



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS



**ESTUDO DO CONTEÚDO CALORÍFICO DE LIGNINAS EXTRAÍDAS DE
DIFERENTES FONTES DE BIOMASSA VEGETAL**

GABRIELA CIRIBELLI SANTOS POMPÊU

UBERLÂNDIA

2019



GABRIELA CIRIBELLI SANTOS POMPÉU

**ESTUDO DO CONTEÚDO CALORÍFICO DE LIGNINAS EXTRAÍDAS DE
DIFERENTES FONTES DE BIOMASSA VEGETAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia do Biocombustível, Instituto de Química, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, sob orientação do Professor Doutor Reinaldo Ruggiero. Número de matrícula do discente: 11712PGB009.

UBERLÂNDIA

2019



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em
Biocombustíveis, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 028/PPBIC.

DATA: 26/02/2019

DISCENTE: Gabriela Ciribelli Santos Pompêu

MATRÍCULA: 11712PGB009

TÍTULO DO TRABALHO: "Estudo do conteúdo calorífico de ligninas extraídas de cinco diferentes fontes de biomassa vegetal."

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Biocombustíveis

LINHA DE PESQUISA: Produtos e coprodutos.

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO:

Às treze horas e trinta minutos do dia vinte e seis de fevereiro do ano dois mil e dezenove, no(a) Auditório 3C, da Biblioteca no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Moílton Ribeiro Franco Júnior, da(o) Faculdade de Engenharia Química, da Universidade Federal de Uberlândia, e Patrícia Gontijo de Melo, do(a) Instituto Federal Triângulo Mineiro, e Reinaldo Ruggiero, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPBIC. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será ESTUDO DO CONTEÚDO CALORÍFICO DE LIGNINAS EXTRAÍDAS DE DIFERENTES FONTES DE BIOMASSA VEGETAL

____ / ____ / ____ / ____ / ____ / ____
Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de ____ dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 15 horas e 30 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Moílton Ribeiro Franco Jr.
Prof(a). Dr(a). Moílton Ribeiro Franco Júnior

Patrícia Gontijo de Melo
Prof(a). Dr(a). Patrícia Gontijo de Melo

Reinaldo Ruggiero
Prof(a). Dr(a). Reinaldo Ruggiero

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

- P788e Pompêu, Gabriela Ciribelli Santos, 1993
2019 Estudo do conteúdo calorífico de ligninas extraídas de diferentes
fontes de biomassa vegetal [recurso eletrônico] / Gabriela Ciribelli
Santos Pompêu. - 2019.
- Orientador: Reinaldo Ruggiero.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.1276>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.
1. Biocombustíveis. 2. Lignina. 3. Biomassa. 4. Energia. I. Ruggiero,
Reinaldo, 1949, (Orient.) II. Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis. III. Título.

CDU: 662.756

Angela Aparecida Vicentini Tzi Tziboy – CRB-6/947

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à Deus, pela vida e por conceder sabedoria e persistência para seguir em frente.

Aos meus pais e meu irmão, por todo o amor, incentivo, paciência e suporte dedicados a mim. Obrigada por serem meu exemplo.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero, pela compreensão, confiança, por sempre me orientar com dedicação, e por todos os ensinamentos dados durante os anos de pesquisa.

A todos os professores de Pós-Graduação em Biocombustíveis, que, de algum modo, contribuíram para minha formação acadêmica e pessoal, em especial os professores Dr. Daniel Pasquini, Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior e Dra. Patrícia Gontijo de Melo, pela participação e contribuições que ofereceram no exame de qualificação e defesa.

Aos funcionários e colaboradores de todos os laboratórios da Universidade Federal de Uberlândia, em especial às equipes do Laboratório de Fotoquímica e Materiais Lignocelulósicos; Laboratório de Apoio Multusuário; Laboratório de Química Ambiental (LAQAMB); Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM); além do Laboratório do Centro Universitário de Patos de Minas e Laboratório de Instrumentação do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (Serra/ES); pela atenção na execução de toda a parte experimental, bem como a utilização dos laboratórios e equipamentos.

A todos os meus amigos de caminhada do programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis, em especial Bárbara Nascimento, Emily Alves, Lynicker Yan Dourado e Karoline Ribeiro, por toda ajuda e compartilhamento de conhecimentos ao longo desses anos.

Aos meus amigos que me receberam de braços abertos em Uberlândia, Lucas Henrique dos Reis e Érica Karoline dos Reis, meu agradecimento por toda a ajuda, carinho e hospitalidade.

Aos meus amigos de vida e família, obrigada por toda a amizade, carinho e companheirismo.

Aos meus colegas do laboratório de Fotoquímica e Materiais Lignocelulósicos da Universidade Federal de Uberlândia, pela colaboração e apoio durante a execução das análises laboratoriais.

E a todos que de alguma forma me ajudaram, cada um à sua maneira, sempre com a mesma importância, na realização deste estudo e na caminhada até aqui, minha eterna gratidão.

“Estou entre aqueles que pensam que a ciência tem uma grande beleza”

Marie Curie

Resumo: Um dos avanços das novas tecnologias aplicadas nas biorrefinarias tende a desestruturar o complexo lignocelulósico das plantas, aproveitando as frações de hemicelulose e celulose, gerando assim, um novo subproduto orgânico: a lignina. Essa macromolécula ocupa a posição de segundo material orgânico vegetal mais abundante, responsável por cerca de 30 % dos carbonos e 40 % da energia dos materiais lignocelulósicos. O presente trabalho visa analisar e caracterizar, termodinamicamente, as ligninas extraídas de cinco plantas geradoras de grande quantidade de biomassa lignocelulósica no Brasil; cana-de açúcar, eucalipto, macaúba, manga e abacaxi. A metodologia se baseia em duas partes: a primeira envolve a caracterização dos materiais em foco (as ligninas), com análises de Teor de Lignina (KLASON), UV-Vis, MEV, FTIR, CHN, DRX e Teores de Cinzas e Umidade, e a segunda, objeto central deste trabalho, na determinação do conteúdo energético das amostras, voltada para TGA, DSC, Poder Calorífico e Carbono Orgânico Total (COT). Como a biomassa vegetal é composta principalmente de celulose e lignina em quase 100 %, num segundo momento também se correlaciona os resultados obtidos com o conteúdo energético da biomassa (material) de origem de cada lignina, fazendo a suposição de que o conteúdo calorífico da celulose é constante, visando o aproveitamento calorífico e energético dessas biomassas para aplicação na conversão de energia térmica.

Palavras-chave: Lignina. Biomassa. Poder calorífico. Energia.

Abstract: One of the advances of the new technologies applied in biorefineries tends to destructure the complex lignocellulosic of the plants, taking advantage of fractions of hemicellulose and cellulose, this generating a new organic byproduct: lignin. This macromolecule occupies the second position of most abundant vegetable organic material, responsible for about 30% of the carbons and 40% of the energy of the lignocellulosic materials. The present study aims to analyze and characterize thermodynamically, the lignins extracted five plants generating large quantities of lignocellulosic biomass in Brazil; cane sugar, eucalyptus, macaúba, mango and pineapple. The methodology is based on two parts: the first involves the characterization of the materials in focus (lignins), with Lignin Content (KLASON), UV-Vis, MEV, FTIR, CHN, DRX and levels for ash and moisture, and the second, main object of this work, in determining the energy content of the samples, focused on TGA, DSC, Calorific Value and Total Organic Carbon (TOC). As the biomass plant is composed mainly of cellulose and lignin in almost 100%, in a second moment also correlates the results obtained with the energy content of the biomass (material) of origin of each lignin, making the assumption that the calorific content of the cellulose is constant, aiming at the calorific and energy utilization of these biomasses for application in the conversion of thermal energy.

Keywords: Lignin. Biomass. Calorific power. Energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da lignina.....	14
Figura 2 - Principais unidades aromáticas presentes na lignina	15
Figura 3 - Composição do fruto da macaúba.....	18
Figura 4 - Composição do abacaxi	19
Figura 5 - Componentes do fruto.....	20
Figura 6 - Espectros de absorção de luz UV-visível para as ligninas analisadas	31
Figura 7 - MEV da amostra LigBg ampliada	32
Figura 8 - MEV da amostra LigEu ampliada	33
Figura 9 - MEV da amostra LigMc ampliada	34
Figura 10 - MEV da amostra LigA ampliada	35
Figura 11 - MEV da amostra LigMg ampliada	36
Figura 12 - Espectro na região do infravermelho das ligninas	37
Figura 13 - DRX das amostras de lignina.....	41
Figura 14 - DSC das amostras de lignina.	42
Figura 15 - DSC das amostras de lignina 1 ^a varredura	43
Figura 16 - DSC das amostras de lignina 2 ^a varredura.....	43
Figura 17 - TG das amostras de lignina.....	45
Figura 18 - DTG das amostras de lignina.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores numéricos referentes a massa de cada pastilha, à pressão de O ₂ no cilindro e a variação de temperatura do processo	27
Tabela 2 - Composição do teor de lignina nas amostras provenientes do bagaço de cana (LigBg), eucalipto (LigEu), macaúba (LigMc), abacaxi (LigA) e manga (LigMg)	29
Tabela 3 - Teor de umidade (TU) e teor de cinzas (TC) nas amostras provenientes do bagaço de cana (LigBg), eucalipto (LigEu), macaúba (LigMc), abacaxi (LigA) e manga (LigMg), com suas respectivas referências.....	29
Tabela 4 - Principais frequências apresentadas para cada amostra de lignina.	38
Tabela 5 - Atribuições das frequências no infravermelho para as ligninas	39
Tabela 6 - Resultados da análise elementar com os teores de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H), presentes em cada amostra de lignina provenientes do bagaço de cana (LigBg), eucalipto (LigEu), macaúba (LigMc), casca do abacaxi (LigA) e manga (LigMg).	40
Tabela 7 - Halos ou picos mais intensos apresentados para cada amostra de lignina	42
Tabela 8 - Temperaturas iniciais, finais e médias dos eventos térmicos observados por TG. .	45
Tabela 9 - Resultados de calor específico para as amostras de lignina de bagaço (LigBg), eucalipto (LigEu), macaúba (LigMc), abacaxi (LigA) e manga (LigMg).....	46
Tabela 10 - Correlação entre poder calorífico encontrado em cada amostra, com as respectivas biomassas, cujos dados foram referenciados de outras pesquisas.	47
Tabela 11 - Análise de carbono orgânico total (TOC), com os índices de carbono total (TC) e carbono inorgânico (IC), das amostras de lignina provenientes do bagaço de cana (LigBg), eucalipto (LigEu), macaúba (LigMc), abacaxi (LigA) e manga (LigMg).....	48

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CI – Carbono Inorgânico
COT – Carbono Orgânico Total
CT – Carbono Total
DRX - Difratometria de raios-X
DSC – Análise calorimétrica exploratória diferencial
DTG – Termogravimetria Derivada
FTIR – Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier
LigA – Lignina da Casca do Abacaxi
LigBg – Lignina do Bagaço de Cana-de-açúcar
LigEu – Lignina de Eucalipto
LigMc – Lignina do endocarpo da Macaúba
LigMg – Lignina do caroço de Manga
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
PCI – Poder Calorífico Inferior
PCS – Poder Calorífico Superior
RPM – Rotações por minuto
TC – Teor de Cinzas
TG - Termogravimetria
TGA - Análise termogravimétrica
TU – Teor de Umidade
UV – Ultravioleta
Vis – Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 LIGNINA.....	14
2.1.1 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	16
2.1.2 EUCALIPTO	17
2.1.3 MACAÚBA	17
2.1.4 ABACAXI	18
2.1.5 MANGA	19
2.2 CAPACIDADE TÉRMICA E APROVEITAMENTO ENERGÉTICO	20
3 METODOLOGIA.....	22
3.1 MATERIAIS.....	22
3.2 MÉTODOS	22
3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGNINAS	23
3.2.1.1 Teor de lignina nas amostras (KLASON).....	23
3.2.1.2 Análise espectroscópica na região do ultravioleta (UV-Vis).....	24
3.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	24
3.2.1.4 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	24
3.2.1.5 Análise elementar das ligninas (CHN)	25
3.2.1.6 Análise de difratometria de raios-X (DRX)	25
3.2.1.7 Teor de umidade	25
3.2.1.8 Teor de cinzas	26
3.2.2 ANÁLISE TÉRMICA DAS LIGNINAS.....	26
3.2.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)	26
3.2.2.2 Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC)	27
3.2.2.3 Poder Calorífico	27
3.2.2.4 Carbono Orgânico Total (TOC).....	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGNINAS	29
4.1.1 Caracterização das ligninas selecionadas.....	29
4.1.2 Análise espectroscópica na região do ultravioleta (UV-Vis).....	30
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
4.1.5 Análise elementar das ligninas (CHN)	40

4.1.6 Análise de difratometria de raios-X (DRX)	41
4.2 ANÁLISE TÉRMICA DAS LIGNINAS.....	42
4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA) e Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC)	42
4.2.2 Poder Calorífico	46
4.2.3 Análise de teor total de carbono orgânico (TOC)	48
5 CONCLUSÃO	50
REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

A lignina, um dos componentes que constituem a biomassa lignocelulósica, provém de recursos renováveis, apresentada estruturalmente, como uma macromolécula fenólica amorfa, de estrutura complexa, heterogênea, tridimensional, com alto teor de carbono, presente em todos os vegetais e ocupa a posição de segunda macromolécula orgânica vegetal mais abundante da natureza e a primeira em estruturas aromáticas (SOUTO *et al.*, 2015).

Tal fonte renovável tem se tornado uma alternativa nos dias atuais, pois reduz os impactos ambientais e disponibiliza energia elétrica a custos reduzidos, além de se tratar de uma fonte de energia limpa e renovável, a lignina pode ser utilizada para produzir energia através de uma usina termelétrica, ou seja, cogeração de energia elétrica a partir de sua queima (FERNANDES; MIGUEL, 2011).

Algumas pesquisas relacionam a quantidade de lignina presente na madeira e o poder calorífico e comprovam que quanto maior o teor de lignina encontrado, maior seu poder calorífico. Tal observação aponta o uso da lignina na geração de energia (QUINELATO, 2016).

