UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

MARCELO MIRANDA DE OLIVEIRA

**Análise da porosidade nanométrica de materiais lignocelulósicos derivados
de bagaço de cana-de-açúcar submetidos à compressão úmida**

São Carlos
2014

MARCELO MIRANDA DE OLIVEIRA

**Análise da porosidade nanométrica de materiais lignocelulósicos derivados
de bagaço de cana-de-açúcar submetidos à compressão úmida**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Antonio Aprício da Silva Curvelo
Co-Orientador: Carlos Driemeier

São Carlos
2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA
FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

O48a Oliveira, Marcelo Miranda
Análise da porosidade nanométrica de materiais
lignocelulósicos derivados de bagaço de cana-de-
açúcar submetidos à compressão úmida / Marcelo
Miranda Oliveira; orientador Antonio Aprigio da Silva
Curvelo. São Carlos, 2014.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação
Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais e
Área de Concentração em Desenvolvimento
Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de
Engenharia de São Carlos; Instituto de Física de São
Carlos; Instituto de Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo, 2014.

1. Bagaço de cana-de-açúcar. 2. Porosidade. 3.
Termoporometria. 4. Compressão úmida. 5.
Ultraestrutura. 6. Lignocelulose. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Licenciado **MARCELO MIRANDA DE OLIVEIRA.**

Título da dissertação: "Análise da porosidade nanométrica de materiais lignocelulósicos derivados de bagaço de cana-de-açúcar submetidos à compressão úmida".

Data da defesa: 15/04/2014

Comissão Julgadora:

Resultado:

Dr. **Carlos Eduardo Driemeier (Orientador Substituto)**
(Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais/CTBE)

APROVADO

Dra. **Maria Teresa Borges Pimenta Barbosa**
(Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais/CTBE)

APROVADO

Prof. Titular **Holmer Savastano Junior**
(Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos/USP)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

ESCUOLA
Serviço de Pós-Graduação
Protocolado em 15/04/2014

Dedicatória

À minha mãe Cirena, por toda a sua dedicação, preocupação, ajuda nos momentos de dificuldades e por todo o apoio dado ao longo da minha vida. Ao meu irmão Marcos pelo apoio e ajuda durante os anos. Ao meu pai Darci pela ajuda que necessitei nesses anos. E claro, por todo o amor e carinho dados por eles ao longo da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo, pela orientação, apoio e pela oportunidade de trabalhar em seu grupo e por toda ajuda e orientação no desenvolvimento do trabalho, intelectual e profissional nesses dois anos.

Ao Dr. Carlos Driemeier, pela orientação, apoio e por acreditar na minha capacidade para desenvolver o projeto proposto, pela ajuda durante a preparação para os congressos, paciência durante todo o projeto.

Aos meus pais Cirena e Darci pelo apoio, incentivo, carinho e amizade ao longo desses anos, que me ajudaram a sempre a seguir em frente. Ao meu irmão Marcos pelo companheirismo e apoio.

À técnica Fernanda Miranda Mendes, pela ajuda nas medidas de termoporometria e por toda ajuda durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Sr. Sérgio Vizioli, supervisor de caldeira da usina Ipiranga de Açúcar e Álcool Ltda., por fornecer o bagaço de cana-de-açúcar utilizado durante o trabalho.

Ao técnico Luís Ramos pela amizade e apoio nas atividades de laboratório.

Ao técnico Luizão por toda ajuda e auxílio no laboratório.

À técnica Márcia Dib Zambon pela ajuda nas análises cromatográficas.

Aos colegas de laboratório Bárbara, Beatriz, Fábio, Glauco, Jonathan e Lísias pela amizade, pelos ensinamentos e ajuda no dia-a-dia do laboratório.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro através da bolsa de mestrado.

Resumo

OLIVEIRA, M. M. Análise da porosidade nanométrica de materiais lignocelulósicos derivados de bagaço de cana-de-açúcar submetidos à compressão úmida. 103p. Dissertação (Mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Neste trabalho investigamos a porosidade nanométrica de materiais lignocelulósicos derivados do bagaço de cana-de-açúcar que foram submetidos à compressão úmida. A produção dos materiais estudados a partir do bagaço de cana-de-açúcar utilizou processos de tratamento hidrotérmico seguido de processos de deslignificação organossolve (etanol-água) e soda (hidróxido de sódio). Os tratamentos hidrotérmicos utilizaram a fração fibra do bagaço de cana-de-açúcar, no estado bruto e moído, seguindo planejamento experimental fatorial de 2^2 com ponto central mais configuração estrela. O tratamento hidrotérmico ocorreu em temperaturas de 150–190 °C com tempos de 20-60 minutos. Os processos de deslignificação utilizaram temperaturas de 160 °C e 190 °C para o processo soda e organossolve respectivamente, com tempos de 20, 40, 60, 80 e 100 minutos de tratamento. Os ensaios de compressão úmida foram realizados com cargas de 5, 10, 15, 20 e 25 toneladas e mostraram que materiais mais homogêneos e com menor granulometria, como o material moído e as polpas, são mais fáceis de comprimir. No entanto, os ensaios mostraram que os materiais comprimidos não são homogêneos, apresentando uma variação no teor de humidade do material comprimido (o centro da pastilha é mais seco que a periferia). O adensamento dos materiais também não é homogêneo, sendo o centro mais denso que a periferia das pastilhas. A perda de água durante a compressão foi de 74-85% para o material tratado hidrotermicamente, 66-85% para as polpas obtidas no processo soda e 81-94% para as polpas obtidas no processo organossolve. As análises de termoporometria mostraram que fração apreciável da porosidade nanométrica dos materiais deslignificados é colapsada com as menores pressões aplicadas (21 MPa). Incrementos de pressão (até carga de 107 MPa) promovem reduções comparativamente muito menores na porosidade nanométrica.

Palavras-chave: Bagaço de cana-de-açúcar, porosidade, termoporometria, compressão, ultraestrutura, lignocelulose.

Abstract

OLIVEIRA, M. M. Analysis of nanometric porosity of lignocellulosic materials derived from bagasse sugarcane and submitted to wet pressing. 103p. Dissertação (Mestrado) Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

In this work we investigate the nanometric porosity of lignocellulosic materials derived from sugarcane bagasse and tested for wet pressing. The production of the studied materials from sugarcane bagasse employed hydrothermal treatments followed by organosolv (ethanol-water) and soda (sodium hydroxide) delignifications. For the hydrothermal treatments, we used bagasse fiber fractions in crude and milled states, following the factorial experimental design of 2^2 with central point plus star configuration. Hydrothermal treatment used temperatures of 150-190 °C and times of 20-60 minutes. The delignification processes used temperatures of 160 °C and 190 °C for the soda and organosolv, respectively, with treatment times of 20, 40, 60, 80 and 100 minutes. Wet pressing was carried out with loads of 5, 10, 15, 20 and 25 tons and showed that materials with small and homogeneous particles such as the ground materials and the pulps are easier to compress and form a mass of material. However, the tests showed that the compressed materials are not homogeneous, presenting variations in the moisture content of the compressed materials (the center of the tablets were dryer than the periphery). Densification of the materials is also not uniform, the center being denser than the periphery. Water loss during compression was 74-85% for hydrothermally treated material, 66-85% for soda pulps and 81-94% for organosolv pulps. Thermoporometry analysis showed that appreciable fraction of the nanoscale porosity of the delignified materials collapse with the lowest applied pressures (21 MPa). Pressure increments (up to 107 MPa) promotes comparatively much lower reduction on nanoscale porosity.

Keywords: Sugarcane bagasse, porosity, thermoporometry, compression, ultrastructure, lignocellulose.

