities of lignin from residue of corn stover to ethanol production. **Industrial Crops and Products**, 34, 1629-1634, 2011.

EGGEMAN, T., ELANDER, R. Process and economic analysis of pretreatment technologies. **Bioresource Technology**, 96, 2019-2025, 2005.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. EMBRAPA. Disponível em: (www.embrapa.br/). Acesso em: nov. 2012.

ERNESTO, V., A., R., T., **Caracterização térmica do bagaço de cana-de-açúcar visando aproveitamento energético**. Dissertação de mestrado em Química Araraquara. Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo, 2009.

FAHMI, R., BRIDGWATER, A.V., DONNINSON, I., YATES, N., JONES, J.M. The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. **Fuel**, 87, 1230-1240, 2008.

FRIEDL, A., PADOUVAS, E., ROTTER, H., VARMUZA K. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. **Analytica Chemical Acta**, 544, 191-198, 2005.

FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. IBGE. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: jul. 2012.

FURUSAWA, T., SATO, T., SUGITO, H., MIURA, Y., ISHIYAMA, Y., SATO, M., ITOH, N., SUZUKI, N. Hydrogen production from the gasification of lignin with nickel catalysts in supercritical water. **International Journal of Hydrogen Energy**, 32, 699-704, 2007.

GANI, A., NARUSE, I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. **Renewable Energy**, 32 649-661, 2007.

GARGULAK, J. D., & LEBO, S. E. **Commercial use of lignin-based materials: Biopolymers from Renewable Resources**. Springer, Berlin, 2000, p. 292.

GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2002. p.176.

GOLDEMBERG, J., TEIXEIRA, C. S. & GUARDABASSI, P. Are biofuels a feasible option? **Energy Policy**, p.10-14, 2008.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**, vol. 32, n. 3, 582-587, 2009.

GOMES, D. I., DETMANN, E., VALADARES-FILHO, S. C., FUKUSHIMA, R. S., SOUZA, M. A., VALENTE, T. N. P., PAULINO, M. F., QUEIROZ, A. C. Evaluation of lignin contents in tropical forages using different analytical methods and their correlations with degradation of insoluble fiber. **Animal Feed Science and Technology**, 168, 206-222, 2011.

GLASSER, G., NORTHEY, R. A., & SCHULTZ, T. P. **Lignin: historical, biological, and materials perspectives**. Washington, American Chemical Society, 2000, p. 305–320.

HATFILED, R., FUKUSHIMA, R.S. Can lignin be accurately measured? **Crops Science**, 45, 832–839, 2005.

HASHIMOTO, K., HASEGAWA, I., HAYASHI, J., MAE, K. Correlations of kinetic parameters in biomass pyrolysis with solid residue yield and lignin content. **Fuel**, 90, 104-112, 2011.

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

HOWARD, J. R. **Fluidized bed technology: Principles and applications**. Bristol, England; New York: A. Hilger, 1989.

HIMMEL, M. E, DING, S. Y, JOHNSON, D. K, ADNEY, W. S, NIMLOS, M. R, BRADY, J.W. Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production. **Science**, 315, 804, 2007.

INTER ACADEMY COUNCIL – IAC. **Biomass Lighting the Way: Toward a Sustainable Energy Future**, 2007, p. 111. Disponível em: <<http://www.interacademycouncil.net/>> Acesso em out. 2011.

IBRAHIM, M. N. M., ZAKARIA, N., SIPAUT, C. S., SULAIMAN, O., HASHIM, R. Chemical and thermal properties of lignin's from oil palm biomass as a substitute for phenol in a phenol formaldehyde resin production. **Carbohydrate Polymers**, 86 (1), 2011.

INSTITUTO DE ESTUDOS DO COMÉRCIO E NEGOCIAÇÕES INTERNACIONAIS. ICONE. Disponível em: <<http://www.iconebrasil.org.br/pt/>>. Acesso em jul. 2012.

JIN, S., CHEN, H. Structural properties and enzymatic hydrolysis of rice straw. **Process Biochemistry**, 41, 1261-1264, 2006.

JINGJING, Li. **Isolation of Lignin from Wood**. Saimaa University of Applied Sciences, Imatra, Unit of Technology, Degree Programme in Paper Technology, Bachelor's Thesis, 57 pages, 3 appendices, 2011.

JOHNSON, T.L, KEITH, D.W. Fossil electricity and CO₂ sequestration: how natural gas prices, initial conditions and retrofits determine the cost of controlling CO₂ emissions. **Energy Policy**, 32, 367-382, 2004.