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar diferentes tipos de lignina presentes em materiais que produzem grandes quantidades de biomassa vegetal, resultantes de processos industriais tais como: indústria de açúcar e álcool, indústria de sucos e compotas de manga e abacaxi, resíduos lignocelulósicos da produção de polpa de papel de eucalipto e resíduos das indústrias de extração do óleo da macaúba. Analisar e caracterizar, termodinamicamente, as ligninas extraídas destas biomassas por métodos similares, deslignificação básica com solução de hidróxido de sódio, focando no estudo calorífico individual de cada amostra e correlacionando essas energias caloríficas com a da biomassa de origem, com o intuito de avaliar o melhor aproveitamento energético. As termoelétricas, por exemplo, em tempos de crise hídrica, são as alternativas de produção de energia elétrica queimando combustíveis fósseis. A possibilidade de queima de resíduos da biomassa vegetal, é a alternativa viável com a vantagem de ser uma fonte renovável. Assim, é possível fazer uma correlação energética (termoquímica) entre os materiais dos quais as ligninas foram extraídas e as próprias ligninas, o que possibilitaria, a estas biomassas, serem utilizadas no aproveitamento energético de maneira mais adequada e eficaz.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 LIGNINA

A lignina é uma macromolécula amorfa de rede tridimensional complexa, e constituída a partir de três álcoois fenilpropanos, que se diferenciam devido aos grupos metoxilas substituintes no anel aromático (MEEK *et al.*, 2016). A origem da sua palavra vem de *lignum* que significa madeira, e, depois da celulose, a lignina é a segunda macromolécula natural vegetal mais abundante, estimando-se um montante de 300 Gton métricas na biosfera (SILVA, 2014).

Analizando os tipos de ligações e grupos funcionais presentes na lignina, foi possível construir alguns modelos estruturais. A primeira fórmula estrutural foi proposta por Freudenberg em 1968, para lignina de madeira, que posteriormente foi confirmada por outros pesquisadores, é representada esquematicamente na Figura 1. Atualmente, sabe-se que a lignina pode apresentar diferentes estruturas de acordo com os variados tipos de vegetais e regiões de cultivo dos mesmos (SILVA, 2014).

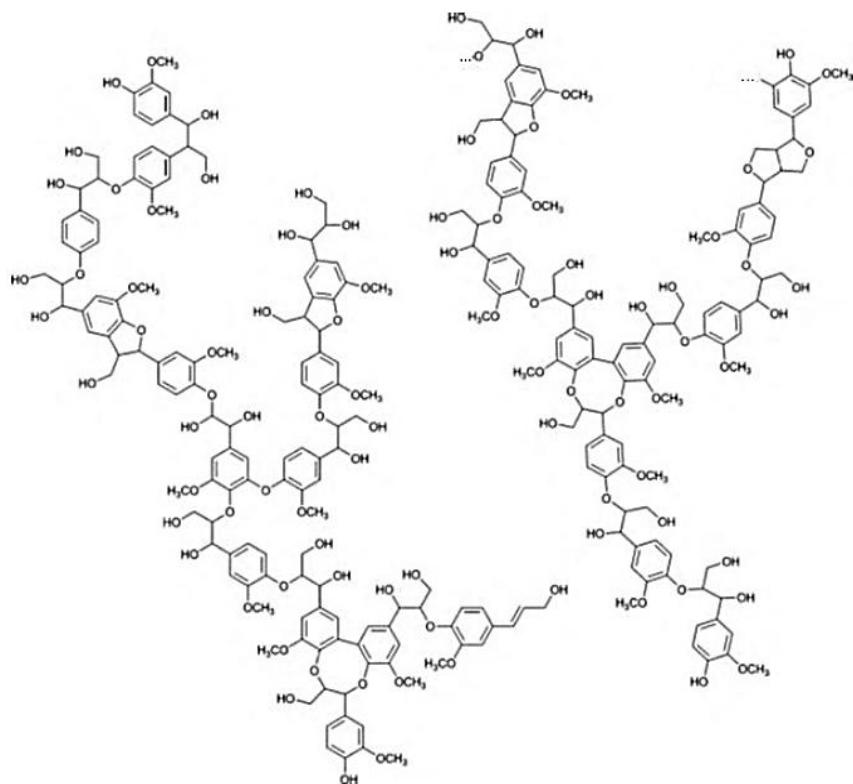


Figura 1 - Estrutura da lignina (SJÖSTROM, 1981).

Sua estrutura aromática é formada por ligações éter biologicamente estáveis e por unidades fenilpropano (C_9) derivadas da biossíntese oxidativa dos três alcoóis precursores: trans-p-cumárico (álcool cumarílico), trans conífero (álcool coniferílico) e trans sinapílico (álcool sinapílico) (SILVA e CRUZ, 2015).

É possível notar certas diferenças da lignina extraída da madeira oriunda de folhosas, coníferas e gramíneas. Isso, pois, a lignina pode ser composta por três subunidades essenciais: a guaiacila (G), a p-hidroxifenila (H) e a siringila (S), representadas na Figura 2. E, de acordo com sua origem, essas unidades se encontram em diferentes proporções no vegetal, determinando assim, propriedades distintas para cada uma delas no processo de extração (SOUTO *et al.*, 2015).

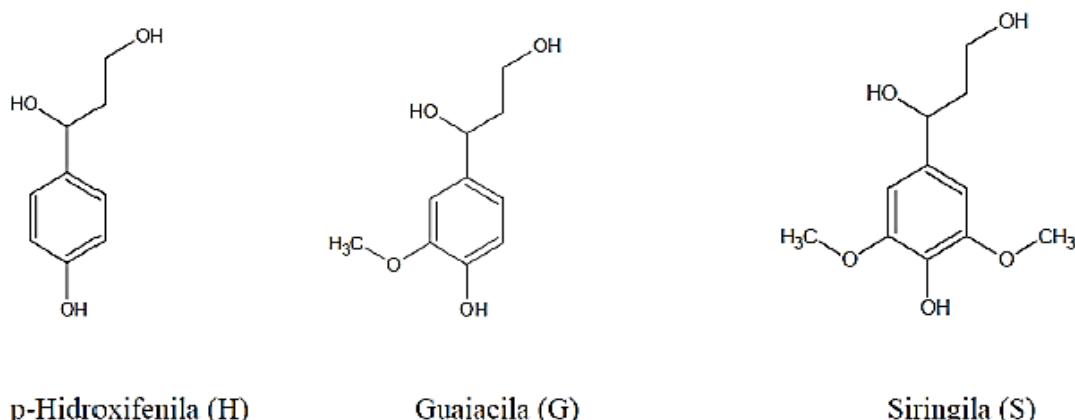


Figura 2 - Principais unidades aromáticas presentes na lignina (SILVA, 2014).

Normalmente, os monômeros de guaiacila (G) e siringila (S) estão presentes em maiores quantidades. Mesmo que a diferença entre eles possa estar só na metilação (a guaiacila está metilada unicamente na posição 3-hidroxil, enquanto a siringila é metilada tanto na posição 3- quanto na 5-hidroxil), quanto maior for a proporção de guaiacila, maior será a dureza do composto. Por outro lado, quanto maior for a proporção de siringila, mais maleável será o composto e mais fácil é sua extração.

A lignina é responsável por cerca de 30 % dos carbonos da natureza e 40 % da energia dos materiais lignocelulósicos, industrialmente pode ser obtida como produto secundário da polpação celulósica e do bioetanol de segunda geração (SILVA, 2014).

Dentre os aspectos estruturais da lignina, observa-se também que ela não possui uma estrutura química totalmente conhecida devido a vários fatores, sendo um deles, as

alterações que sofre durante as práticas de seu isolamento, que alteram sua estrutura original, como a deslignificação. Outro fator é a sua amorficidade, que inviabiliza a determinação precisa de sua estrutura. Por isso se faz necessário avaliar as alterações estruturais das ligninas extraídas por diferentes métodos, a fim de destiná-las às melhores aplicações (QUINELATO, 2016).

2.1.1 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, e com isso é também o maior gerador de biomassa residual: bagaço e palha. O bagaço da cana-de-açúcar é um material composto por fibras lignocelulósicas, e é uma biomassa obtida após a moagem da cana nas usinas (QUINELATO, 2016).

Sua composição percentual média de cada um dos componentes que formam a fibra vegetal, em diferentes variedades de cana-de-açúcar é de 40-50 % de celulose, 20-40 % de hemiceluloses, 18-35 % de lignina (SUN *et al.*, 2011).

Muitas usinas de açúcar e álcool têm hoje, em sua grande maioria, a geração de energia própria, não necessitando assim de outro combustível senão do bagaço, o qual é produzido pelo processo da própria indústria sucroalcooleira. O bagaço da cana-de-açúcar é de tanta utilidade e com aplicação econômica tão importante que quase não pode ser mais considerado como resíduo (FERNANDES; MIGUEL, 2011).

O bagaço de cana-de-açúcar também pode ser aplicado em processos tecnológicos, gerando uma variedade de produtos com valor agregado, como em aplicações para materiais de construção civil e painéis acústicos, além de ser utilizado como substrato de elevado potencial energético, como etanol de segunda geração (QUINELATO, 2016).

O etanol de segunda geração, também conhecido como etanol celulósico, é visto como uma alternativa para ampliar a produção do álcool no Brasil, sem ter de investir diretamente em aumento da área e de matéria-prima, por se tratar de um aproveitamento de resíduos. Sua obtenção se baseia na sequência de alguns processos, sendo eles: pré-tratamento; hidrólise; fermentação; e purificação, obtendo o produto final. No pré-tratamento é onde ocorre a remoção das hemiceluloses e da lignina, que são descartadas do processo em forma de resíduos sólidos, não reutilizados (MARTINS *et al.*, 2014).

2.1.2 EUCALIPTO

O gênero *Eucalyptus* constitui a principal fonte de celulose no Brasil, correspondendo a 66,5 % do total de florestas plantadas no país, sendo que 70 % dessas áreas são destinadas à produção de celulose e papel, de acordo com CARDOSO *et al.* (2011). Mediante programas de melhoramento florestal está sendo cada vez mais pesquisado e aperfeiçoado.

O processo de polpação mais comum é o Kraft, utilizado nas indústrias de papel e celulose, com uma obtenção de aproximadamente 95 % da produção de polpa celulósica através deste processo. Ele se destaca também em sua aplicação para a conversão do eucalipto em polpa de celulose, sobretudo pela facilidade na deslignificação das fibras e no branqueamento da polpa celulósica (DIAS, 2014).

As indústrias de papel e celulose geram, durante o seu processo, toneladas de lignina como subproduto. No entanto, sua utilização comercial está limitada a menos de 2 % de sua produção, pois atualmente, a lignina contida no licor negro gerado nessas indústrias tem sido aplicada, principalmente, na queima para aproveitamento energético na própria planta industrial, mas também pode ser precipitada do licor negro para reaproveitamento em diversos usos, como por exemplo, fonte de compostos químicos (SOUTO *et al.*, 2015).

2.1.3 MACAÚBA

A macaúba, também conhecida como macaúva, coco-de-catarro, bacaiuva, bacaiuveira, coco-de-espinho, coco-baboso, macacaúba, macaíba, macajuba, macaibeira, mucajá, mucaiá, mucajuba, possui nome científico *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart., e pertence à família Arecaceae (MELO, 2015).

É considerada a palmeira de maior disseminação no Brasil, com ocorrência de populações naturais em quase todo território, amplamente espalhada pelas áreas de Cerrado. É vista como espécie pioneira, comum em áreas que sofreram intervenção antrópica recente, principalmente pastagens, sendo menos encontrada em matas nativas fechadas (RIGUEIRA *et al.*, 2017).

O fruto da macaúba é uma das partes de maior importância dessa palmeira, principalmente pelo potencial produtivo que possui, e está dividido em 4 partes: casca (epicarpo), polpa (mesocarpo), castanha (endocarpo) e amêndoas (endosperma), ilustrado na

Figura 3. Além de ser consumido *in natura*, o fruto também pode ser utilizado para a extração de óleos contidos na polpa e na amêndoas, para as indústrias farmacêuticas, cosméticas e até mesmo de biodiesel. O endocarpo, por sua vez, tem sido utilizado para produção de carvão devido à alta densidade e poder calorífico que possui. Apresenta altos teores de lignina, maior resistência à decomposição térmica, o que demanda temperaturas mais elevadas para a sua carbonização. Além disso, endocarpo também pode ser usado como combustível para caldeiras, substituto da brita de concreto e ser utilizado como material de artesanato (CARVALHO *et al.*, 2011).

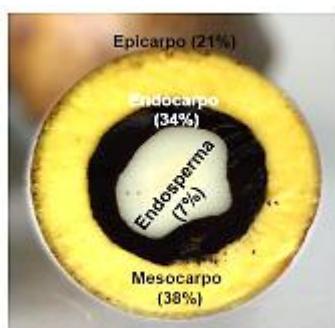


Figura 3 - Composição do fruto da macaúba (CARVALHO *et al.*, 2011)

2.1.4 ABACAXI

O abacaxizeiro (*Ananas comosus* L. Merril) pertence ao gênero Ananas, que é o mais importante da família Bromeliaceae, do ponto de vista econômico. Seu cultivo concentra-se em seis países que correspondem por mais de 59 % da produção mundial (LEONEL *et al.*, 2014).

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de abacaxi, ficando atrás da Tailândia e da Filipinas. Em sua maioria, o fruto se destina ao processamento de suco, gerando em média 50 % do peso total da matéria-prima em resíduos sólidos, o que equivale em torno de um milhão de toneladas de bagaço seco por ano, comumente usados como ração animal ou descartados sem tratamento (SILVA, 2011).

Várias pesquisas têm sido desenvolvidas para o aproveitamento dos resíduos do abacaxi, e uma das alternativas está relacionada na aplicação do substrato de baixo custo para produção de etanol por fermentação (LEONEL *et al.*, 2014).

De acordo com SILVA, (2011), a casca do abacaxi é rico em sacarose, outros açúcares fermentescíveis, baixa umidade e teores elevados quanto ao material lignocelulósico,

composto por alta fração de hemiceluloses (40 %), lignina (5 %), celulose (30 %), e baixo teor de cinzas (0,1 %). Na Figura 4 pode-se observar a composição do fruto de maneira detalhada. Os componentes químicos da biomassa lignocelulósica, podem variar de acordo com a época do ano que são produzidos, dependendo do tipo de fertilizantes e outros elementos inseridos no plantio. Dentro da composição química de uma biomassa é possível estar presente alguns minerais tais como: cálcio, fósforo, magnésio, potássio, sódio, cobre e iodo (SANTOS, 2018).