Lista de Figuras

Figura 1 - Componentes do bagaço de cana. A) Fração fibra e B) Fração medula.	27
Figura 2 - Representação de uma cadeia de celulose e unidade de celobiose.	28
Figura 3 - Unidades de açúcares que compõem as hemiceluloses.	29
Figura 4 - Modelo de associação de macromoléculas na parede celular, proposto por Fengel (1970).	30
Figura 5 - Representação das unidades de fenilpropano dos principais precursores da estrutura da lignina. I) álcool p-cumarílico (p-hidroxifenila), II) álcool coniferílico (guaiacila) e III) álcool sinapílico (siringila).	31
Figura 6 - Distribuição de tamanho de poro para fibra de bagaço, obtida por TP-DSC. Barra de erro é o desvio padrão entre duas medidas.	38
Figura 7 - Fluxograma das etapas de trabalho.	43
Figura 8 - Reator de 200 mL, utilizado para tratamento hidrotérmico, deslignificação organossolve e deslignificação soda-antraquinona.	45
Figura 9 - Célula de compressão. À esquerda, a base com suportes laterais. Em cima do suporte, base para apoiar o material dentro do copo de compressão. No centro, copo de compressão. À direita, pistão de compressão.	52
Figura 10- Esquema do ensaio de compressão úmida.	54
Figura 11 - Curvas de temperatura e fluxo de calor em função do tempo para uma amostra de bagaço bruto.	56
Figura 12 - Gráfico de Pareto dos efeitos do tempo e temperatura de reação na solubilização para o tratamento hidrotérmico da fibra bruta.	61
Figura 13 - Gráfico de Pareto dos efeitos do tempo e temperatura de reação na solubilização para o tratamento hidrotérmico da fibra moída.	61
Figura 14 - Curvas de nível do planejamento experimental do tratamento hidrotérmico para fibra bruta.	62
Figura 15 - Curvas de nível do planejamento experimental do tratamento hidrotérmico para fibra moída.	63
Figura 16 - Ajuste entre os valores de solubilização calculada e experimental para a fibra bruta tratada hidrotermicamente.	64
Figura 17 - Ajuste entre os valores de solubilização calculada e experimental para a fibra moída tratada hidrotermicamente.	64

Figura 18 - Teor de Hemiceluloses da fibra bruta submetida ao tratamento hidrotérmico em função da solubilização do tratamento.	66
Figura 19 - Teores de lignina e celulose nas amostras de fibra bruta submetida ao tratamento hidrotérmico.....	67
Figura 20 - Teor de Hemiceluloses versus solubilização do tratamento hidrotérmico da fibra moída.....	68
Figura 21 - Teor de lignina e celulose para a fibra moída submetida ao tratamento hidrotérmico.....	68
Figura 22 - Pastilha de material pré-tratado hidrotermicamente. Centro mais densificado e periferia mais úmida são indicados na figura.	71
Figura 23 - Representação de uma pastilha comprimida, indicando o fluxo de líquido dentro do material.	71
Figura 24 - Distribuição de tamanho de poro para fibra bruta e moída sem tratamento.....	72
Figura 25 - Distribuição de tamanho de poro da fibra bruta tratada hidrotermicamente.....	73
Figura 26- Distribuição de poros da fibra moída tratada hidrotermicamente.	73
Figura 27 - Distribuição de tamanho de poros para fibra moída submetida a ensaios de compressão úmida com carga de 25 toneladas.....	74
Figura 28 - Comparação da porosidade antes e após a compressão úmida. Os valores indicados acima das curvas correspondem à solubilização de material promovida pelo tratamento hidrotérmico.	75
Figura 29 - Polpas soda comprimidas com cargas de 25 toneladas. Em A, B, C, D e E, polpas com 20, 40, 60, 80 e 100 minutos de tratamento, respectivamente.	78
Figura 30 - Distribuição de tamanho de poros das polpas soda-antraquinona não comprimidas.....	80
Figura 31 - Distribuição de tamanho de poros para polpa soda comprimida.....	81
Figura 32 - Distribuição de tamanho de poros para polpa soda comprimida.....	81
Figura 33 - Distribuição de tamanho de poros para polpa soda comprimida.....	82
Figura 34 - Distribuição de tamanho de poros para polpa soda comprimida.....	82
Figura 35 - Distribuição de tamanho de poros para polpa soda comprimida.....	83
Figura 36 - Ajuste linear entre FBW medido experimentalmente e FBW calculado para as polpas soda comprimidas.....	85
Figura 37 - Gráfico do resíduo da regressão de FBW para as polpas soda comprimidas.	85

Figura 38 - Polpas organossolve comprimidas com cargas de 25 toneladas. Em A, B, C, D e E, polpas com 20, 40, 60, 80 e 100 minutos de tratamento, respectivamente.	89
Figura 39 - Distribuição de tamanho de poro para as polpas organossolve não comprimidas.	91
Figura 40 - Distribuição de tamanho de poro para as polpas organossolve comprimidas.	92
Figura 41 - Distribuição de tamanho de poro para as polpas organossolve comprimidas.	92
Figura 42 - Distribuição de tamanho de poro para as polpas organossolve comprimidas.	93
Figura 43 - Distribuição de tamanho de poro para as polpas organossolve comprimidas.	93
Figura 44 - Distribuição de tamanho de poro para as polpas organossolve comprimidas.	94
Figura 45 - Ajuste linear entre o valor de FBW medido experimentalmente com o valor de FBW calculado para as polpas organossolve comprimidas.	96
Figura 46 - Gráfico do resíduo da regressão de FBW para as polpas organossolve comprimidas.	96

Lista de Tabelas

Tabela 1: Planejamento experimental 2 ² mais configuração estrela	46
Tabela 2 - Composição química das fibras do bagaço de cana-de-açúcar bruto	58
Tabela 3 - Rendimento de Solubilização para o tratamento hidrotérmico para fibra bruta e moída do bagaço de cana-de-açúcar.....	59
Tabela 4 - Valores dos coeficientes da regressão dos dados de solubilização nos tratamentos hidrotérmicos da fibra bruta e moída.	63
Tabela 5 - Composição química da fibra bruta submetida a tratamentos hidrotérmicos.	66
Tabela 6 - Composição química da fibra moída submetida a tratamento hidrotérmico.	67
Tabela 7 - Dados dos testes de compressão úmida para fibra moída tratada hidrotermicamente.....	70
Tabela 8 - Rendimento e Solubilização da deslignificação soda-antraquinona.....	76
Tabela 9 - Composição química das polpas obtidas no processo de deslignificação soda-antraquinona.	76
Tabela 10 - Dados da compressão úmida das polpas soda-antraquinona	79
Tabela 11 - Valores dos coeficientes obtidos pela regressão linear das polpas soda comprimidas.	84
Tabela 12 - Rendimento e solubilização para o processo organossolve.	87
Tabela 13 - Composição química das polpas organossolve.....	87
Tabela 14 - Dados da compressão úmida das polpas organossolve.....	90
Tabela 15 - Valores dos coeficientes obtidos pela regressão linear das polpas organossolve comprimidas.	95

Sumário

1	Introdução.....	24
2	Revisão bibliográfica	25
2.1	Biomassa.....	25
2.2	Cana-de-açúcar.....	25
2.3	Bagaço de cana-de-açúcar	26
2.4	Composição química do bagaço de cana de açúcar.....	27
2.5	Celulose	28
2.6	Hemiceluloses.....	29
2.7	Lignina	30
2.8	Processos e tratamentos	32
2.9	Tratamento hidrotérmico.....	32
2.10	Processos de Deslignificação.....	33
2.11	Processo de deslignificação soda-antraquinona	34
2.12	Processo de deslignificação organossolve	34
2.13	Compressão dos materiais lignocelulósicos.....	34
2.14	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	35
2.15	Termoporometria.....	35
2.16	Termoporometria por calorimetria exploratória diferencial (TP-DSC).....	37
2.17	Regressão Linear Múltipla	39
2.18	Planejamento Experimental.....	40
3	Objetivos.....	42
3.1	Objetivos gerais	42
3.2	Objetivos específicos.....	42
4	Materiais e Métodos.....	43
4.1	Matéria prima.....	44
4.2	Determinação de umidade e cálculo de massa seca	44
4.3	Moagem da fração fibra	45
4.4	Tratamento hidrotérmico em reator de 200 mL.....	45
4.5	Tratamento hidrotérmico em Autoclave	46
4.6	Planejamento Experimental.....	46
4.7	Processos de Deslignificação	47