KARIMI, K., KHERADMANDINIA, S., TAHERZADEH, M.J. Conversion of rice straw to sugars by dilute-acid hydrolysis. **Biomass & Bioenergy**, 30, 247–253, 2006.

KLOCK, U., MUÑIZ, G. I. B. de, HERNANDEZ, J. A., ANDRADE, A. S de. **QUÍMICA DA MADEIRA**. (3 ed. Revisada). Universidade Federal Do Paraná - Setor de Ciências Agrárias - Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. Curitiba, 2005.

KIM, T.H., KIM, J.S., SUNWOO, C., LEE, Y.Y., Pretreatment of corn Stover by aqueous ammonia. **Bioresource Technology**, 90, 39-47, 2003.

KIM, S., DALE, B.E., Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. **Biomass & Bioenergy**, 26, 361-375, 2004.

KIM, T.H., LEE, Y.Y., Fractionation of corn Stover by hot water and aqueous ammonia treatment. **Bioresource Technology**, 97, 224-232, 2006.

KIM, H.S., CHO, D.H., WON, K., KIM, Y.H., Inactivation of coprinus cinereus peroxidase during the oxidation of various phenolic compounds originated from lignin. **Enzyme Microbiology Technology**, 45, 150-155, 2009.

KUMAR, R., MAGO, G., BALAN, V., WYMAN, C.E. Physical and chemical characterizations of corn Stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies. **Bioresource Technology**, 100, 3948, 2009.

LAKATOS, E. M., & MARCONI, M. de A. **Fundamentos de Metodologia Científica**. 4 ed. São Paulo: Atlas, 2001., p. 288.

LEWIS, N.G., YAMAMOTO, E. Lignin: occurrence, biogenesis and biodegradation. **An. Rev. Plant Molecular Biology**, 41, 455–496, 1990.

LIU, C., WYMAN, C.E. The effect of flow rate of compressed hot water on xylan, lignin, and total mass removal from corn stover. **Industrial Engineering Chemical Resource**, 42, 5409-541, 2003.

LLOYD, T. A, WYMAN C. E. Combined sugar yields for dilute sulfuric acid pretreatment of corn stover followed by enzymatic hydrolysis of the remaining solids. **Bioresource Technology**, 96, 1967, 2005.

LV, D., XU, M., Liu, X., ZHAN, Z., LI, Z., YAO, H. Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification. **Fuel Processing Technology**, 91, 903-909, 2010.

LYND, L. R, VAN, Z. W. H, MCBRIDE, J. E, LASER, M. Consolidated bioprocessing of cellulosic biomass: an update. **Curr. Opin. Biotechnology**, 16, 577, 2005.

MANSOURI, N. E., SALVADÓ, J. Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins. **Industrial Crops and Products**, 26, 116-12, 2007.

MARQUES, F., O etanol do Futuro. **Pesquisa FAPESP**, 149, 20, 2008.

MARABEZI, K., CHRISTOFOLETTI, G. B., GURGEL, L. V. A., ZAMBON, M. D., ARANTES, T. M., CURVELO, A. A. S. Determinação de lignina em bagaço e palha de cana-de-açúcar. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 32. 2009, **Anais...** Fortaleza, 2009.

MATSUSHITA, Y., JO, E-K, INAKOSHI, R., YAGAMI, S., TAKAMOTO, N., FUKUSHIMA K., LEE, S-C. Hydrothermal reaction of sulfuric acid lignin generated as a by-product during bioethanol production using lignocellulosic materials to convert bioactive agents. **Industrial Crops and Products**, 42, 181-188, 2013.

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

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E DO ABASTECIMENTO. MAPA. boletim informativo. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal>>. Acesso em out. 2011.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. MME. **Balanco Energético Nacional**, 2012, Ano Base 2011”. Secretaria de Energia, República Federativa do Brasil. Disponível em: <<http://ftp.mme.gov.br/Pub/Balanco/BEN/Portugues/Benp99.pdf>>. Acesso em: dez. 2012.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. MME. **Balanco Energético Nacional: Resenha energética brasileira - resultados preliminares de 2008**. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>. Acesso em: out. 2011.

MORI, F. A., MENDES, L. M.; TRUGILHO, P. F., CARDOSO, M. G. Utilização de madeiras de *Eucalyptus* e nativas no armazenamento da aguardente de cana de açúcar. In: SEMINÁRIO SUL-MINEIRO DE CACHAÇA DE ALAMBIQUE, 1., 2002, Lavras. **Anais...** Lavras: UFLA, p. 32-32.

MOSIER, N., WYMAN, C., DALE, B., ELANDER, R., LEE, Y.Y., HOLTZAPPLE, M., LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, 96, 673-686, 2005.