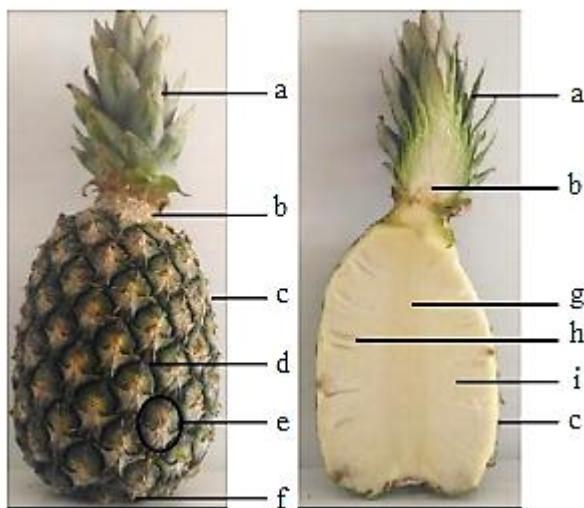


Figura 4 - Composição do abacaxi. a) Coroa; b) Ápice; c) Casca; d) Malha; e) Frutículos; f) Base; g) Coração ou eixo central; h) Frutilho tipo baga e i) Polpa (SANTOS 2018).

2.1.5 MANGA

O Brasil é o sétimo produtor mundial de manga e, dentre as cultivares de importância comercial, sendo o tipo Tommy Atkins é a mais plantada e exportada pelo país. No processo industrial dessa matéria-prima, cascas e caroços são desprezados e correspondem cerca de 16,0 % do fruto (MARQUES *et al.*, 2010). Ainda hoje, o destino desses resíduos gerados no processamento de frutas, tais como a manga, é feito de maneira inapropriada, sendo necessário incentivo para desenvolvimento de pesquisas que busquem uma utilização de modo eficiente e seguro para o meio ambiente (CORDEIRO, 2013).

Novos estudos utilizando o caroço de manga como matéria-prima vem se iniciando, trazendo essa biomassa como uma alternativa interessante, fonte de celulose devido ao crescimento das atividades do setor de fruticultura. O caroço é constituído de componentes como celulose, hemiceluloses e lignina, sendo este último componente uma substância

química que confere rigidez à parede celular e age como um agente permanente de ligação entre as células (MEIRELES *et al*, 2009).

O fruto constitui-se de duas partes principais: pericarpo e semente (Figura 5). O pericarpo é composto de três camadas: epicarpo (casca), mesocarpo (polpa) e endocarpo (castanha/caroço). Já a semente, é formada pelo tegumento (envoltório rígido) e pelas amêndoas, constituída pelo embrião e endosperma (CORDEIRO, 2013).

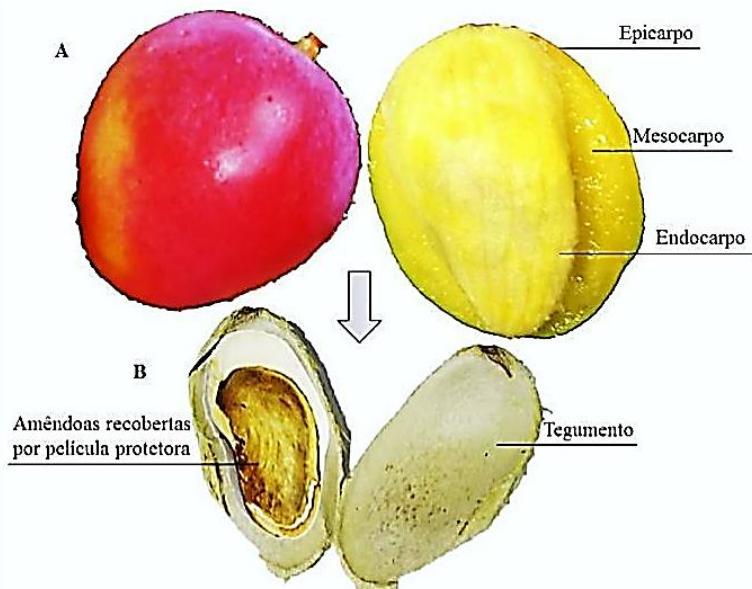


Figura 5 - Componentes do fruto (A) e da semente (B) (CORDEIRO 2013).

2.2 CAPACIDADE TÉRMICA E APROVEITAMENTO ENERGÉTICO

A forma como os materiais reagem a estímulos térmicos, mecânicos e termomecânicos permite aferir importantes parâmetros termodinâmicos dos materiais. Dentre as principais técnicas destacam-se: a Termogravimetria-TG, que analisa a perda de massa dos materiais em função da temperatura, e a Termogravimetria Diferencial-DTG, que nos mostra claramente os eventos térmicos ocorridos devido às descontinuidades no processo térmico de perda de massa; a Calorimetria Diferencial Exploratória-DSC, que mostra os eventos térmicos que ocorrem na amostra em função da temperatura, tais como, perda de voláteis, cristalização, fusão, transição vítreo-Tg, oxidação e degradação.

Atualmente, as investigações cinéticas são uma das aplicações mais importantes da análise térmica. O conhecimento de parâmetros cinéticos, como a ordem da reação e a energia de ativação, é uma forma para determinar mecanismos de reações em fase sólida.

Dados cinéticos em fase sólida têm um interesse crescente dentre muitos processos tecnológicos, por exemplo, decomposição térmica de sólidos cristalinos e materiais energéticos, oxidação térmica e decomposição de polímero e carvão, cristalização de vidros e polímeros, pirólise e combustão de recursos de biomassa (SACCO, 2008).

O termo biomassa é utilizado para descrever os materiais naturais que podem ser vistos como combustíveis. Através da fotossíntese, as plantas capturam energia do sol e transformam em energia química, utilizando CO₂ e H₂O. Esta energia pode ser convertida em eletricidade, combustível ou calor. As fontes orgânicas que são usadas para produzir energias usando este processo são chamadas de biomassa. As vantagens da biomassa são: o baixo custo, ser renovável, permite o reaproveitamento de resíduos e é menos poluente que outras formas de energia como aquela obtida a partir da utilização de combustíveis fósseis como o petróleo e o carvão mineral (SACCO, 2008).

Uma das principais vantagens da biomassa é que, embora tenha eficiência reduzida, seu aproveitamento pode ser feito diretamente, por intermédio da combustão em fornos e caldeiras. E para melhorar sua eficiência de processo e minimizar os impactos socioambientais, novas tecnologias de conversão mais eficientes vem sendo desenvolvidas e aperfeiçoadas, como a gaseificação e a pirólise, sendo comum a cogeração em sistemas que utilizam a biomassa como fonte energética (FERNANDES; MIGUEL, 2011).

Dentre as aplicações da biomassa, destaca-se o emprego na produção de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos. De acordo com ANDRADE (2015), existem características fundamentais que capacitam determinada biomassa lignocelulósica para aplicação de um bom combustível, como alto poder colorílico, baixa temperatura de ignição, elevado teor de voláteis, baixa energia de ativação e baixo teor de cinzas. Esses parâmetros dependem não só da composição de cada biomassa, mas também de fatores operacionais durante a conversão térmica.

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

As ligninas foram extraídas de cinco diferentes tipos de biomassa pelo Laboratório de Fotoquímica e Materiais Lignocelulósicos – Universidade Federal de Uberlândia. Todas elas por deslignificação em meio básico com NaOH, na qual as biomassas foram colocadas em presença de hidróxido de sódio e levadas a um reator a 170 °C obtendo um licor negro. A lignina foi então precipitada com ácido sulfúrico (QUINELATO, 2016).

De cada biomassa, obteve-se um tipo de lignina, que foi submetida aos estudos de caracterização e análise térmica. Do bagaço-de-cana retiramos a lignina LigBg, do eucalipto retiramos a lignina LigEu, do endocarpo da macaúba retiramos a lignina LigMc, da casca do abacaxi retiramos a lignina LigA e do caroço de manga retiramos a lignina LigMg.

Utilizou-se também reagentes para a preparação das amostras e desenvolvimento das análises necessárias. Dentre eles citamos: ácido sulfúrico, dioxano-água, glicerol, hidróxido de sódio; todos em grau analítico, cedidos pela Universidade Federal de Uberlândia.

Os equipamentos para a realização das leituras das análises foram disponibilizados pela Universidade Federal de Uberlândia: Laboratório de Fotoquímica e Materiais Lignocelulósicos; Laboratório de apoio Multusuário; Laboratório de Química Ambiental (LAQAMB) e Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM). Os instrumentos de bancada para análises de teor de cinzas e umidade foram disponibilizados pelo Centro Universitário de Patos de Minas (UNIPAM).

As análises de Poder Calorífico e Análise Elementar, foram realizadas pelo Laboratório de Instrumentação do Núcleo de Competências em Química do Petróleo – NCQP, na Serra/ES.

3.2 MÉTODOS

A metodologia utilizada se baseiou em duas partes: a primeira envolve a caracterização dos materiais em foco (as ligninas), a segunda, objeto central deste trabalho é a

determinação do conteúdo energético das amostras. Como a biomassa vegetal é composta principalmente de celulose e lignina em quase 100 %, num segundo momento pode-se relacionar com o conteúdo energético da biomassa (material) de origem da lignina, fazendo a suposição de que o conteúdo calorífico da celulose é constante.

3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGNINAS

3.2.1.1 Teor de lignina nas amostras (KLASON)

Para determinação do teor de lignina presente em cada amostra, utiliza-se um procedimento químico conhecido como método Klason, que consiste na razão entre a massa residual obtida no fim do processo e a massa de amostra utilizada, sendo todas as amostras feitas em triplicatas. Nesse método, as amostras são submetidas a um procedimento constituído de agitação constante, 6 rpm, em solução com alta concentração de ácido sulfúrico, 15 mL de H₂SO₄ 72 %, em temperatura de 25 °C por 2 h; na sequência o caldo obtido foi transferido para um balão de 1,0 L adicionando-se 560 mL de água, e após a diluição foi levado ao refluxo por 4 h para completar a hidrólise dos carboidratos. Filtrou-se a lignina insolúvel obtida em funil de vidro sinterizado tipo 4 (previamente tarado) lavando-se várias vezes com água. A lignina insolúvel retida no funil foi então seca em estufa a 105 °C, até massa constante. O teor de lignina insolúvel foi calculado de acordo com a Equação (1) (CIPRIANO, 2015).

$$\%Lignina_{insolúvel} = \frac{m_1}{m_2} * 100 \quad (1)$$

Onde: “% Lignina _{insolúvel}” é a porcentagem de lignina Klason insolúvel em ácido sulfúrico da amostra, “m₁” é a massa de lignina insolúvel e “m₂” é a massa de amostra inicial.

O filtrado obtido da lignina insolúvel em meio ácido foi analisado através de espectroscopia na região de ultravioleta (UV), avaliando a absorbância nos comprimentos de onda de 280 e 215 nm. As amostras foram diluídas com solução de ácido sulfúrico 3 % até que a absorbância fosse menor que 1; para o cálculo do teor de lignina solúvel utilizou-se a Equação (2).

$$\%Lignina_{solúvel} = \frac{(4,538 \cdot A_{215}) - A_{280}}{300 \cdot P} * 100 \quad (2)$$

Onde: “% Lignina solúvel” é a porcentagem de lignina solúvel em ácido sulfúrico da amostra, “A₂₁₅” é a absorbância obtida no comprimento de onda 215 nm, “A₂₈₀” é a absorbância obtida no comprimento de onda 280 nm e “P” é o peso absolutamente seco da amostra utilizada na determinação da lignina Klason.

3.2.1.2 Análise espectroscópica na região do ultravioleta (UV-Vis)

Nesse contexto, os espectrogramas da lignina foram obtidos na faixa de 200 a 400 nm no espectrofotômetro Shimadzu UV-2501PC. Para isso, utilizou-se amostras de 5 mg de cada lignina dissolvidas em 10 mL de solução 90 % (v/v) de dioxano-água. Dessa alíquota, extraiu-se uma amostra de 1 mL e diluiu-se em 25 mL de uma solução 50 % (v/v) de dioxano-água.

3.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é um equipamento muito versátil para observação e análise de características microestruturais, fornecendo de maneira rápida, informações sobre morfologia, do material.

Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura, modelo Shimadzu SSX-550, para avaliação estrutural das diferentes ligninas, de maneira a acompanhar as morfologias dos materiais. Para tanto foram utilizados magnificações de 1.000, 2.000, 5.000 e 10.000 vezes.

3.2.1.4 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range - MIR da Perkin Elmer, com 16 acumulações na região compreendida entre 4000 e 220 cm⁻¹. As análises das amostras foram

feitas no estado sólido, com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. Submeteram-se cerca de 3 mg das amostras dos diferentes tipos de ligninas pura à análise do equipamento.

3.2.1.5 Análise elementar das ligninas (CHN)

A determinação da quantidade de carbono, nitrogênio e hidrogênio das amostras, foram realizadas por meio do equipamento da marca Thermo Scientific modelo Flash EA 1112. Foram necessários cerca de 2 mg de cada uma das amostras de ligninas, e os ensaios foram realizados em triplicata.

3.2.1.6 Análise de difratometria de raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X (DRX) traz informações sobre a estrutura cristalina dos materiais selecionados, bem como o tamanho médio das partículas dos cristais.

Para tal análise, utilizou-se o difratômetro XRD-6000 Shimadzu, onde cerca de 3 mg de cada amostra dos diferentes tipos de ligninas foram finamente macerados com um gral e pistilo de ametista e colocadas sobre uma lâmina de vidro própria do equipamento. Depois de inseridas no difratômetro, a leitura foi realizada em uma faixa de ângulos 2 θ de 5 - 45 graus, com passos de 0,05° e 1 segundo por passo.

3.2.1.7 Teor de umidade

As amostras foram introduzidas em uma estufa a 105 ± 10 °C até que a massa da amostra, em peso, ficasse constante. Os dados da balança junto da Equação (3), permitiram determinar o teor de umidade.

$$T_U (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100 \quad (3)$$

Onde “ T_U ” é a umidade da amostra em porcentagem, “ m_1 ” a massa inicial da amostra (úmida) e “ m_2 ” a massa final da amostra (seca).

3.2.1.8 Teor de cinzas

As amostras de ligninas (em massa constante) foram colocadas em uma mufla com temperatura de $710 \pm 10^\circ\text{C}$ por uma hora (sendo meia hora com a porta semiaberta e meia hora com a porta da mufla fechada). Assim, o teor de cinzas foi calculado utilizando a equação (4):

$$Tc (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100 \quad (4)$$

Onde “ Tc ” é o teor de cinzas, “ m_i ” a massa inicial (após análise do teor de umidade a 110°C e teor de voláteis a 850°C) e “ m_f ” a massa final da amostra.

3.2.2 ANÁLISE TÉRMICA DAS LIGNINAS

3.2.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) se baseia em uma técnica onde a perda de massa de uma substância em função da temperatura é acompanhada. Esse método possibilita conhecer a faixa de temperatura em que a amostra apresenta massa constante e a temperatura em que se decompõe. Assim, é possível aferir sobre características importantes do composto como: estabilidade térmica e oxidativa; taxa de decomposição térmica; composição; cinética de decomposição; tempo estimado de vida útil; e percentual de voláteis (RODRIGUES e MARCHETTO, 2002).