4.8	Deslignificação Soda-Antraquinona.....	47
4.9	Processo de deslignificação Organossolve	48
4.10	Caracterização química.....	48
4.11	Rendimento Gravimétrico e Solubilização.....	48
4.12	Determinação do teor de cinzas.....	49
4.13	Determinação Lignina Klason	49
4.14	Determinação da Lignina Klason insolúvel (L_{ns}).....	50
4.15	Determinação da Lignina Klason solúvel (L_s)	50
4.16	Determinação do teor de lignina total	51
4.17	Determinação dos teores de Celulose e Hemiceluloses.....	51
4.18	Compressão úmida	52
4.19	Célula de compressão	52
4.20	Ensaio de compressão.....	53
4.21	Compressão dos materiais tratados hidrotermicamente.....	55
4.22	Compressão das polpas	55
4.23	Termoporometria	55
4.24	Preparação das amostras para termoporometria	55
4.25	Medida de termoporometria.....	56
5	Resultados e Discussões.....	58
5.1	Caracterização composicional do bagaço de cana-de-açúcar bruto.....	58
5.2	Tratamento hidrotérmico	58
5.3	Efeito das condições de tratamento na solubilização do tratamento hidrotérmico	60
5.4	Composição química dos materiais tratados.....	64
5.5	Compressão dos materiais tratados hidrotermicamente.....	68
5.6	Distribuição de tamanho de poro.....	71
5.7	Deslignificação soda-antraquinona	75
5.8	Ensaio de compressão.....	76
5.9	Distribuição de tamanho de poros	80
5.10	Regressão dos dados de termoporometria das polpas soda comprimidas	83
5.11	Deslignificação organossolve	86
5.12	Ensaio de compressão.....	87

5.13	Distribuição de tamanho de poros.....	91
5.14	Regressão dos dados de termoporometria das polpas comprimidas do processo organossolve	94
6	Conclusão.....	98
7	Referências	99

1 Introdução

O mercado de energia mundial é suprido principalmente por combustíveis de fontes não renováveis como carvão, gás natural, petróleo e seus derivados, com suas reservas apresentando um limite de exploração dependente da quantidade e da viabilidade econômica. A busca por fontes de energia renováveis que possam ser economicamente mais vantajosas é uma opção para manter o desenvolvimento e o ritmo de produção industrial. A biomassa é uma das soluções como fonte de energia renovável.

A biomassa é um recurso energético “democrático”, pois não é um recurso concentrado em algumas regiões do planeta. Todos os países apresentam alguma fonte de biomassa, fazendo que não exista um grupo de países que controlem a produção, como ocorre com o petróleo. No entanto, o uso da biomassa na matriz energética não é possível para todos os países devido à falta de tecnologia apropriada para a exploração desse recurso.

O Brasil tem um enorme potencial na exploração de biomassa por ser um grande produtor agrícola, apresentar uma grande variedade de fontes de biomassa, como a cana-de-açúcar, que é utilizada na produção de açúcar e etanol combustível, e o sub-produto sólido (bagaço) utilizado na geração de energia elétrica.

O melhor aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar como fonte de energia, produtos químicos e materiais é motivo de muitas pesquisas nos meios acadêmico e industrial, principalmente no uso do bagaço na produção do etanol celulósico, dito de 2ª geração (Macrelli, Mogensen e Zacchi, 2012; Somerville *et.al.*, 2010), no contexto de biorrefinaria (Kamm e Kamm, 2004). Para isso acontecer, meios de extrair os componentes macromoleculares (celulose, hemiceluloses e lignina) do bagaço estão sendo testados, em escala de laboratório e piloto, visando aproveitar o máximo desse recurso, para a produção do etanol celulósico, bem como na produção de materiais e produtos químicos. Estudar como a estrutura do bagaço é afetada pelos processos de conversão é uma forma de obtermos informações que ajudem a melhorar os processos e controlar o tipo de material produzido.

Nesse contexto esse trabalho investiga a porosidade nanométrica em materiais lignocelulósicos derivados do bagaço de cana-de-açúcar. O bagaço foi submetido a tratamentos hidrotérmicos, deslignificações organossolve (etanol-água) e alcalina (hidróxido

de sódio), produzindo materiais com diferentes teores de celulose, hemiceluloses e lignina. Esses materiais foram submetidos à compressão úmida. A composição química e distribuição de tamanho de poros dos materiais produzidos foram determinadas, respectivamente, por cromatografia líquida de alta eficiência e por termoporometria.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Biomassa

O aumento no consumo de energia, junto com as mudanças climáticas e o aumento no preço do petróleo, tem motivado a busca de novas fontes de energia, principalmente fontes de energia renovável como a biomassa. A biomassa é todo recurso natural derivado de matéria orgânica, de origem animal ou vegetal que pode ser utilizada na geração de energia (Ministério do Meio Ambiente, 2013).

Para produzir os produtos consumidos pela sociedade, manter a indústria e os meios de transporte funcionando, utilizamos majoritariamente combustíveis e fontes de energia derivados de fontes fósseis e não renováveis: carvão, petróleo, gás natural e seus derivados. Pressões ambientais por meios de produção mais sustentáveis, influenciam os investimentos governamentais e direcionam grupos de pesquisas ao estudo de usos de fontes renováveis na matriz energética ou como matéria prima na produção de bens de consumo. Muitos países de primeiro mundo estão pesquisando novas fontes de energia para compor a sua matriz energética e as fontes renováveis são o grande foco dos estudos. Isso porque as fontes renováveis são econômica e ecologicamente mais adequadas. Nesse contexto, o Brasil apresenta um potencial enorme para a utilização de diferentes fontes de recursos renováveis (energia hidroelétrica, biomassa, solar eólica, etc.). Em particular, esse trabalho, dedica-se ao estudo da biomassa vegetal e seus resíduos. Exemplo disso é a produção de etanol de cana-de-açúcar, que compete com a gasolina derivada de petróleo. Hoje, no Brasil, a produção de etanol de cana-de-açúcar é uma consequência de investimentos realizados na década de 70 através do programa Proálcool, que visou à substituição total ou parcial da gasolina pelo etanol de cana-de-açúcar como combustível veicular (Bastos, 2007).

2.2 Cana-de-açúcar

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar no mundo, sendo responsável por mais da metade do açúcar produzido, com uma área plantada de 10,557 milhões de hectares

em 2012 (IBGE, 2012), com uma produção de 38.357.134 toneladas de açúcar e 23.473.354 m³ de etanol na safra de 2012/2013 (Ministério da Agricultura, 2013).

A cana de açúcar, como qualquer outro vegetal, apresenta raiz, caule e folhas, sendo o caule a região mais utilizada da planta pela indústria canavieira. O caule é constituído por nós e entre-nós. Os nós são a parte do caule onde nascem folhas (Ruiz, 1995) e o entrenó é região situada entre dois nós, podendo apresentar diferentes formas: cilíndrica, barril, côncavo e convexo (Ruiz, 1995). A indústria sucroalcooleira está interessada principalmente nos açúcares solúveis produzidos pela planta e armazenados no caule, os quais são extraídos junto ao caldo obtido através do esmagamento da cana-de-açúcar. O caldo rico em açúcares é recolhido e dirigido para a produção de açúcar e etanol. O material lignocelulósico sólido (bagaço) é queimado para produção de calor na geração de energia elétrica. Em muitas usinas, o excedente de produção de energia elétrica é vendido para as companhias concessionárias de distribuição de energia elétrica. De maneira geral, a produção das usinas gera um excedente de bagaço que pode ser utilizado para outras finalidades.

2.3 Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar é o sub-produto industrial derivado da moagem da cana-de-açúcar para extração do caldo. O bagaço é um material heterogêneo. Sendo um material lignocelulósico, é constituído principalmente por celulose, lignina e hemiceluloses, além de pequenas quantidades de sais minerais e extrativos (Fengel & Wegener, 1984). O bagaço historicamente vinha sendo tratado como resíduo de pouco valor, sendo utilizado para produção de energia elétrica, através da queima, e para ração animal, principalmente de ruminantes. No entanto, mais recentemente, o bagaço vem sendo objeto de vários estudos na área acadêmica e industrial, principalmente ligados à produção de etanol celulósico, também dito etanol de 2^a Geração.