NORTHEY, R.A. **Low-cost uses of lignin, emerging technology of materials and chemicals from biomass** (ACS SYMPOSIUM SERIES 476), Washington, DC, 1992.

OGEDA, T. L. E., PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**, Vol. 33, No. 7, 1549-1558, 2010.

OLIVEIRA, L. K. **Desenvolvimento de materiais adsorventes de óleos a partir de resíduos da agroindústria e sua aplicação na ração de aves**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, p. 74, 2009.

PAN, X., KADLA, J.F., EHARA, K., GILKES, N., SADDLER, J.N. Organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: relationship between lignin structure extraction conditions and antioxidant activity. **Journal Agriculture Food Chemistry**, 54, 5806-13, 2006.

PAN, X., XIE D., YU R.W., SADDLER J.N. The bioconversion of Mountain Pine Beetle-Killed Lodgepole Pine to fuel ethanol using the organosolv process. **Biotechnology Bioengineering**, 101(1), 39–47, 2008.

PASQUINI, D., PIMENTA M. T. B., FERREIRA, L. H., SILVA-CURVELO A. A. Extraction of lignin from sugar cane bagasse and *Pinus taeda* wood chips using ethanol - water mixtures and carbon dioxide at high pressures. **Journal of Supercritical Fluids**, 36, 31–39, 2005.

PEREIRA, A. A, MARTINS, G. F, ANTUNES, P. A., CONRRADO, R., PASQUINI, D., JOB, A. E., Lignin from sugar cane bagasse: extraction, fabrication of nanostructured films, and application. **Langmuir**, 23, 6652–9, 2007.

PEREIRA, M. A. **Confecção de móveis com a madeira de *Coffea arabica L.*** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, p.59, 2008.

PITARELO, A. P. **Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da palha de cana-de-açúcar à bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática.** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, p.125, 2007.

PYE, E.K. **Industrial lignin production and applications.** In: KAMM, B., GRUBER, P.R., KAMM, M. (Eds.). *Biorefineries Industrial Processes and Products*. Wiley-VCH, Winheim, 2008, p. 165–200.

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

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

RAVEENDRAN, K., GANESH, A., KHILAR, K. C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. **Fuel**, v. 74, p. 12-22, 1995.

RODRIGUES, M.A., IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos** – Uma estratégia sequencial de planejamentos. Ca1 Ed. Campinas, SP. Editora: Casa do Pão, 2005.

SÁNCHEZ, C. G. **Tecnologia da gaseificação de biomassa**. Campinas, SP. Editora: Átomo, 2010, p. 189.

SAHA, B.C., ITEN, L.B., COTTA, M.A., WU, Y.V. Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol. **Process Biochemistry**, 40, 3693-3700, 2005.

SALAZAR, R. F. S.; SILVA, G. L. P.; SILVA, M. L. C. P. Estudo da composição da palha de milho para posterior utilização como suporte na preparação de compósitos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., 2005, Campinas. **Anais...** Campinas: Unicamp, 2005.

SARKANEN, K.V., & LUDWIG, C. H. **Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions**. New York, Wiley-Interscience, 1971.

SEYE, O., CORTEZ, L. A. B.; GÓMEZ, E. O. **Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos**. In: _____. Energia no meio rural. [S.l.: s.n.], 2003. Disponível: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022000000200022&script=sc_arttext>. Acesso ago. 2011.

SHEN, S., WEN, L., ZONG-GING, B., HONG-WEI, X., JIN, B. Production of hydrogen by steam gasification from lignin with $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ / NaOH / $\text{Al}(\text{OH})_3$ catalyst. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, 38 (3), 270-274, 2010.

SHEN, S., et al., Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass. **Fuel**, 88, 1810-1817, 2009.

SILVA, A. M., BENTES, M. A.; MEDRADO, S. B., CARVALHO JÚNIOR, J. A. Estudo da utilização da biomassa em substituição parcial ao carvão mineral na fabricação do coque na coqueira da CSN. **Revista Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v. 5, n. 1, p. 40-45, 2008.

SOUZA, R. C. R.; SEYE, O., SANTOS, E. C. S., MORAIS, M. R., DINIZ, J. T. A., BARROS, A. O., BARROSO, L. N. Estudo do aproveitamento de biomassa para produção de eletricidade no Estado de Roraima: relatório final. Manaus: CDEAM/UFAM, 2005, p.43.

SLUITER, A., HAMES, B., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J., TEMPLETON, D., CROCKER, D. **Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass.** Golden, CO, NREL, 2007.

SUN, Y., LIN, L., PANG, C.S., DENG, H.B., PENG, H., LI, J.Z., HE, B.H., LIU, S.J., Hydrolysis of cotton fiber cellulose in formic acid. **Energy Fuels**, 21 (4), 2386– 2389, 2007.