Utilizou-se um aparelho TGA-50 Shimadzu, sendo o processo efetuado com uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ até 850°C . Submeteram-se à análise aproximadamente 7 mg de cada tipo de lignina pura, em temperatura ambiente.

3.2.2.2 Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC)

Tal técnica permite avaliar a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura e assim apontar possíveis alterações no material. Este equipamento fornece dados de eventos endotérmico ou exotérmico, ocorrido em transições tais como temperatura de transição vítreia, combustão, degradação, decomposição, fusão, entre outros (RODRIGUES e MARCHETTO, 2002).

O equipamento DSC, modelo Q-20, TA Instruments, foi utilizado com uma programação com um ciclo de aquecimento em duas varreduras: a primeira sequência de 20°C a 220°C, e a segunda de 220°C a 420°C. Analisaram-se cerca de 7 mg de cada amostra das diferentes ligninas puras.

3.2.2.3 Poder Calorífico

Para a calibração da bomba calorimétrica, Tabela 1, utilizou-se 2,00527 kg de água destilada. Utilizou-se pavio de algodão de massa 5,05 mg e 10 cm de fio de ignição cuja capacidade calorífica é 2,3 cal cm⁻¹. O padrão utilizado foi o ácido benzóico, cujo calor de combustão já é conhecido e possui valor numérico de -3227 kJ mol⁻¹. O PCI (poder calorífico inferior) corresponde ao PCS (poder calorífico superior) subtraído do calor latente de vaporização da água. O vapor produzido é resultante da reação do hidrogênio com o oxigênio presente no combustível, de acordo com ANP (2008); Potter e Scott (2007).

Tabela 1 - Valores numéricos referentes a massa de cada pastilha, à pressão de oxigênio no cilindro e a variação de temperatura do processo de calibração.

Massa da Pastilha (g)	Pressão de O₂ (kgf/m²)	Variação de Temperatura (°C)	Capacidade calorífica do calorímetro (Cal °C⁻¹)
0,3176	15,0	0,81	98,84
0,2810	15,0	0,75	108,28
0,2892	15,0	0,81	105,95

Fonte: Autoria Própria, 2018.

A energia total na forma de calor que transitou entre sistema e vizinhança no processo de queima das pastilhas, foi calculada levando em conta todas as contribuições (que são possíveis de mensurar dadas as condições experimentais), levou-se em conta a combustão do ácido benzóico (padrão) e do fio (cuja capacidade calorífica é conhecida), Equação 5:

$$Q_{total} = Q_{fio} + Q_{Ac\ Benzóico} \quad (5)$$

Por fim, calculando-se o valor da capacidade calorífica média do calorímetro obtém-se que (Equação 6):

$$C_{cal} = 104,36 \text{ cal } ^\circ\text{C}^{-1} \pm 4,91 \quad (6)$$

Todos os experimentos foram realizados para obter os poderes calorífico das amostras de ligninas, foi realizado em triplicata, utilizando 0,500 g, aproximadamente da amostra, e usando uma pressão de 20 atm.

3.2.2.4 Carbono Orgânico Total (COT)

O teor de carbono orgânico (COT) foi determinado utilizando-se um analisador de carbono (Shimadzu TOC-VCPh/CPN), cujo método direto consiste na quantificação de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI), e o carbono orgânico total (COT) se dá pela subtração entre CT e CI. As amostras foram previamente solubilizadas, diluídas e filtradas em membranas de PTFE de 45 mm de diâmetro e de porosidade de 0,45 µm. Para todas as cinco amostras de lignina, foi necessário fazer as diluições, 1ppm, uma vez que esse tipo de equipamento têm limites de detecção na ordem de 10 µgC L⁻¹

A determinação de carbono total se dá pela combustão das amostras a 680 °C, na qual sofre catalisação por platina adsorvida em alumina, e em sequência, análise do gás resultante (CO₂) por absorção no infravermelho não dispersivo. Para a determinação de carbono inorgânico, o processo acrescenta ácido fosfórico 25 % (v/v) às amostras sob fluxo constante de ar sintético de alta pureza. Assim, o pH das amostras é reduzido, produzindo borbulhamento de ar, formando CO₂, o qual é deslocado para o detector do infravermelho (GONÇALVES 2016).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGNINAS

4.1.1 Caracterização das ligninas selecionadas

As Tabelas 2 e 3 apresentam os valores médios dos teores dos principais componentes das ligninas extraídas. Vale enfatizar que para cada tipo de lignina, houve uma perda de massa diferente, sendo que estas reduções estão associadas a eliminação de água e material orgânico que estavam presentes nas mesmas.

Tabela 2 - Composição do teor de lignina nas amostras provenientes do bagaço de cana (LigBg), eucalipto (LigEu), macaúba (LigMc), abacaxi (LigA) e manga (LigMg).

Amostra	Lignina Klason (%)			Referências	
	Insolúvel	Solúvel	Biomassa	Lignina (%)	Referência
LigBg	117,3	3,0	Bagaço de cana	20,88	Paula et al, 2011
LigEu	96,9	2,0	Eucalipto	27,30	Gomide, 2010
LigMc	38,6	3,0	Endocarpo Mac.	20,35	Rigueira, 2017
LigA	82,7	3,0	Casca do abacaxi	12,85	Santos, 2018
LigMg	70,8	5,0	Caroço de manga	25,12	Andrade, 2015

Fonte: Autoria própria, 2019.

Tabela 3 - Teor de umidade (TU) e teor de cinzas (TC) nas amostras provenientes do bagaço de cana (LigBg), eucalipto (LigEu), macaúba (LigMc), abacaxi (LigA) e manga (LigMg), com suas respectivas referências.

Amostra	TU %	TC %	Referências		
			TU %	TC %	Autores
LigBg	3,95	10,03	2,95	10,90	Chaves et al, 2014
LigEu	5,80	1,11	5,00	1,10	Santos, 2016
LigMc	8,49	3,98	8,52	1,90	Melo, 2015
LigA	6,03	4,68	5,64	4,62	Santos, 2018
LigMg	5,59	0,38	4,87	0,80	Andrade, 2015

Fonte: Autoria própria, 2019.

Na Tabela 2, pode-se observar, nas referências, as quantidades de lignina total em cada biomassa da qual as ligninas analisadas foram extraídas. Todas as biomassas, exceto a casca de abacaxi, apresentam uma variação mínima para a quantidade de lignina bruta presente em cada uma delas. Já na análise específica de teor de lignina na própria lignina extraída e analisada, observou-se que os teores de ligninas totais estão acima de 76 %, exceto para a lignina de macaúba com 41,6 %, e os teores de lignina solúveis em ácido sulfúrico, estão todas entre 2 e 5 %. Neste caso, deve-se salientar que a amostra de macaúba, ainda contém grande quantidade de outros componentes que não a lignina. Isto pode ser resultado da grande quantidade de óleo presente na amostra, que no processo de extração da lignina, não foi completamente retirado. Ou, o que é mais provável, que a presença do óleo tenha mascarado o processo de hidrólise do material.

O teor de umidade mostra a porcentagem de água presente em cada material, relacionado ao seu peso seco. A lignina, devido à grande presença de aromáticos na estrutura, tem um caráter mais hidrofóbico. Por sua vez, o teor de cinzas fornece a quantidade de resíduo inorgânico que permanece após a queima. Nota-se que todas as amostras apresentaram poucas diferenças significativas em relação ao teor de umidade, com valores próximos aos que foram encontrados nas referências da literatura (Tabela 3).

Os teores de cinzas quantificados também não apresentaram diferenças significativas, sendo que a lignina do bagaço de cana foi o que apresentou maior teor de cinzas, enquanto a manga o menor valor. Nessa relação, tem-se que níveis elevados de teores de cinzas indicam a abundância de elementos minerais, como o caso do bagaço de cana. Vale salientar que para todas as amostras, obtiveram-se os resultados semelhantes aos que foram colocados como referência de outros autores (Tabela 3).

4.1.2 Análise espectroscópica na região do ultravioleta (UV-Vis)

A espectroscopia de UV-Vis é bastante conveniente para análise de lignina devido à sua natureza aromática. A Figura 6 apresenta os espectrogramas das amostras de ligninas diluídas em dioxano-água, na qual é possível observar que comportamento espectral entre as amostras foi bastante semelhante, diferindo pouco no valor da absorbância.

Em todas as cinco amostras, porém com diferentes intensidades de absorbância, observa-se a presença de pequenos eventos na região de 250 – 350 nm. A absorção em 280 nm é atribuída à presença de anéis aromáticos substituídos com grupos oxigenados (Fengel e Wegner, 1989). Em torno de 250 nm há uma região de máximo, também característico de grupos fenólicos. Nas ligninas de bagaço e de abacaxi ambos também aparecem em torno de 330 nm.

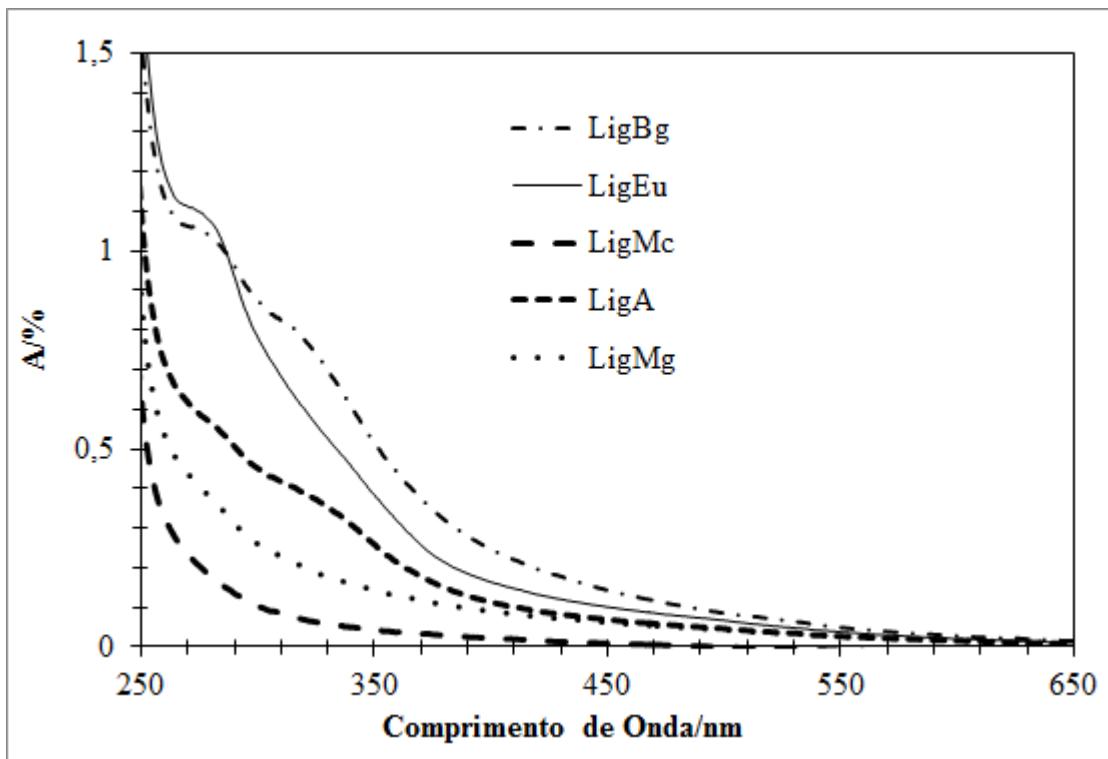


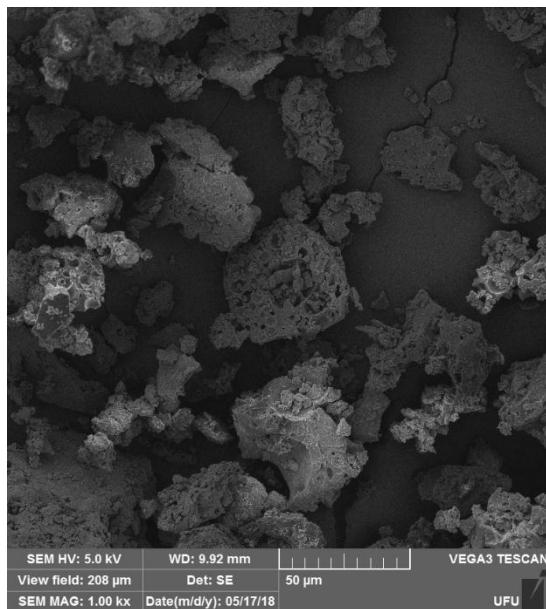
Figura 6 - Espectros de absorção de luz UV-visível para as ligninas analisadas.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

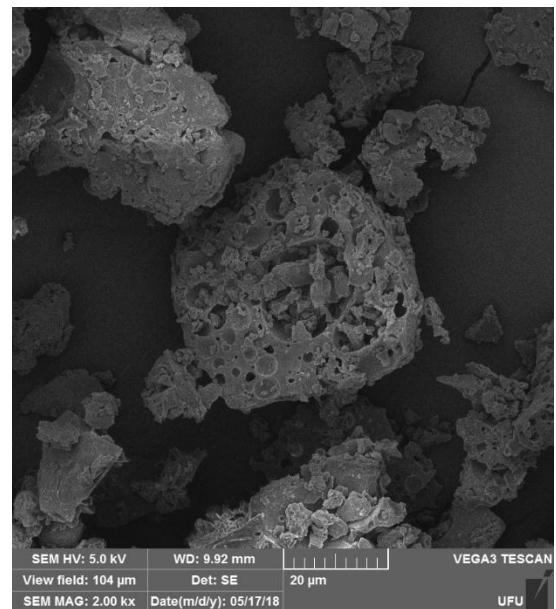
As amostras foram submetidas à análise de microscopia para avaliar a topografia dos cinco tipos de ligninas extraídas: bagaço (LigBg), eucalipto (LigEu), macaúba (LigMc), abacaxi (LigA) e manga (LigMg). As imagens foram geradas com resoluções de 1000 x, 2000 x, 5000 x e 10.000 x, representadas nas Figuras 7 – 11.