A produção de cana-de-açúcar moída no Brasil na safra de 2012/2013 foi de 589,237 milhões de toneladas (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2013) e previsão de 652 milhões de toneladas para a safra 2013/2014 (Companhia Nacional de Abastecimento, 2013). Cada tonelada de cana-de-açúcar processada gera 250 kg de bagaço com 50% de umidade (Zanin *et al.*, 2000; Novo *et al.*, 2011). Assim, na safra de 2012/2013, o Brasil produziu 147,3 milhões de toneladas de bagaço. Podemos dizer que as usinas

sucroalcooleiras produzem subproduto com baixo valor agregado e subutilizado, por que apenas uma parte do bagaço de cana-de-açúcar é utilizada na geração de energia elétrica para a própria usina. Estudos recentes tentam buscar vias de utilizar esse excesso de biomassa para produzir o etanol de 2ª Geração (etanol celulósico), ou ainda composto químicos com maior valor agregado, dentro de um contexto de biorrefinaria (Kamm e Kamm, 2004; Kamm *et al.*, 2005). O bagaço obtido nas usinas sucroalcooleiras apresenta aproximadamente 50% de umidade, 45% de componentes macromoleculares (celulose, lignina e hemiceluloses) e 5% de componentes inorgânicos e extrativos. Do ponto de vista morfológico, o bagaço de cana-de-açúcar é composto por duas frações: fibra e medula. A fração fibra é composta por partículas com alta razão de aspecto (comprimento $\gg$ diâmetro), constituídas principalmente de feixes vasculares, originários majoritariamente da região da casca do caule da cana-de-açúcar. A fração medula é composta por células de parênquima e fragmentos de fibras, originadas principalmente do interior do caule da cana-de-açúcar. A Figura 1 mostra a diferença visual entre as duas frações.

Figura 1 - Componentes do bagaço de cana. A) Fração fibra e B) Fração medula.

2.4 Composição química do bagaço de cana de açúcar

A composição química do bagaço, em base seca, é descrita em função das principais macromoléculas orgânicas, celulose 41-44%, lignina 20-22%, hemiceluloses 25-27% e até 10% de extrativos (ICIDCA, 1990). Devido a essa composição química, a biomassa do bagaço pode ser utilizada no contexto de biorrefinaria através do fracionamento do bagaço nos componentes macromoleculares ou em compostos com menor massa molecular, como monossacarídeos. Com base nessa ideia, o fracionamento do bagaço em frações mais homogêneas seria uma etapa necessária para processamento do material e subsequente

obtenção de produtos de interesse. Para o fracionamento da biomassa, alguns processos químicos são utilizados, tais como: pré-hidrólise com água quente para remoção de hemiceluloses; e deslignificação (polpação) para remoção de lignina e hemiceluloses.

2.5 Celulose

A celulose é o principal componente macromolecular presente na parede celular das plantas. É o componente mais estruturado, mais homogêneo e também o mais estudado. A celulose é um polissacarídeo formado por unidades de anidroglicose que têm fórmula química $C_6H_{10}O_5$, unidas por ligações β -(1 $\rightarrow$ 4) glicosídicas. A Figura 2 mostra uma representação da molécula de celulose.

Figura 2 - Representação de uma cadeia de celulose e unidade de celobiose.

Fonte: Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W. Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and analytical methods. Weinheim: Wiley-VHC, 1998. 263 p. (MODIFICADA)

Os três grupos OH (hidroxilas) ligadas ao anel podem formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, que são em parte responsáveis pela tendência da celulose a formar cristais. São conhecidas duas fases cristalinas nativas, denominadas I_α e I_β (Atalla e Vanderhart, 1984) com estruturas cristalinas conhecidas (Nishiyama, *et.al.*, 2003.a; Nishiyama, Langan e Chanzy, 2002). A organização da celulose não é uniforme ao longo das cadeias, existindo regiões cristalinas e não cristalinas (amorfas) (Nishiyama *et al.*, 2003.b). As regiões não cristalinas são minoritárias, mas participam mais intensamente no processo de solubilização e quebra da cadeia de celulose, por permitir que solventes acessem as ligações glicosídicas com maior facilidade.

A celulose na parede celular vegetal é organizada em estruturas fibrilares, que são predominantemente cristalinas e têm diâmetros de até algumas dezenas de nanômetros. As fibrilas de celulose são organizadas em diferentes camadas na parede celular com diferentes orientações em cada camada. Associada à estrutura fibrilar estão os espaços interfibrilares que podem ser genericamente chamados de poros. Os poros existentes na parede celular são irregulares quanto a tamanho e forma. Informação sobre a distribuição dos tamanhos e formas dos poros compõe a descrição do sistema. Em particular, os poros têm papel crítico na movimentação de líquidos e na difusão de solutos no interior das paredes celulares.

2.6 Hemiceluloses

As hemiceluloses, ou polioses, são polissacarídeos compostos por pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e desoxi-hexoses, mostrados na Figura 3 (Fengel e Wegener, 1984). As hemiceluloses diferenciam-se da celulose por serem polissacarídeos de cadeias curtas em relação à celulose, ramificadas e formadas por várias unidades de açúcar, como xilose, glicose, arabinose e manose.

Figura 3 - Unidades de açúcares que compõem as hemiceluloses.

Fonte: Fengel, D., Wegener, G. Wood chemistry ultrastructure, reactions. Berlin: Walter de Gruyter, 1984, 613 p. (Modificada).

A cadeia principal das hemiceluloses pode ser classificada como um homopolímero apresentando apenas uma unidade de açúcar que se repete, como as xilanas que são compostas por unidades de xilose, ou heteropolímero, quando apresentam mais de uma unidade de açúcar, como as glucomananas compostas por unidades de manose e glicose.

Apesar das diferenças entre a organização das hemiceluloses e a celulose na parede celular, a semelhança química e estrutural entre os dois componentes contribuem para sua associação na parede celular, visto que ambos podem formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Assim as hemiceluloses ajudam na ordenação das fibrilas de celulose na parede celular, o que pode afetar a porosidade e a estabilidade da parede celular (EK, Gellerstecht e Henriksson, 2009). As hemiceluloses servem como meio de ligação entre as microfibrilas de celulose e as moléculas de lignina (Figura 4).

Figura 4 - Modelo de associação de macromoléculas na parede celular, proposto por Fengel (1970).

Fonte: Fengel, D., Wegener, G. Wood chemistry ultrastructure, reactions. Berlin: Walter de Gruyter, 1984, 613 p. (Modificada).

As hemiceluloses não constituem um composto químico por apresentarem diferentes estruturas e propriedades. Elas são consideradas uma classe de compostos poliméricos presentes nas estruturas das plantas.

2.7 Lignina

A lignina é um dos principais constituintes da biomassa lignocelulósica. É um composto amorfo com uma estrutura aromática complexa. No vegetal, a lignina confere resistência mecânica e, por seu caráter hidrofóbico, auxilia o transporte de água e nutrientes. A quantidade de lignina nas madeiras varia entre 15%-35% para angiospermas e cerca de 20% para gimnospermas, apresentando diferentes estruturas químicas (EK, Gellerstecht e Henriksson, 2009).

A lignina é um composto amorfo que se localiza na lamela média e também na parede celular, fortalecendo e enrijecendo a parede celular. Dessa forma, é o componente responsável pela resistência mecânica à compressão, e também uma das responsáveis pela recalcitrância da biomassa (Himmel *et.al*, 2007) e aos processos de transformação química.

A lignina obtida industrialmente é o subproduto do processo de produção de polpa celulósica. O licor produzido no processo de deslignificação contém alto teor de lignina, sendo queimado para a geração de energia e recuperação de reagentes inorgânicos utilizados no processo de deslignificação (Belgacem e Gandini, 2008).

A estrutura da lignina é composta por unidades fenilpropânicas (unidade C-9), que são ligadas através da polimerização desidrogenativa dos álcoois precursores, p-cumarílico, coniferílico e sinapílico mostrados na Figura 5, o que corresponde às unidades de p-hidroxifenila, guaiacila e siringila, respectivamente. As unidades de hidroxifenila, guaiacila e siringila diferem-se apenas no número de grupos metoxilas (OCH₃) ligadas ao anel aromático.

Figura 5 - Representação das unidades de fenilpropano dos principais precursores da estrutura da lignina. I) álcool p-cumarílico (p-hidroxifenila), II) álcool coniferílico (guaiacila) e III) álcool sinapílico (siringila).

Fonte: Fengel, D., Wegener, G. Wood chemistry ultrastructure, reactions. Berlin: Walter de Gruyter, 1984, 613 p.

A estrutura básica da lignina nativa não pode ser determinada com precisão, devido ao grande número de combinações possíveis entre os três precursores primários e entre os produtos derivados deles.