STATISTICA. Statistical Software. Trial Version - 10. Copyright by STATSOFT (2012). Disponível em <<http://www.statsoft.com>>. Acesso em mai. 2012.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T-222 om-06.** Acid insoluble lignin in Wood and pulp, in *Tappi Test Methods*. Atlanta, GA.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T-203 om-93.** Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp, Atlanta, GA.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T-264 om-97.** Preparation of wood for chemical analysis, in *Tappi Test Methods*. Atlanta, GA.

Technical Association of the pulp and paper industry. **TAPPI T-257 om-02.** Sampling and preparation wood for analysis, in *Tappi Test Methods*. Atlanta, GA.

THAMMASOUK, K., TANDJO, D., PENNER, M. Influence of extractives on the analysis of herbaceous biomass. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 45, 437-443, 1997.

TURRIONI, J.B, MELLO, C.H.P. **Metodologia de Pesquisa em Engenharia de Produção:** estratégias, métodos e técnicas para condução de pesquisas quantitativas e qualitativas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção da Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, Itajubá-SP, 2012.

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

VAMVUKA, D., KARAKAS E., KASTANAKI E., GRAMMELIS P. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. **Fuel**, 82, 1949-60, 2003.

VERVERIS, C., GEORGHIOU, K., CHRISTODOULAKIS, N., SANTAS P., SANTAS R. Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production. **Industrial Crops and Products**, 19, 245-254, 2004.

VARGA, E, SCHMIDT AS, RECZEY K, THOMSEN AB. Pretreatment of corn stover using wet oxidation to enhance enzymatic digestibility. **Applied Biochemistry Biotechnology**, 104, 37, 2003.

VASQUEZ, G, FREIRE S, RODRIGUEZ-BONA C, GONZALEZ J, ANTORRENA G. Acetosolv pine lignin as copolymer in resins for manufacture of exterior grade plywoods. **J. Wood Chemistry Technology**, 19(4), 357-78, 1999.

WANG, S., WANG, K., LIU, Q., GU, Y., LUO, Z., CEN, K., FRANSSON, T., Comparison of the pyrolysis behavior of lignins from different tree species. **Biotechnology Advances**, 27562-567, 2009.

WORLD ENERGY ASSESSMENT. WEA. Energy and the challenge of sustainability. United Nations Development Programme, (UNITED NATIONS DEVELOPMENT OF ECONOMIC AND SOCIAL AFFAIRS AND WORLD ENERGY COUNCIL), 2010. Disponível em: <<http://www.undp.org/energy/activities/wea/index.html>> Acesso em nov. 2011.

XU, F., SUN, J. X., SUN, R. C., FOULER, P., BAIRD, M. S. Comparative study of organosolv lignins from wheat straw. **Industrial Crops and Products**, 23, 180-193, 2006.

XU, J, THOMSEN M. H, THOMSEN A. B. Pretreatment on corn Stover with low concentration of formic acid. **Journal of Microbiology Biotechnology** 19, 845, 2009.

YOSHIDA, Y., DOWAKI K., MATSUMURA Y., MATSUHASHI R., LIE D., ISHITANI H., KOMIYAMA H. Comprehensive comparison of efficiency and CO² emissions between biomass energy conversion technologies position of supercritical water gasification in biomass technologies. **Biomass & Bioenergy**, 25, 257-72, 2003.

YOSHIDA, T., MATSUMURA, Y., Gasification of cellulose, xylan, and lignin mixtures in supercritical water. **Industrial Engineering Chemical Resources**, 40, 5469–5474, 2001.

YU, J., ZHANG J. B, HE J., LIU Z. D, YU Z. N. Combinations of mild physical or chemical pretreatment with biological pretreatment for enzymatic hydrolysis of rice hull. **Bioresource Technology**, 100, 903, 2009.

ZHANG, Y. H. P, DING, S. Y, MIELENZ, J. R, CUI, J. B, ELANDER, R. T, LASER, M. Fractionating recalcitrant lignocellulose at modest reaction conditions. **Biotechnology Bioengineering**, 97, 214, 401-404, 2007.

ZHANG, M. A, QI, W., LIU, R., SU, R. X., WU, S., HE, Z. Fractionating lignocellulose by formic acid: Characterization of major components. **Biomass & Bioenergy** 34, 525-532, 2010.

ZHAO, X., LIU, D. Chemical and thermal characteristics of lignins isolated from Siam weed stem by acetic acid and formic acid delignification. **Industrial Crops and Products**, 32, 284-291, 2010.