Observa-se uma semelhança na morfologia da LigBg, LigEu, LigA e LigMg, com relação ao formato mais arredondado da superfície e porosidade do material. Ao passo que as

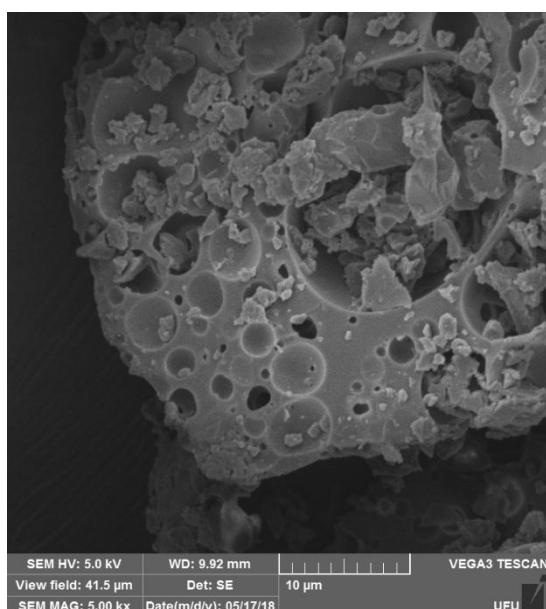
imagens da LigMc diferenciam-se pela presença de regiões mais fibrosas e menos arredondadas.



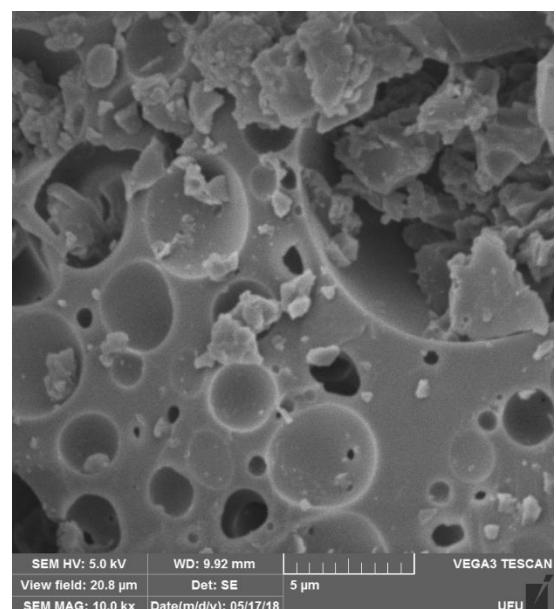
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 7 - MEV da amostra LigBg ampliada: (a) 1000 x, (b) 2000 x, (c) 5000 x e (d) 10000 x.

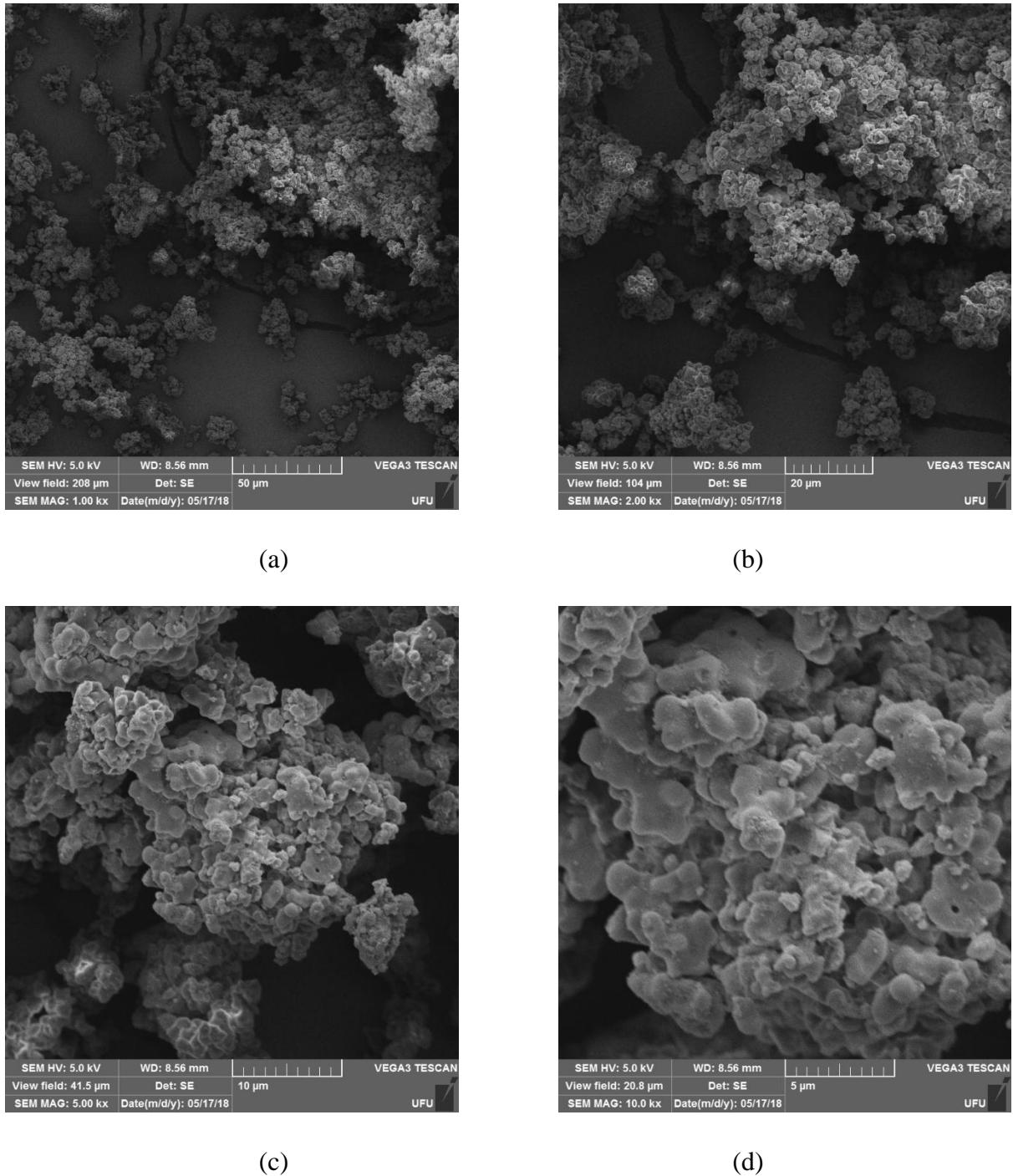


Figura 8 - MEV da amostra LigEu ampliada: (a) 1000 x, (b) 2000 x, (c) 5000 x e (d) 10000 x.

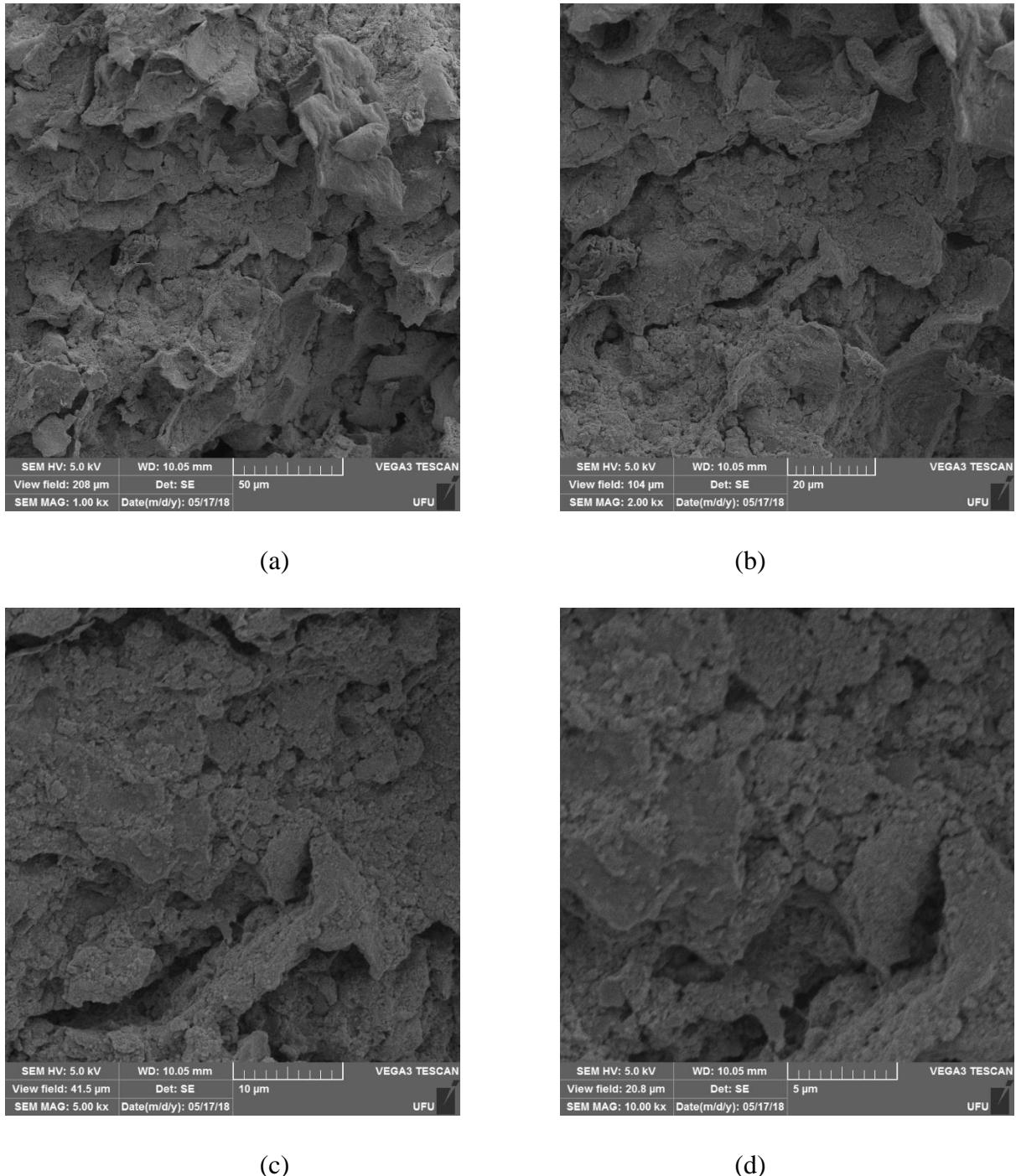


Figura 9 - MEV da amostra LigMc ampliada: (a) 1000 x, (b) 2000 x, (c) 5000 x e (d) 10000 x.

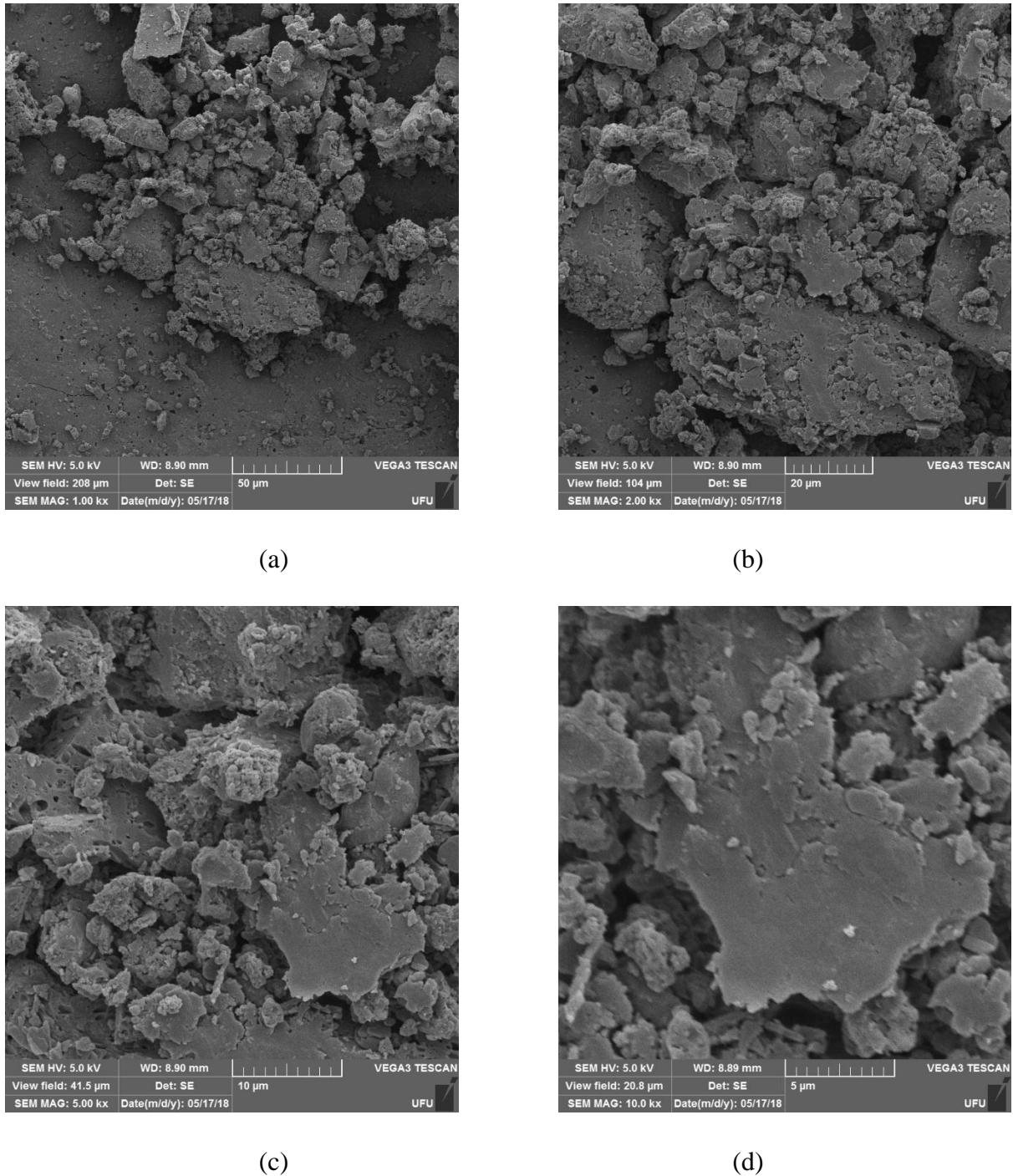


Figura 10 - MEV da amostra LigA ampliada: (a) 1000 x, (b) 2000 x, (c) 5000 x e (d) 10000 x.