As ligninas são classificadas em função das espécies vegetais e dos padrões aromáticos de substituição. A lignina encontrada em coníferas (plantas pertencente à família

das gimnospermas) apresenta quase que exclusivamente unidades de guaiacila (G). Nas folhosas (plantas pertencentes à família das angiospermas dicotiledôneas), a lignina é formada por uma mistura de unidades guaiacila-siringila (GS) e uma pequena quantidade de p-hidroxifenila. Nas gramíneas (plantas pertencentes à família de angiospermas monocotiledôneas), a lignina apresenta uma mistura de unidades guaiacila, siringila e p-hidroxifenila, com p-hidroxifenila em quantidade menor que as unidades de guaiacila e siringila.

2.8 Processos e tratamentos

Os pré-tratamentos são utilizados no fracionamento da biomassa em componentes mais homogêneos, aumentando a acessibilidade à celulose. Esses processos acabam facilitando etapas de conversão dos polissacarídeos em componentes de menor massa molecular como monômeros e oligômeros (Belgacem e Gandini, 2008). Diferentes pré-tratamentos estão sendo estudados como meios de diminuir a recalcitrância da biomassa (Alvira *et.al*, 2010). Os pré-tratamentos alteram a estrutura física e a composição química da biomassa, removendo as barreiras físicas para o transporte de massa dentro do material, aumentando assim o rendimento dos processos de hidrólise enzimática ou ácida (Taherzadeh e Karimi, 2008; Negro *et.al*, 2003).

Um pré-tratamento eficiente (técnica e economicamente), deve obedecer alguns requisitos: melhorar a acessibilidade às cadeias de celulose sem promover a degradação, não produzir inibidores de enzimas hidrolíticas e microrganismos de fermentação, não necessitar de moagem do material, utilizar reagentes baratos e fáceis de manusear, minimizar a geração de resíduos e/ou facilitar o tratamento dos mesmos (Alvira *et.al*, 2010; Wyman e Yang, 2008).

2.9 Tratamento hidrotérmico

O tratamento hidrotérmico tem como objetivo remover a fração de hemiceluloses da biomassa, o que acaba favorecendo a separação física das camadas da parede celular, aumentando a porosidade nanométrica da parede. Os tratamentos hidrotérmicos utilizam apenas água como solvente, operando sob alta pressão e com temperaturas entre 160 °C e 240 °C (Alvira *et.al*, 2010).

No tratamento hidrotérmico, a biomassa sofre hidrólise de ligações glicosídicas promovidas por catálise ácida. Durante o tratamento hidrotérmico, ocorre também liberação de ácido acético devido à hidrólise de grupos acetila presente nas hemiceluloses. Os íons hidroxônio gerados pela ionização do ácido acético são os principais promotores da quebra das ligações glicosídicas (Garrote, Dominguez e Parajó, 1999).

As ligações glicosídicas nas hemiceluloses são mais suscetíveis a esse tipo de hidrólise, produzindo oligômeros e monômeros (pentoses e hexoses). Uma vez formados, esses açúcares podem ser desidratados a furfural e hidroximetilfurfural. Em comparação à celulose, as hemiceluloses são mais facilmente hidrolisáveis devido à menor compactação das cadeias, por causa das ramificações das cadeias que inibem a formação de ligação hidrogênio intermolecular, deixando as ligações glicosídeas mais expostas à ação dos reagentes.

Frações de lignina são também solubilizadas durante o tratamento hidrotérmico e podem sofrer degradação e/ou repolimerização. A extensão da deslignificação é dependente das condições de tratamento. Para tratamentos muito severos (altas temperaturas e tempos de reação), uma maior quantidade de lignina é removida (Fengel e Wegener, 1984; Garrote, Dominguez e Parajó, 1999).

A hidrólise da celulose pode acontecer durante o tratamento hidrotérmico, mas com pouca intensidade, devido à organização predominantemente cristalina das cadeias de celulose. Este fato faz com que o tratamento hidrotérmico seja seletivo à remoção de hemiceluloses.

2.10 Processos de Deslignificação

Processos de deslignificação são utilizados para remoção da lignina da biomassa, sendo muito empregado como etapa principal na produção de polpas celulósicas para a indústria de papel e celulose. Na produção de etanol celulósico, os processos de deslignificação são empregados visando aumentar a acessibilidade à celulose, diminuindo a recalcitrância da biomassa e aumentando a eficiência nos processos posteriores de hidrólise ácida ou enzimática (Moiser *et.al*, 2005).

A remoção da lignina da biomassa ocorre através da solubilização de fragmentos de lignina formados através da quebra das ligações da lignina contida na matriz lignocelulósica.

Os processos de deslignificação são influenciados pela ultraestrutura da biomassa (Curvelo, 1992).

2.11 Processo de deslignificação soda-antraquinona

A deslignificação soda é um processo alcalino em que se usa uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) como principal reagente (Fengel e Wegner, 1984). Pode-se também utilizar um catalizador orgânico (antraquinona) que aumenta a taxa de deslignificação (Caraschi, Campana Filho e Curvelo, 1996).

No processo de deslignificação alcalina, o pH elevado favorece a formação de íons fenólicos que, ao mesmo tempo que facilitam a dissolução, promovem reações de fragmentação da lignina.

2.12 Processo de deslignificação organossolve

Os processos organossolve utilizam solventes orgânicos para solubilizar a lignina (Balogh, 1989; Curvelo, 1992; Pasquini, 2004; Novo, 2012). Os processos organossolve apresentam vantagens ambientais e econômicas, por não utilizarem componentes inorgânicos e por permitirem a recuperação das hemiceluloses e da lignina durante a etapa de recuperação dos solventes.

A degradação da lignina acontece via a quebra de ligações α -O-4 e β -O-4 existente na estrutura da lignina nativa. A reação acontece em meio ácido, adicionando ao meio reacional ou proveniente da formação de ácido acético a partir dos grupos acetila presente nas hemiceluloses. Nesses processos, as ligações β -O-4 não eterificadas permitem a formação de estruturas metileno-quinona.

2.13 Compressão dos materiais lignocelulósicos

A compressão de materiais lignocelulósicos é um processo muito utilizado na produção de papel, e também na produção e uso de pastilhas pela indústria farmacêutica. Além dessas aplicações tradicionais, a compressão permite aumentar a concentração de sólidos em reatores. Isso é importante, pois a baixa concentração de sólidos nos reatores utilizados nos processos de conversão de materiais lignocelulósicos em etanol e outros

produtos é um dos fatores que encarecem esses processos de conversão. Normalmente, são utilizadas razões sólido:líquido de 1:10 na conversão de bagaço de cana-de-açúcar. A baixa concentração de sólidos deve-se aos espaços vazios no interior das células vegetais (lúmen) e também ao carácter fibroso do bagaço, o que dificulta a agregação do particulado. Economicamente, a baixa concentração de sólidos leva a uma pequena quantidade de material processado pelo valor investido nos equipamentos de processamento.

2.14 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial, mais conhecida pela sigla em inglês DSC (differential scanning calorimetry), é uma técnica que permite medir o fluxo de calor em uma amostra em relação a uma referência durante uma programação de temperatura. Quando a amostra troca energia na forma de calor, transformações físicas ou químicas podem acontecer e a calorimetria é uma técnica para investigar essas transformações.

Existem dois tipos de equipamento de DSC: de fluxo de calor e de compensação de potência. No DSC de fluxo de calor a amostra e a referência ficam no mesmo forno e são aquecidas pelo mesmo sistema. Assim, quando a amostra apresenta algum tipo de transição (endotérmica ou exotérmica), a diferença de temperatura entre amostra e referência é associada à mudança da entalpia da amostra (Höhne, 1996). No DSC de compensação de potência, amostra e referência ficam separadas em dois fornos idênticos e as temperaturas da amostra e da referência são controladas por resistências independentes. Dessa forma, quando a amostra sofre uma transição endotérmica a potência fornecida para a amostra é aumentada a fim de manter a temperatura constante. Se for uma transição exotérmica, a potência na referência é aumentada (Höhne, 1996).

2.15 Termoporometria

A termoporometria, também chamada crioporometria, é um método térmico para determinar a distribuição de tamanho de poros de sólidos porosos. O método mede o sinal da mudança de fase do líquido/sólido confinado nos poros.