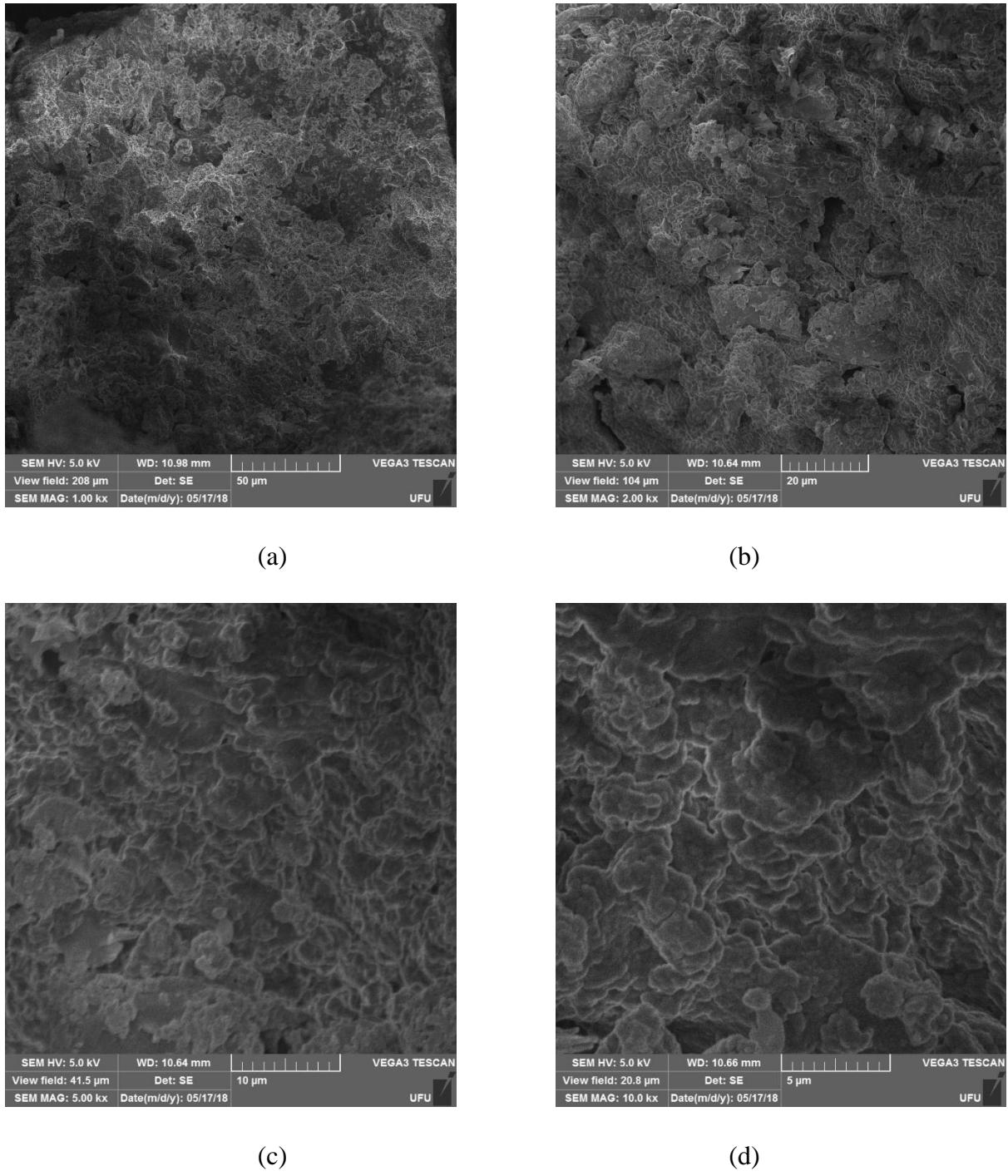


Figura 11 - MEV da amostra LigMg ampliada: (a) 1000 x, (b) 2000 x, (c) 5000 x e (d) 10000 x.

4.1.4 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi feita para as ligninas. Na Figura 12 são apresentados os espectros das ligninas extraídas do bagaço de cana, eucalipto, macaúba, abacaxi e manga na região do infravermelho.

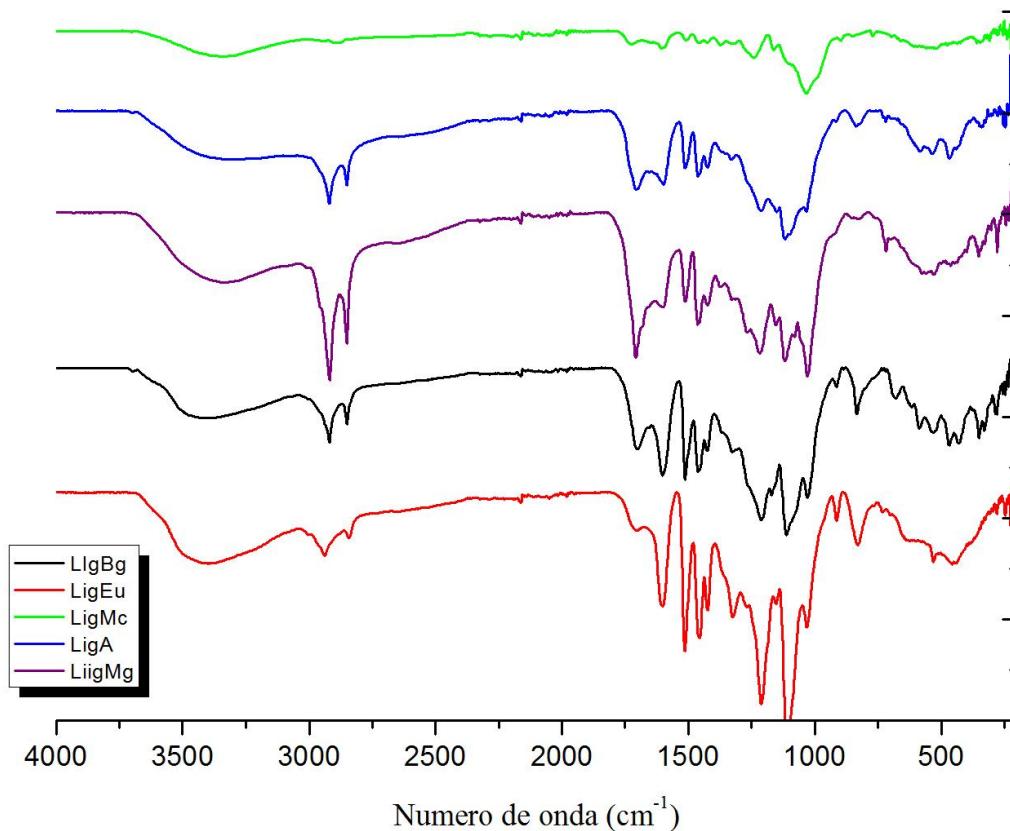


Figura 12 - Espectro na região do infravermelho das ligninas de (LigBg) cana de açúcar, (LigEu) eucalipto, (LigMc) macaúba, (LigA) abacaxi e (LigMg) manga.

Os espectros possuem bandas características de lignina (Faix, 1991), sendo que estes que foram apresentados, contêm função mais descritiva e de confirmação da presença de grupos característicos das mesmas.

Todos os espectros se assemelham em algumas bandas, alterando principalmente na intensidade e em sua estrutura molecular. Isso porque as bandas elementares podem ser atribuídas a determinados tipos de vibrações moleculares das unidades de formação da lignina

e a interpretação existente de algumas bandas pode ser observado na Tabela 6 de atribuições das frequências no infravermelho para as ligninas.

Analizando a Figura 12, é possível observar as principais frequências de cada lignina examinada, como pode ser melhor observado na Tabela 4:

Tabela 4 - Principais frequências apresentadas para cada amostra de lignina.

Amostras	Principais frequências (cm⁻¹)										
LigBg	838	1066	1193	1219	1332	1464	1515	1710	2852	2923	3480
LigEu	839	1070	1113	1218	1330	1467	1509	1726	-	-	-
LigMc	-	1037	-	1226	1250	1466	1585	-	-	2913	3402
LigA	842	1069	1123	1222	-	1464	1586	-	2853	2922	3343
LigMg	-	1033	1122	1228	-	1468	1517	1711	-	2933	3418

Fonte: Autoria Própria, 2019.

Analizando as cinco amostras de ligninas e comparando-as com as atribuições das frequências no infravermelho da Tabela 5, nota-se que todas elas apresentaram intensidades próximas a 1214 e 1461cm⁻¹, que correspondem respectivamente ao estiramento de C-O, C-C, com estiramento de C-O sensível a substituição do anel aromático e à deformação assimétrica C-H alifáticas. Entre os picos 1513 e 1604 cm⁻¹, também encontram-se as atribuições de C=C anel aromático para todas as amostras, sendo essa região também característico da banda de carbonila.

Pode-se encontrar outras intensidades em comum, como nos picos de frequência 834 e 1088 cm⁻¹, encontram-se próximos a esse valor as amostras LigBg, LigEu e LigA, cuja atribuições estão referentes a deformação C-H aromática fora do plano e deformação C-O de álcool secundário e éter alifático, respectivamente. Para o pico 1117 cm⁻¹, com deformação (no plano) de C-H (típico de anel siringílico), apresentam valores semelhantes as amostras LigEu, LigA e LigMg. Para o pico 1326 cm⁻¹, tem-se as amostras LigBg e LigEu, com deformação axial de C-O de unidades siringila e/ou guaiacila.

Nos picos 2938 e 3427 cm⁻¹, encontram-se as atribuições de estiramento assimétrico de C-H alifático e de O-H em ligações de hidrogênio para as ligninas LigBg,

LigMc, LigA e LigMg, exceto LigEu. E, para o pico 1265 cm^{-1} , única amostra que possui banda de intensidade semelhante é a amostra LigMg, com deformação anel guaiacila.

As principais frequências no infravermelho para as ligninas foram estabelecidas na Tabela 5.

Tabela 5 - Atribuições das frequências no infravermelho para as ligninas

Número de Onda (cm³)	Atribuições das absorções
3427	Estiramento O-H em ligações de hidrogênio
2938	Estiramento assimétrico C-H alifático
2845	Estiramento simétrico C-H alifático
1702	Estiramento C=O de ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos
1604	C=C anel aromático
1513	C=C anel aromático
1461	Deformação assimétrica C-H alifáticas
1425	C=C anel aromático
1365	Deformação simétrica CH ₃
1326	Deformação axial de C-O de unidades siringila e/ou guaiacila
1265	Deformação anel guaiacila
1214	Estiramento de C-O, C-C, com estiramento de C-O sensível a substituição do anel aromático
1168	Típico de lignina HGS (p-hidroxifenila, guaiacila, siringila)
1117	Deformação (no plano) de C-H (típico de anel siringílico)
1088	Deformação C-O de álcool secundário e éter alifático
1035	Deformação C-H aromática no plano e deformação C-O de álcool primário
834	Deformação C-H aromática fora do plano

Fonte: SILVA, 2014.

4.1.5 Análise elementar das ligninas (CHN)

A determinação dos elementos carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H) foram realizadas em triplicatas para as cinco amostras de ligninas, do bagaço de cana (LigBg), do eucalipto-Kraft (LigEu), da macaúba (LigMc), da casca do abacaxi (LigA) e do caroço de manga (LigMg). O desvio padrão foi associado ao erro, como pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados da análise elementar com os teores de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H), presentes em cada amostra de lignina provenientes do bagaço de cana (LigBg), Kraft (LigEu), macaúba (LigMc), casca do abacaxi (LigA) e manga (LigMg).

Amostra	C (%) m/m	H (%) m/m	N (%) m/m	Referências			Autores
				C (%)	H (%)	N (%)	
LigBg	58 ± 0,02	5,0 ± 0,03	0,62 ± 0,05	59,90	5,70	0,40	Silva, 2014.
LigEu	65 ± 0,03	5,5 ± 0,02	0,43 ± 0,04	60,70	5,40	0,20	Gouvêa, 2012.
LigMc	74 ± 0,03	4,9 ± 0,03	0,42 ± 0,03	-	-	-	-
LigA	59 ± 0,02	5,9 ± 0,06	1,01 ± 0,04	40,87	6,07	0,83	Santos 2018.
LigMg	65 ± 0,02	7,0 ± 0,05	1,22 ± 0,05	45,95	6,02	0,50	Andrade, 2015.

Fonte: Autoria própria, 2019.

Observa-se que o teor de carbono está relacionado ao poder calorífico, por isso quanto maior for o teor de carbono em um composto, maior será o seu potencial energético. O que pode ser comprovado correlacionando os dados obtidos da Tabela 6 com os resultados de poder calorífico encontrados na Tabela 9.

Os resultados encontrados na Tabela 6 para os teores de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H) demonstram que possuem grande potencial energético, apresentando valores próximos a de outras biomassas encontrado nas referências.

Segundo Protássio et al. (2011), para utilização e produção de bioenergia é necessário que a biomassa apresente altos teores de carbono e hidrogênio e baixos teores de

oxigênio, visto que os componentes elementares de uma biomassa estão correlacionados ao poder calorífico. Em nossa análise, apenas os teores de oxigênio (O) não foram obtidos em forma pura, devido à falta de equipamento.

4.1.6 Análise de difratometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X são apresentados na Figura 13 e correspondem às ligninas selecionadas: bagaço de cana-de-açúcar (LigBg), eucalipto (LigEu), macaúba (LigMc), abacaxi (LigA) e manga (LigMg).

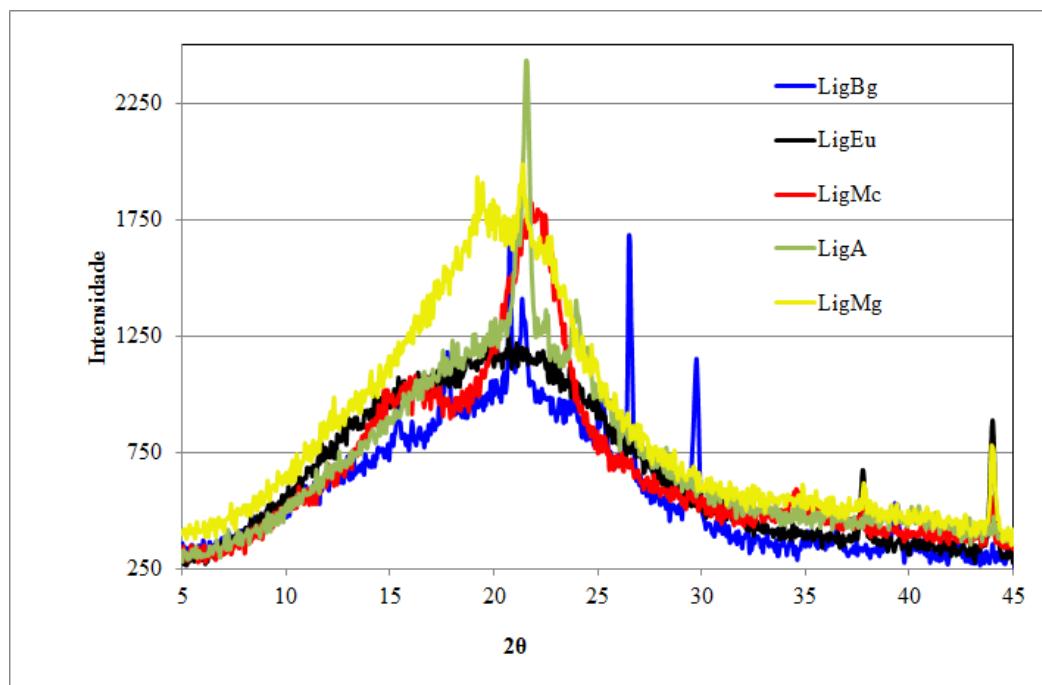


Figura 13 - DRX das amostras de lignina.