Existem várias técnicas para determinar a distribuição de poros em materiais, como intrusão de mercúrio, adsorção e dessorção de gás e permeabilidade de gás. Essas técnicas

são muito utilizadas com sucesso em diversos materiais porosos. No entanto, para materiais lignocelulósicos, essas técnicas apresentam várias limitações. Em particular, essas técnicas necessitam de materiais secos para a realização das medidas. Isso é um grande problema para os materiais lignocelulósicos, pois a secagem causa o colapso dos poros, fenômeno parcialmente irreversível e conhecido como hornificação (Weise, Maloney, Paulapuro, 1996; Diniz, Gil e Castro, 2004). A técnica de termoporometria é interessante nesses casos, pois permite análise de materiais em seu estado úmido, algo essencial para caracterização de materiais lignocelulósicos.

Em confinamento nanométrico, as transições de fase ocorrem em temperaturas deslocadas em relação às temperaturas das transições sem confinamento. Esse fenômeno é a base da detecção dos poros por termoporometria. Seguindo a apresentação de Driemeier *et al.* (2012) da termodinâmica descrita por Petrov e Furó (2009), duas equações descrevem o deslocamento da temperatura ΔT da mudança de fase dentro do poro, mostradas abaixo nas Equações 1 e 2.

$$\Delta T = -K_c \frac{S}{V} \quad (1)$$

$$\Delta T = -K_c \frac{\partial S}{\partial V} \quad (2)$$

Onde S é a área da interface sólido-líquido, V é o volume da fase ainda sólida, e K_c é uma função da densidade do líquido (ν_l), da energia de interface sólido-líquido (γ_{sl}), da temperatura de fusão sem confinamento (T^0) e da entalpia de fusão (ΔH) do sólido ($K_c = \nu_l \cdot \gamma_{sl} \cdot \frac{T^0}{\Delta H}$)

De acordo com Petrov e Furó (2009), a Equação 1 descreve o equilíbrio termodinâmico que, em condições especiais, ocorre durante o congelamento do líquido; a Equação 2 descreve a remoção da barreira de energia livre que mantém o sistema em estado metaestável, o que, em condições especiais, ocorre durante a fusão da fase sólida. No entanto, Driemeier, Mendes e Oliveira (2012) propuseram que, para poros de geometrias complexas como os esperados em celulosas, ambas as condições (Equações 1 e 2) estão presentes na fusão do sólido.

2.16 Termoporometria por calorimetria exploratória diferencial (TP-DSC)

A termoporometria por calorimetria exploratória diferencial (TP-DSC) mede o sinal calorimétrico da mudança de fase do sólido/líquido confinado no poro. A TP-DSC pode utilizar diferentes líquidos como sonda do poro. Para materiais lignocelulósicos, o usual é usar a própria água como sonda, de modo a caracterizar materiais saturados de água.

TP-DSC diferencia três tipos de água, conforme suas interações com os poros (Luukkonen *et.al*, 2011; Park *et.al*, 2006; Wiese, Maloney e Paulapuro, 1996, Driemeier, Mendes e Oliveira, 2012). São eles: 1) Água livre (FW, sigla em inglês para *free water*), 2) Água confinada congelável (FBW, sigla em inglês para *freezing bound water*) e 3) Água não congelável (NFW, sigla em inglês para *non-freezing water*). A água livre é a água que fica fora dos poros, cuja transição de fase ocorre a 0 °C. Essa água não está associada às propriedades do material, pois corresponde ao excesso de água adicionado durante a preparação da amostra. A água confinada congelável (FBW) é a água confinada nos poros, resultando no deslocamento da temperatura da transição sólido-líquido. A água não congelável (NFW) é a camada de água no estado líquido que permanece entre a parede dos poros e o gelo que se forma no interior dos poros.

Nas análises de TP-DSC de materiais lignocelulósicos, é essencial usar o método de aquecimento passo-a-passo, que permite uma melhor definição da linha de base (o zero do fluxo de calor). Para isso, a amostra úmida é congelada e depois é aquecida em N intervalos. Ao final de cada intervalo de aquecimento, segue um intervalo isotérmico para definição da linha base. O sinal calorimétrico do derretimento do gelo em cada passo de aquecimento ($i=1, 2, \dots, N-1$) é convertido para massa de gelo derretido (M_i), que é calculada pela Equação 3.

$$M_i = \frac{Q_i - C_i \cdot \delta T}{q_i} \quad (3)$$

Na Equação 3, Q_i é o calor medido no passo de aquecimento, C_i é a capacidade calorífica da amostra, δT é a variação de temperatura no passo de aquecimento e q_i é a entalpia de fusão do gelo. Valores de Q_i e q_i são definidos positivos. Os valores de C_i e q_i precisam ser estimados adequadamente (Driemeier, Mendes e Oliveira 2012). Tipicamente,

usam-se valores tabelados de q_i e estima-se C_i a partir dos passos de aquecimento em que a transição de fase é limitada ou inexistente (primeiro e último passos) (Driemeier, Mendes e Oliveira, 2012).

O resultado da análise de termoporometria é mostrado como cumulativo da água confinada congelável (FBW), em unidades de g/g (água/massa seca), em função de um diâmetro equivalente dos poros. A determinação de NFW tem muitas incertezas e é tipicamente omitida. O diâmetro de poros, d , é usualmente calculado pela Equação 4, que corresponde à Equação 2 para o caso de poros cilíndricos.

$$d = -\frac{2K_c}{\Delta T} \quad (4)$$

Na Equação 4, o valor de K_c utilizado nas análises de biomassa tem sido $K_c=19,8$ nm K, o mesmo que foi utilizado por Park *et.al* (2006), que é próximo do valor descrito por Lukkonen (2001), mas inferior aos valores de K_c citados por Petrov e Furó (2009), que se situam entre 21-53 nm K. Na Figura 6 mostramos a distribuição de tamanho de poro obtida com as equações acima para uma fibra de bagaço bruto.

Figura 6 - Distribuição de tamanho de poro para fibra de bagaço, obtida por TP-DSC. Barra de erro é o desvio padrão entre duas medidas.

2.17 Regressão Linear Múltipla

Na regressão linear múltipla assumimos que a resposta y tem uma dependência linear com as variáveis experimentais x . Na Equação 5 mostramos o modelo da regressão linear.

$$y_i = b_{0i} + b_{1i}x_{1i} + b_{2i}x_{2i} + \dots + b_{pi}x_{pi} \quad (5)$$

Na Equação 5, os coeficientes $b_0, b_1, \dots, b_p$ são os coeficientes da regressão linear para as i respostas y obtidas em função de p variáveis experimentais.

Para determinarmos os valores de $b_0, b_1, \dots, b_p$ para cada resposta i , devemos ajustar a Equação 6 para todas as n medidas de y encontrados em função das p variáveis experimentais. Esse sistema de equações é escrito de forma compacta por uma Equação matricial, mostrada na Equação 6. Representamos as matrizes com letras em maiúsculo e em negrito.

$$\mathbf{Y} = \mathbf{XB} \quad (6)$$

Na Equação 6, a matriz $\mathbf{Y}$ é composta dos valores y das respostas, tendo cada linha da matriz é uma medida da resposta e cada coluna é uma resposta i diferente. A matriz $\mathbf{X}$ são os valores das variáveis experimentais. A matriz $\mathbf{B}$ é composta dos coeficientes b_0, b_1 e b_2 para cada resposta i .

A partir da Equação 6, utilizando métodos de álgebra linear para regressão linear (Searley, 1988; Draper e Smith, 1998), obtém-se a Equação 7 que mostra como os coeficientes da regressão linear são estimados.

$$\mathbf{B} = (\mathbf{X}^t\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^t\mathbf{Y} \quad (7)$$

As estimativas do desvio padrão para os coeficientes da regressão linear é determinada através matriz de covariância dos coeficientes da regressão (Rencher, 1934; Searley, 1988; Draper e Smith, 1998), mostrada na Equação 8.

$$\sigma^2 = s^2 \cdot (\mathbf{X}^t\mathbf{X})^{-1} \quad (8)$$

Na Equação 8, o valor de s^2 é a estimativa da variância residual em torno da regressão (Rencher, 1934; Draper e Smith, 1998; Searley, 1988,)), determinada como mostrado na Equação 9.

$$s^2 = \frac{\mathbf{E}^t \mathbf{E}}{n - p} \quad (9)$$

Na Equação 9, a matriz $\mathbf{E}$ é composta pelos resíduos da regressão ($\mathbf{E} = \mathbf{Y} - \mathbf{XB}$), n é o número de amostras e p é o número de parâmetros utilizados na regressão.