Nota-se na Figura 13 os halos centrados principalmente na região em torno de $2\theta = 22^\circ$ para as ligninas. Em algumas delas, surgem picos mais intensos em diferentes valores de 2θ , como pode ser observado na Tabela 7. Isso pode ser resultado da presença de diferentes metais na estrutura das amostras. Para a amostra de lignina de macaúba, observou-se os halos em $2\theta = 21,85$ e $34,85$, sendo que tais halos confirmam presença de celulose na amostra, o que pode ser atribuído à falha no isolamento total da lignina, devido provavelmente à resíduos de óleo contidos na amostra.

Tabela 7 – Halos ou picos mais intensos apresentados para cada amostra de lignina.

Amostras	Halos/Picos mais intensos							
LigBg	14,75	16,80	19,95	21,85	25,00	26,50	39,15	
LigEu	21,78	37,75	44,89	-	-	-	-	
LigMc	23,50	34,85	43,90	-	-	-	-	
LigA	21,55	23,40	-	-	-	-	-	
LigMg	19,20	21,35	43,90	-	-	-	-	

Fonte: Autoria Própria, 2019.

Os resultados para lignina do bagaço mostra a possibilidade da presença de diferentes metais. Isso corrobora a grande quantidade de inorgânicos (cinzas) presentes nesta lignina (ver o teor de cinzas na tabela 3).

4.2 ANÁLISE TÉRMICA DAS LIGNINAS

4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA) e Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC)

As curvas (DSC) das cinco ligninas extraídas, estão apresentadas pelos termogramas das Figuras 14 – 16:

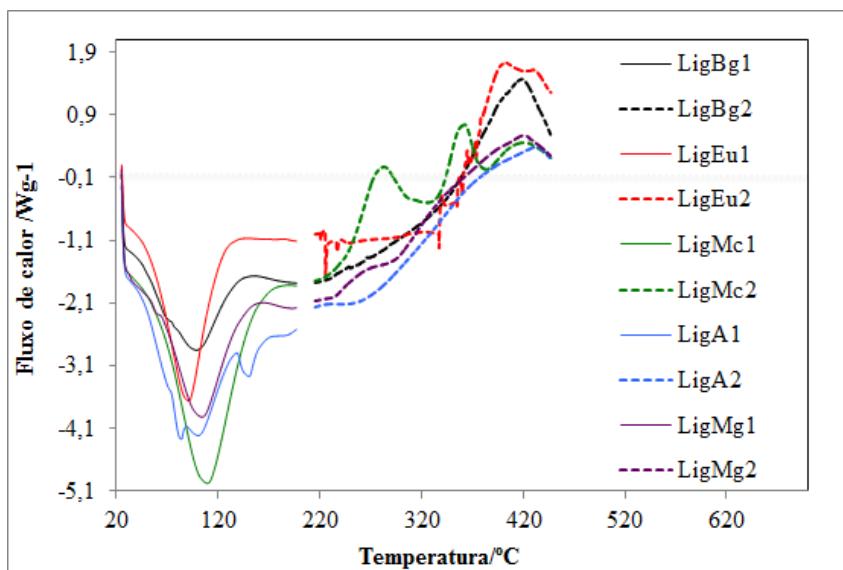


Figura 14 - DSC das amostras de lignina.

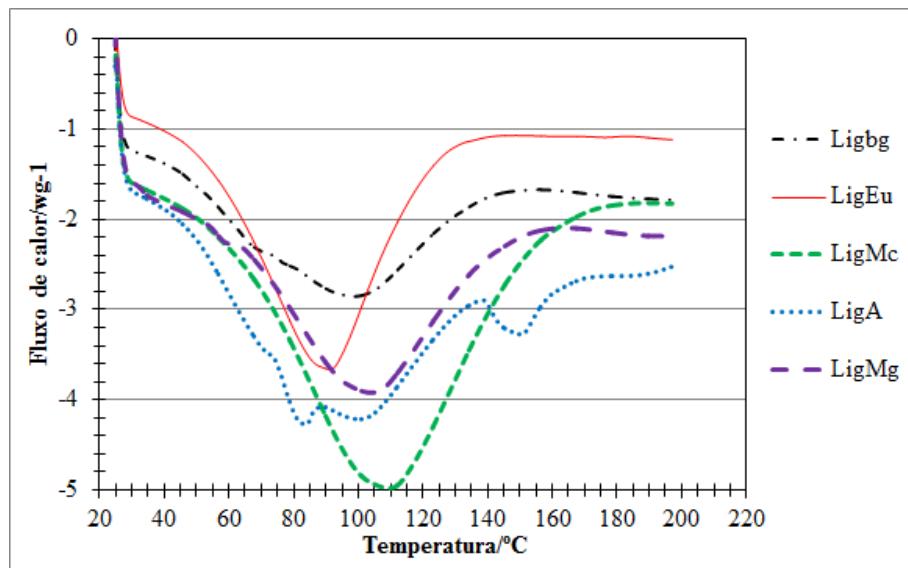


Figura 15 - DSC das amostras de lignina 1^a varredura.

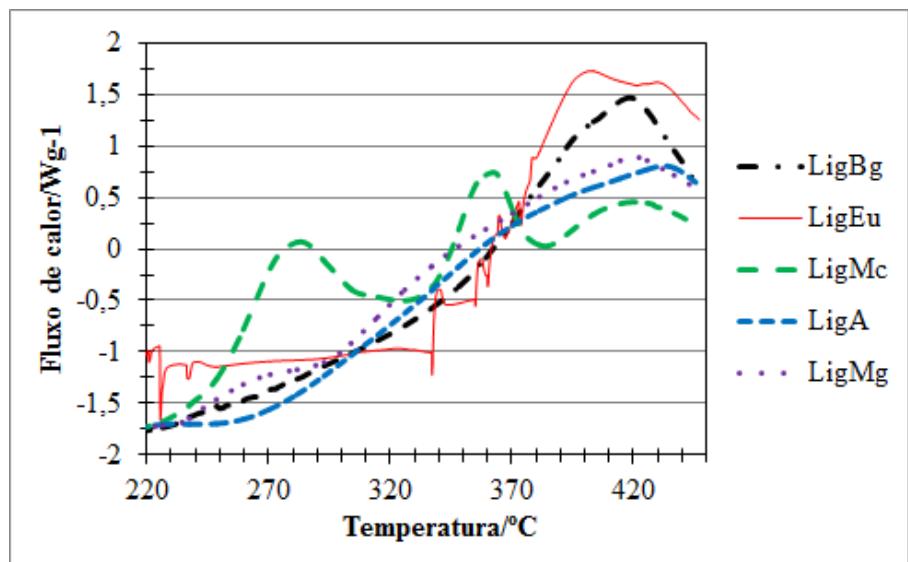


Figura 16 - DSC das amostras de lignina 2^a varredura.

Na Figura 14, verifica-se o comportamento térmico completo das amostras de lignina em duas varreduras de temperatura, que foram divididas em Figura 15 e Figura 16 para melhor visualização das etapas térmicas das amostras. Na primeira varredura foi colocada a temperatura de 20 °C até 220 °C (Figura 15), e na segunda varredura, em sequência na mesma amostra usada na primeira, a varredura com temperatura de 220 °C até 450 °C

(Figura 16). A primeira varredura mostra a saída dos voláteis presentes nas amostras, como a água principalmente. O que pode-se notar, nesta figura, é que as ligninas têm diferentes capacidades de reter a água em sua estrutura. Enquanto a lignina do bagaço de cana de açúcar possui menor capacidade de reter a água, a lignina de macaúba tem maior capacidade de hidratação. Isso pode ser visto nas intensidades dos picos endotérmicos das ligninas em torno de 100 °C. Esse fato é confirmado também pela medida do teor de umidade (TU%) visto na tabela 4. Afora o fato de que diferentes estruturas podem influenciar no caráter hidrofóbico das ligninas, a presença de maior quantidade de polissacarídeos, aumenta a hidrofilicidade da amostra, o que pode confirmar a maior presença destes na amostra de lignina de macaúba.

A lignina que se diferencia das outras nesta região é a de abacaxi, que aparenta ter outros voláteis em sua estrutura, ou possuir águas mais ou menos ligadas na mesma. Isso pode ser visto pelos picos em torno de 80 °C e em torno de 148 °C. Esse pico em torno de 80 °C fica bem próximo do pico da saída de água na lignina do eucalipto, sendo essa em torno de 90 °C. o terceiro pico nesta lignina fica em torno de 100 °C. Interessante notar que, o máximo do pico de saída de água, ocorre em diferentes temperaturas. No caso da lignina de eucalipto em torno de 90 °C, do bagaço ocorre por volta de 100 °C, de manga e macaúba em torno de 107 °C.

Na Figura 16 se observa as exotermas referentes à oxidação das ligninas. Nesta faixa de temperatura, a lignina que se comporta diferentemente das outras é a lignina de macaúba (LigMc). É a única que aparece com dois picos exotérmicos, em torno de 282 °C e em torno de 365°C, a mais do que as outras ligninas. Esse resultado pode ser indicativo da presença ainda de grande quantidade de carboidratos na amostra, ou de Complexo Lignina-Celulose CLC) recalcitrante à hidrólise. As hemiceluloses, que ligam a lignina à celulose são difíceis de sofrer hidrólise devido aos fragmentos de lignina. A oxidação de todas as amostras tem início em 370 °C indo até 440 °C. Os máximos de três amostras (macaúba, manga e bagaço) se situam em torno de 415 °C, A lignina de eucalipto apresenta dois máximos de oxidação, um em 399 °C, outro em 432 °C. A lignina de abacaxi tem seu máximo de oxidação também em 432 °C.

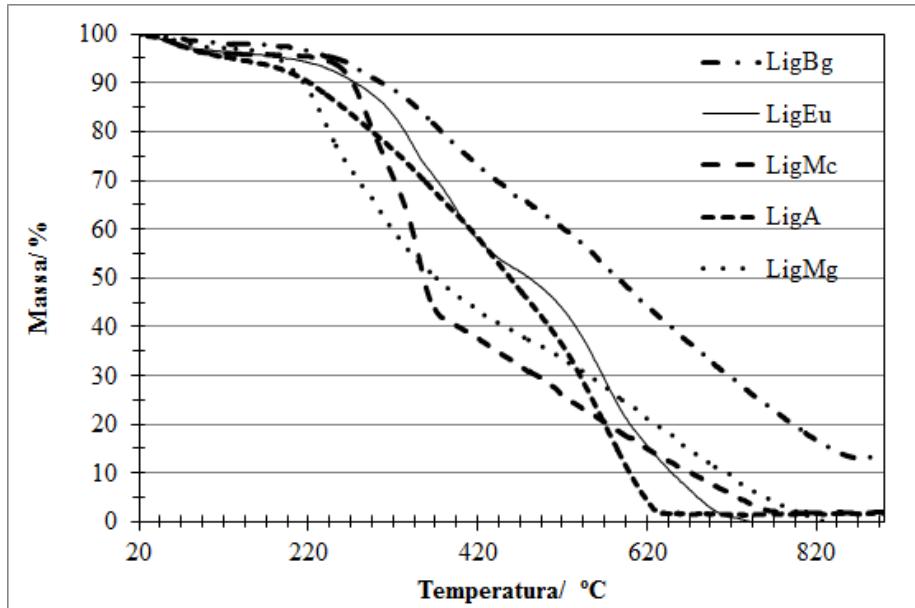


Figura 17 - TG das amostras de lignina.

A Figura 17 exprime o comportamento térmico em termos de perdas de massa, das amostras de lignina em função da temperatura. Assim, esta figura demonstra que duas ligninas se diferenciam das demais, sendo a lignina do bagaço, que apresenta pelo menos dois eventos térmicos (T_{onset} 230 °C; T_{endset} 831 °C), e a lignina de eucalipto, que apresenta pelo menos quatro eventos térmicos (276 °C, 426 °C, 513,5 °C, 676 °C). As outras três apresentam ao menos três eventos térmicos para as ligninas de macaúba (276 °C, 375 °C, 751 °C), de abacaxi (276 °C, 521°C, 626 °C) e de manga (201 °C, 350 °C, 823 °C).

O DTG pode confirmar essas temperaturas através da Figura 18, onde através desta pode-se verificar como foram determinadas as temperaturas da Tabela 8.

Tabela 8 - Temperaturas iniciais, finais e médias dos eventos térmicos observados por TG.

Amostra	$T_{onset\ 2nd}$	$T_{endset\ 2nd}$	$T_{average}$	$T_{onset\ 3rd}$	$T_{endset\ 3rd}$
LigBg	230	831	550,5	-	-
LigEu	276	426	351,0	513,5	676 594,75
LigMc	276	375	325,5	751,0	-
LigA	276	521	398,5	626,0	-
LigMg	201	350	275,5	823,0	-

Fonte: Autoria Própria, 2019.

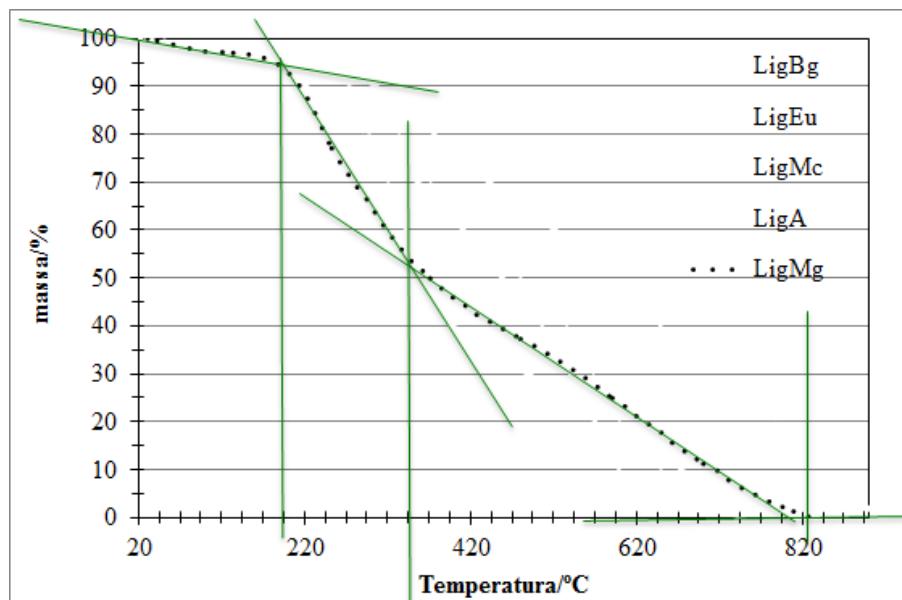


Figura 18 - DTG das amostras de lignina.