2.18 Planejamento Experimental

Definir um problema a ser estudado e a maneira de abordá-lo é uma etapa importante e necessária para o desenvolvimento da pesquisa, etapa que pode levar muito tempo e, se feita de modo incorreto ou sem reflexão, pode acarretar problemas sérios durante o desenvolvimento da pesquisa. Nesse contexto, a Quimiometria (Brereton, 2003) vem para ajudar nesse planejamento inicial e no desenvolvimento do projeto de forma rápida e econômica (Barros Neto, Scarmino e Bruns, 2001).

No meio acadêmico e na indústria é comum a realização de projetos com vários fatores (variáveis que são controláveis) variando simultaneamente e, para isso, um planejamento experimental adequado se vê necessário. Podemos elaborar um planejamento experimental seguindo o senso comum, onde escolhemos a resposta que mais nos interessa e variamos uma variável de cada vez, analisando a resposta em função de cada preditor, independentemente. Entretanto, isso gera um grave problema que é o número elevado de experimentos e perda de informação sobre a interação dos fatores na resposta desejada. Para superar essas limitações, técnicas de planejamento experimental oferecidos pela estatística ajudam a montar um conjunto de experimento que nos permitem variar todos os fatores ao mesmo tempo para uma ou mais respostas em um número adequado de experimentos (Barros e Neto, 2001). Planejamentos experimentais são utilizados não apenas para estudar os efeitos dos fatores nas respostas, mas também para aperfeiçoar ou melhorar algum tipo de processo de produção.

Os métodos estatísticos não servem apenas para o planejamento de experimentos, mas também para a análise de dados. Nesse caso, quando temos uma grande quantidade de dados, isso é conhecido como mineração de dados (*data mining*) (Brereton, 2003).

O modelo experimental a ser empregado depende de qual é o objetivo dos experimentos. Para aperfeiçoar um processo ou tratamento, usa-se a metodologia de superfícies de resposta (RSM), enquanto que para identificar e quantificar o efeito de um fator na resposta recomenda-se planejamentos fatoriais de triagem, completos ou fracionários (Barros Neto, Scarminio e Bruns, 2001; Brereton, 2003). Ainda, para descrever uma resposta em função dos fatores, usa-se a regressão linear simples ou múltipla, dependendo da complexidade do sistema (Barros Neto, Scarminio e Bruns, 2001).

3 Objetivos

3.1 Objetivos gerais

O objetivo desta pesquisa é o estudo da porosidade nanométrica do bagaço de cana-de-açúcar submetido a diferentes tratamentos químicos e subsequentes ensaios de compressão úmida. Dessa forma, a pesquisa visa integrar informações estruturais e composicionais dos materiais lignocelulósicos, permitindo inferências sobre as variáveis que afetam a compressibilidade úmida.

Além de compreender os fenômenos básicos associados à compressão úmida, o projeto tem em perspectiva possíveis desdobramentos tecnológicos, com foco no aumento da concentração de sólidos para reduzir custos de processamento, embora tais desdobramentos estejam além do escopo do projeto.

3.2 Objetivos específicos

- Produzir materiais com diferentes teores de celulose, hemiceluloses e lignina a partir do bagaço de cana-de-açúcar, utilizando tratamentos hidrotérmicos, deslignificações organossolve (etanol-água) e alcalina (hidróxido de sódio).
- Caracterizar a composição química dos materiais produzidos.
- Realizar ensaios de compressão úmida dos materiais produzidos.
- Caracterizar a porosidade nanométrica de cada um dos materiais antes e depois dos ensaios de compressão úmida.

4 Materiais e Métodos

As etapas de trabalho, lavagem e fracionamento do bagaço, tratamento hidrotérmico e os processos de deslignificação são mostrados fluxograma na Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma das etapas de trabalho.

4.1 Matéria prima

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado no trabalho foi coletado na Usina Ipiranga de Açúcar e Alcool Ltda, localizada no município de Descalvado, São Paulo, em agosto de 2012, referente à safra 2012/2013. O bagaço foi coletado ao final da esteira de bagaço, com aproximadamente 50% de umidade. O bagaço coletado passou por um processo de lavagem com água a 70 °C por uma hora sob agitação mecânica constante, para a remoção de açúcares residuais e resíduos sólidos como areia e outras substâncias inorgânicas.

Após a lavagem o bagaço passou por um processo de fracionamento em água fria corrente utilizando uma coluna de peneiras com a seguinte ordem de abertura: 1,18 mm (16 mesh), 1 mm (60 mesh) e 0,062 mm (250 mesh). O material retido nas peneiras de 1,18 mm e 1 mm de abertura foi chamado de fração fibra e o material retido na peneira de 0,062 mm de abertura foi chamado de medula. O material que passou pelo conjunto de peneiras foi carregado pelo fluxo de água e descartado.

As frações fibra e medula foram secas separadamente sobre lonas plásticas à sombra e temperatura ambiente, resultando em materiais com umidade próxima de 10% em massa. Após a secagem, as frações fibra e medula foram armazenadas em caixas plásticas e mantidas à temperatura ambiente. O teor de umidade nos materiais foi determinado utilizando-se uma termobalança (BEL Engineering série TopRay).

4.2 Determinação de umidade e cálculo de massa seca

A umidade dos materiais foi determinada como descrito a seguir. Uma alíquota de aproximadamente 0,5 g de material é colocada na termobalança. Após um período de 10-30 minutos (maior tempo para amostras mais úmidas), a termobalança determina a porcentagem de água U no material. A partir dessa determinação de U , a massa seca do material é calculada pela Equação 10.

$$m_s (g) = m_u \times \left(\frac{100 - U}{100} \right) \quad (10)$$

Na Equação 10, m_s a massa seca do material em gramas, m_u é a massa de material úmido em gramas e U é umidade (percentual) obtida na termobalança.

4.3 Moagem da fração fibra

Uma parte da fração fibra, obtida como descrito no item 4.1, foi moída em moinho de facas (modelo SL 31, fabricante Solab) com peneira de controle de 2 mm (10 mesh). A moagem foi utilizada a fim de reduzir o tamanho das fibras e de facilitar o processo de compressão úmida de amostras submetidas ao tratamento hidrotérmico.

4.4 Tratamento hidrotérmico em reator de 200 mL

Os tratamentos hidrotérmicos foram realizados em reatores com tampa de rosca, feitos de aço 304 inoxidável de volume 200 mL e dimensões 5, 4 e 15,5 cm (diâmetro externo, interno e altura), mostrados na Figura 8. Os reatores são equipados com anéis de vedação “O-Rings” de politetrafluoroetileno (PTFE), um fluoropolímero resistente a elevadas temperaturas ($> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$). Os reatores foram aquecidos em banho térmico com glicerina como fluido de aquecimento, com agitação mecânica e controle digital de temperatura. Os reatores foram imersos no banho após a temperatura do fluido atingir a temperatura desejada.

Figura 8 - Reator de 200 mL, utilizado para tratamento hidrotérmico, deslignificação organossolve e deslignificação soda-antraquinona.

Os tratamentos nos reatores de 200 mL, utilizaram 10 g de material em massa seca (fibra bruta e moída) junto a 100 mL de água destilada, apresentando uma razão sólido-líquido 1:10 (m/v).

Para cessar as reações no tempo de tratamento estipulado, os reatores foram imersos em banho de água com gelo. Após o resfriamento, o conteúdo dos reatores foi filtrado em funil de Büchner. O licor foi descartado e o sólido foi lavado com água destilada até próximo da neutralidade, determinado com papel indicador de pH. A massa de sólido e a

umidade foram determinadas em balança analítica e termobalança, respectivamente, a fim de se obter o rendimento da reação em porcentagem de massa seca.

4.5 Tratamento hidrotérmico em Autoclave

Foi utilizada a Autoclave eletrônica AU/20 da Regmed com sistema de agitação por tombamento e capacidade total de 20 L e útil 13 L com tampa TP-2027. O pré-tratamento em Autoclave utilizou 1,3 kg de material em massa seca (fibra bruta) e adicionando água de tal forma que a razão sólido-líquido fosse 1:10 (m/v). A condição de tratamento foi de 160 °C e 30 minutos. O material sólido foi isolado seguindo o tratamento descrito no item anterior.