4.2.2 Poder Calorífico

Para análise de poder calorífico, utiliza-se como consideração final, a retirada do valor de energia na forma de calor proveniente do fio de metal utilizado (cujo valor nominal é de 23 cal). Os resultados obtidos para as ligninas estudadas, podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados de poder calorífico para as amostras de lignina de bagaço (LigBg), eucalipto (LigEu), macaúba (LigMc), abacaxi (LigA) e manga (LigMg).

Amostras	Poder calorífico (J g^{-1})	Poder calorífico (kcal kg^{-1})
LigBg	18465 ± 520	4413,24
LigEu	19193 ± 480	4587,24
LigMc	13754 ± 250	3287,28
LigA	21890 ± 620	5231,83
LigMg	11850 ± 280	2832,22

*Foram colocados os valores transformados em kcal/kg para melhor comparação com as referências encontradas e discutidas abaixo. Fonte: Autoria própria, 2019.

Capacidade calorífica segundo SILVA e PAGLIOCHI (2017) é a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura do corpo, ou seja, quanto maior a capacidade calorífica do corpo maior será a quantidade de calor para aumentar a temperatura.

Na Tabela 9, observa-se uma ordem decrescente em relação ao calor específico de cada amostra, sendo LigA > LigEu > LigBg > LigMc > LigMg. Vale salientar que, quanto maior for o calor específico de uma substância, maior será a quantidade de calor que deverá ser fornecida ou retirada dela para que ocorram variações de temperatura.

Tabela 10 - Correlação entre poder calorífico encontrado em cada amostra, com as respectivas biomassas, cujos dados foram referenciados de outras pesquisas.

	Poder calorífico Lignina (kcal kg⁻¹)	Poder calorífico Biomassa (kcal kg⁻¹)	Referências (Autores)
Bagaço de cana	4413,24	4274,48	Paula et. al. (2011)
Eucalipto	4587,24	4650,00	Dourado et. al. (2017)
Endocarpo da Macaúba	3287,28	4602,33	Dourado et. al. (2018)
Cascas de Abacaxi	5231,83	4247,13	Santos (2018)
Caroço de Manga	2832,22	4440,73	Andrade (2015)

Fonte: Autoria própria, 2019.

Correlacionando os valores obtidos na análise com os valores encontrados na literatura (Tabela 10), observou-se que, segundo Dourado et al. (2017), em um trabalho com *Eucalyptus grandis*, sob diferentes adubações, encontraram PCS médio de 4.650 kcal kg⁻¹, valor este próximo ao poder calorífico encontrado para LigEu, amostra de lignina de eucalipto Kraft, 4.587,24 kcal kg⁻¹. Já em relação ao epicarpo do fruto da macaubeira, ele obteve valor de PCS de 4.602,33 kcal kg⁻¹, enquanto nosso resultado se esteve bem abaixo, com valor de 3.287,28 kcal kg⁻¹. A maior quantidade de carboidrato nesta amostra pode ter influenciado no resultado.

Para a lignina do bagaço de cana, também foram encontrados valores semelhantes aos estudos feitos por Paula et al. (2011), cujo resultado de PCS foi de 4274,48 kcal kg⁻¹, enquanto nosso resultado foi 4.413,24 kcal kg⁻¹.

De acordo com Santos (2018), a biomassa da casca do abacaxi possui valores de 17,77 MJ kg⁻¹, e convertendo o nosso resultado encontrado para LigA, lignina da casca do abacaxi, observou-se valores similares, com 21,89 MJ kg⁻¹ de PCS, sendo esta, a amostra de maior potencial na avaliação da viabilidade do seu uso na geração de energia.

Por último e com menor valor apresentado de poder calorífico, tem-se a amostra LigMg, lignina de caroço de manga, com valor de 11,85 MJ kcal⁻¹. Observa-se que esse resultado foi semelhante ao reportado na pesquisa de Andrade (2015), cujo PCS do caroço de manga Ubá foi de 18,58 MJ kcal⁻¹.

4.2.3 Análise de teor total de carbono orgânico (COT)

O analisador de carbono orgânico, da marca Shimadzu TOC-VCPh/CPN, apontou os índices de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI), e assim obtivemos os valores de carbono orgânico total (COT), determinados pelo método indireto por meio da subtração da fração de carbono inorgânico do conteúdo do carbono total presente na amostra, isto é, TOC = TC – IC, demostrados na Tabela 11:

Tabela 11 - Análise de carbono orgânico total (COT), com os índices de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI), das amostras de lignina provenientes do bagaço de cana (LigBg), Kraft (LigEu), macaúba (LigMc), abacaxi (LigA) e manga (LigMg).

Amostras	CT (ppm)	CI (ppm)	COT (ppm)	COT %
LigBg	9,410	0,3365	9,0735	90,7
LigEu	4,188	0,2020	3,9860	39,8
LigMc	3,996	0,1877	3,8083	38,0
LigA	4,610	0,2310	4,3790	43,8
LigMg	6,649	0,2240	6,4250	64,2

Fonte: Autoria própria, 2019.

Na Tabela 11 observa-se índices de 90,7% para a lignina de bagaço de cana com maior valor, e em menor valor a lignina de macaúba, com 38%. Essas variações podem ser justificadas em razão de serem resíduos provenientes de diversos origens e dos diferentes processamentos de cada amostra.

Aparentemente a quantidade de carbono orgânico (TOC) na amostra não tem uma relação direta com o conteúdo calorífico da mesma. A lignina que possui maior valor de conteúdo calorífico, a LigA, é a terceira em TOC (cerca de 40 %). A primeira em quantidade de carbono orgânico é a LigBg, com aproximadamente 91 %, é a terceira em conteúdo calorífico. No entanto, nota-se que as duas ligninas que têm conteúdo calorífico próximo ao conteúdo calorífico das biomassas de origem são as LigBg e LigEu, as outras LigMc, LigA e LigMg diferem 30 %, 20 % e 36 % respectivamente, e surpreendentemente a LigA tem mais conteúdo calorífico do que a biomassa lignocelulósica.

5 CONCLUSÃO

Observando as cinco amostras de lignina, pode-se concluir que todas elas têm alto potencial para o aproveitamento calorífico e energético das biomassas analisadas, visto satisfação nos resultados de poder calorífico e teor de carbono em suas composições, o que leva o aumento da rentabilidade da produção de bioenergia.

Analizando os aspectos gerais dos resultados obtidos, enfatizamos os referentes às ligninas extraídas do bagaço de cana-de-açúcar e eucalipto, que demonstraram valores significativos de poder calorífico (similares aos das respectivas biomassas), altos teores de carbono e, principalmente, devido a essas duas ligninas (e as respectivas biomassas) se encontrarem em grande disponibilidade, acesso fácil para utilização, e com grande número de conteúdo inutilizado e descarte impróprio.

Os estudos sobre bioenergia e biocombustíveis se fazem cada vez mais essenciais para a busca de novas alternativas que minimizem os impactos ambientais e os custos, e a utilização das ligninas (e suas biomassas) para a conversão de energia mostrou parâmetros positivos e eficientes que comprovam as vantagens do seu uso.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, Laiane Alves de. **Aproveitamento do caroço de manga**: um estudo de viabilidade da pirólise usando energia solar. 2015. 126 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
<http://www.anp.gov.br/glossario/index.asp?strAlpha=P>. Acesso em: 20 set. 2018.

CARDOSO, Gabriel Valim. *et al.* Efeito do teor de lignina da madeira de *Eucalyptus globulus* Labill no desempenho da polpação kraft. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 1, p. 133-147, jan.-mar., 2011.

CARVALHO, Karina Jácome de. *et al.* **Ecologia, Manejo, Silvicultura e Tecnologia da Macaúba**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011. Disponível em: <http://www.ciflorestas.com.br/arquivos/d_b_b_15592.pdf>. Acesso em: 16 ago. 2018.

CHAVES, C. V. L. *et al.* **Caracterização física do bagaço de cana-de-açúcar**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 19-22 out., 2014.

CIPRIANO, Daniel Fernandes. **Análise quantitativa dos teores de lignina e celulose em materiais de biomassa por RMN de ¹³C no estado sólido**. 2015. 127 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Física da Matéria Condensada. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.

CORDEIRO, Edna Maria Silva. **Biocompósitos poliméricos obtidos a partir da fração lignocelulósica e amilácea do caroço de manga (*Mangifera indica*) Tommy Atkins**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

DIAS, Lívia Mara Silva. **Síntese e Caracterização de adesivos de lignina Kraft de eucalipto**. 2014. 72f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Ciências e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

DOURADO, David Cardoso. *et al.* Determination of calorific power and elementary analysis of Macaw palm (*Acrocomia aculeata*). **Revista Espacios**, v. 39, n. 3, p. 14-20, 2018, Caracas.

FAIX, O. (1991) Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy. **Holzforschung**, 45, 21-27. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1991.45.s1.21>

FENGEL, D. and Wegener, G. (1989) Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions. 2nd Edition, Walter de Gruyter, Berlin.

FERNANDES, Amábili Sierra. MIGUEL, Emiliana Ridolphi. **A importância da utilização do bagaço de cana-de-açúcar na geração de energia em termelétricas**. 2011. III Encontro Científico E Simpósio De Educação Unisalesiano; Educação e Pesquisa: a produção do conhecimento e a formação de Pesquisadores.

GOMIDE, Jose Livio. *et al.* Analysis of wood quality criteria of eucalyptus wood for kraft pulp production. **Revista Árvore**, v. 34, n. 2, p. 339-344, 2010, Viçosa.

GONÇALVES, Bárbara Rezende. **Tratamento de efluente da produção de biodiesel utilizando processos físico-químicos e reações de Fenton**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2016.

GOUVÊA, Adriana de Fátima Gomes. **Produção de briquete a partir da adição de da lignina kraft com resíduo da indústria moveleira**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 2012.

LEONEL, Sarita *et al.* Processing of pineapple fruits cv smooth cayenne: profile of juice sugars and acids and flour peel nutritional composition. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 36, n. 2, p. 433-439, 2014. Acesso em: 16 jul. 2018.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2009.

<https://doi.org/10.11606/D.75.2009.tde-07102009-100309>

MARQUES, Adriana. *et al.* Composição centesimal e de minerais de Casca e polpa de manga (*Mangifera Indica L.*) Cv. Tommy Atkins. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 32, n. 4, p. 1206-1210, dez. 2010, Jaboticabal.

<https://doi.org/10.1590/S0100-29452010005000117>

MARTINS, Fernanda de Araújo, *et al.* A produção do etanol de segunda geração a partir do bagaço da cana-de-açúcar. **Revista Latino-Americana de inovações e Engenharia de Produção**, v. 2, n.3, p. 5-16, jul./dez. 2014.

MEIRELES, Carla da S. *et al.* Estudo da incorporação de paracetamol em matrizes de acetato de celulose produzidos a partir da celulose de caroço de manga purificado. **Anais. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, out, Foz do Iguaçu, 2009.

MELO, Patrícia Gontijo de. **Estudo das propriedades físico-químicas de membranas de acetato de celulose/glicerol incorporadas com aditivos de lignina extraída do endocarpo da Macauca (*Acronomia aculeata*) e seus derivados**. 2015. 146f. Tese (Doutorado), Curso de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

PAULA, Luana Elis de Ramos. *et al.* Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, v. 17, n. 2, p. 237-246, abr./jun. 2011, Lavras.

<https://doi.org/10.1590/S0104-77602011000200012>

PROTÁSIO, T. P. *et al.* Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 66, p. 113, maio 2011. <https://doi.org/10.4336/2011.pfb.31.66.113>

POTTER, M. C.; SCOTT, E. P. Ciências Térmicas: termodinâmica, mecânica dos fluidos e transmissão do calor. São Paulo: **Thomson Learning**, 277 p., 2007.

QUINELATO, Cristiane. **Métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar da região noroeste do estado de São Paulo.** 2016. 95 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2016.

RIGUEIRA, João Paulo Sampaio *et al.* Chemical composition and in vitro digestibility of pies from different parts of macaúba. **Unimontes Científica**, Montes Claros, v. 19, n.2, p. 62-72, jul.-dez., 2017. Acesso em: 16 jul. 2018.

RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Apostila de análises térmicas.** Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina, 2002.

SACCO, Ana Paula. **Caracterização e estudo do comportamento térmico de ligninas extraídas de bagaço de cana-de-açúcar e dos resíduos sólidos urbanos.** 2008. 121 f. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

SANTOS, Larissa Carvalho. **Síntese e caracterização de adesivos lignina fenolformaldeído para madeira e derivados.** 2016. 55 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.

SANTOS, Michelle Ludmila Guedes dos. **Processo pirolítico da biomassa residual do abacaxi.** 2018. 85 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias, Tecnologia Ambiental, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2018.

SILVA, Orlando de Oliveira. **Aproveitamento do bagaço de abacaxi (*Ananas comusus L. Merril*) para produção biotecnológica de xilitol.** 2011. 142f. Tese (Doutorado) – Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011. Acesso em: 16 ago. 2018.

SILVA, Felipe Souto da. **Obtenção de fibra de carbono a partir da lignina do bagaço de cana-de-açúcar.** 2014. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <<http://objdig.ufrj.br/61/dissert/815122.pdf>>. Acesso em: 16 ago. 2017.

SILVA, Graziele Del Sent Da. PAGLIOCHI, Jessica. **Poder calorífico dos combustíveis.** Instituto Federal do Paraná, Palmas, 2017.

SILVA, G. M.; CRUZ, AJG. Hidrólise e fermentação simultânea do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado hidrotermicamente. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 928-935, 2015. <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-0618-24707-183209>

SILVA, L. G. **Produção de novos materiais a partir da lignina de bagaço de cana-de-açúcar e kraft.** 2014. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2014.

SJÖSTROM, E; Wood Chemistry: Fundamentals and Applications; Academic Press, Inc.; NY, USA, 1981; p 71.

SOUTO, Felipe *et al.* **Fibras de carbono a partir de lignina: uma revisão da literatura.** Revista Matéria, Rio de Janeiro, v. 1, n. 20, p.100-114, 2015. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S151770762015000100010&script=sci_abstract&tlang=es>. Acesso em: 16 ago. 2017.

SUN, N.; RODRIGUEZ, H.; RAHMAN, M.; ROGERS, R. D. Where are ionic liquid strategies most suited in the pursuit of chemicals and energy from lignocellulosic biomass, **Chemical Communications**, v. 47, p. 1405-1421, 2011. <https://doi.org/10.1039/C0CC03990J>