4.6 Planejamento Experimental

Para estipular as condições do tratamento hidrotérmico foi utilizado um planejamento fatorial com dois fatores: tempo e temperatura de tratamento. Foi utilizado um planejamento fatorial de dois níveis, ponto central e pontos axiais. Foi condicionado para os níveis menor e maior temperaturas de 150 °C e 190 °C, respectivamente, e para o tempo, 20 e 60 minutos. O ponto central foi determinado como média entre os níveis maior e menor, enquanto os pontos axiais são obtidos pela rotação em 45° dos níveis maior e menor em relação ao ponto central. A Tabela 1 mostra os valores de temperatura e tempos utilizados no planejamento.

Tabela 1: Planejamento experimental 2² mais configuração estrela

	Axial inferior	Nível menor	Ponto central	Nível maior	Axial superior
Variável	-1,42	-1	0	1	+1,42
Temperatura, T (°C)	142	150	170	190	198
Tempo, t (minutos)	12	20	40	60	68

4.7 Processos de Deslignificação

Foram aplicados dois processos de deslignificação (soda-antraquinona e organossolve) ao material obtido com tratamento hidrotérmico a 160 °C e 30 minutos. Os processos de deslignificação foram realizados nos reatores de 200 mL descritos no processo de tratamento hidrotérmico (item 4.4). Em ambos os processos foram utilizados tempos de 20, 40, 60, 80 e 100 minutos de tratamento com temperaturas de 160 °C e 190 °C, para os processos soda-antraquinona e organossolve, respectivamente.

Os reatores foram aquecidos em banho térmico com glicerina como fluido de aquecimento, com agitação mecânica e controle digital de temperatura. Os reatores foram imersos no banho somente após a temperatura do fluido atingir a temperatura desejada. Para cessar as reações, os reatores foram postos em banho de gelo. Após o resfriamento, o conteúdo dos reatores foi filtrado em funil de Büchner com pressão reduzida. Os sólidos passaram por um processo de desfibramento à temperatura ambiente com uma solução 1% de hidróxido de sódio (em massa). O processo de desfibramento utilizou um desfibrador de pás de 3 L por 5 minutos. Após o processo de desfibramento, as polpas foram lavadas em funil de Büchner com pressão reduzida até pH neutro, medido com papel indicador de pH. Após a lavagem, as polpas tiveram as massas finais e umidade determinadas em balança analítica e termobalança, respectivamente, a fim de determinar o rendimento em massa do processo. Os sólidos foram armazenados úmidos em sacos plásticos e postos em geladeira.

4.8 Deslignificação Soda-Antraquinona

Utilizaram-se 10 g de massa seca do material submetido ao tratamento hidrotérmico a 160 °C e 30 minutos. Ao material sólido foi adicionada uma solução de hidróxido de sódio, com 20% em massa de hidróxido de sódio mais a antraquinona, com 0,0150 g de antraquinona. A quantidade de água inicialmente presente no material utilizado foi subtraída da quantidade de água utilizada na preparação solução de hidróxido de sódio, a fim de manter o reator com uma razão sólido-líquido de 1:10 (m/v).

4.9 Processo de deslignificação Organossolve

Utilizaram-se 10 g de massa seca do material submetido ao tratamento hidrotérmico a 160 °C e 30 minutos. Ao material sólido foi adicionado uma mistura etanol/água, composta por 50 mL de etanol e 50 mL de água destilada, mantendo uma razão sólido-líquido 1:10 (m/v). A quantidade de água inicialmente presente no material foi subtraída da quantidade de água na mistura etanol-água, a fim de manter o reator com uma razão sólido-líquido de 1:10 (m/v).

4.10 Caracterização química

Os sólidos resultantes dos processos de tratamento hidrotérmico e deslignificação (soda-antraquinona e organossolve) foram caracterizados em três etapas: 1) pela determinação do rendimento gravimétrico (R_m) do processo e consequente solubilização (S); 2) pela porcentagem de lignina solúvel (L_s) e insolúvel em ácido (L_{ns}) através do método de lignina Klason modificado (Novo, 2012); 3) pela composição química, com determinação dos teores de celulose e hemiceluloses nos materiais através da análise dos licores do método de lignina Klason por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE ou HPLC da sigla em inglês de High Performance Liquid Chromatography).

4.11 Rendimento Gravimétrico e Solubilização

O rendimento gravimétrico (R_m) é a razão mássica entre as massas seca final e inicial, expressa em porcentagem como descrito na Equação 11. A solubilização (S) é a fração complementar ao rendimento R_m , calculada como descrito na Equação 12.

$$R_m(\%) = \left(\frac{m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (11)$$

$$S(\%) = 100\% - R_m \quad (12)$$

Na Equação 11, m_f é a massa seca após a processo de tratamento hidrotérmico ou de deslignificação e m_i é a massa seca inicial utilizada para o processo.

4.12 Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas do bagaço bruto foi determinado através da queima completa desses materiais e determinação gravimétrica dos resíduos, segundo a norma TAPPI 211 om-93 (Tappi, 1993). Os procedimentos de calcinação e queimas ocorreram em temperaturas de 525 °C por 4 horas com uma rampa de aquecimento de 100 °C/h em uma mufla da marca EDG, com volume interno de 4,5 L e aquecimento por resistências. Foram utilizados cadinhos de porcelana para a queima do material. O valor de cinzas é a diferença entre a massa do cadinho contendo o resíduo da queima com a massa do cadinho tarado, como mostra a Equação 13.

$$\text{Cinzas (\%)} = \left[\frac{(m_f - m_i)}{m_{\text{amostra}}} \right] \times 100 \quad (13)$$

Na Equação 13, m_f é a massa do cadinho após a queima na mufla, m_i é massa do cadinho vazio e seco e m_{amostra} é a massa (base seca) da amostra inicial, no caso do bagaço.

4.13 Determinação Lignina Klason

O método de lignina Klason é descrito pela norma TAPPI 222 om-22, mas nesse trabalho utilizamos o método modificado como descrito por (Novo, 2012). A determinação da lignina é feita por uma hidrólise ácida dividida em duas etapas. A primeira etapa é uma hidrólise ácida em agitação e temperatura ambiente (≈ 25 °C) com ácido sulfúrico concentrado. Na segunda etapa a solução de ácido sulfúrico é diluída para 3% e posta em autoclave por 1 hora.

No método de lignina Klason descrito na norma TAPPI 222 om-22, utiliza-se de 1 g ou 2 g de massa seca de biomassa (dependendo se o material é bruto ou deslignificado, respectivamente). O material utilizado é moído utilizando peneiras com abertura entre 0,420 mm e 0,250 mm (40 e 60 mesh, respectivamente). Nesse trabalho o material foi moído em um moinho de facas com peneira de 30 mesh e fracionado por um sistema de peneiras vibratórias de 40 e 60 mesh respectivamente.

Na primeira etapa de hidrólise ácida, no método modificado adiciona-se 12 mL de ácido sulfúrico á 72% (v/v) em um tubo de 500 mL (utilizado em autoclave), deixando agitar por 2 horas à temperatura ambiente. No método original, adicionam-se de 15 mL ou 40 mL

de ácido sulfúrico 72% (v/v) (para material bruto ou deslignificado, respectivamente) à massa inicial de biomassa em um Erlenmeyer. Na segunda etapa, dilui-se com água a solução de ácido concentrado a 72% para produzir uma solução com 3% em massa de ácido sulfúrico, a qual é submetida a aquecimento em autoclave. No método original, adiciona-se 560 mL ou 1520 mL de água (para material bruto ou deslignificado, respectivamente) com aquecimento até a ebulição em refluxo por 4 horas. No método modificado, adiciona-se 450 mL de água e posto para reagir em autoclave a 120 °C por 1 hora. No método original, a solução é deixada para esfriar até a temperatura ambiente, já no método modificado os tubos são postos em um sistema de água e gelo após despressurização da autoclave.

No processo de filtração do sólido residual, tanto no método original como no método modificado, segue-se o mesmo procedimento. Utilizando funil de placa sinterizada ASTM 10-15 calcinado e pesado, o sólido residual é separado da solução ácida e lavado com água. O líquido resultante foi aferido em um balão volumétrico de 500 mL e retirado uma alíquota para determinação da lignina solúvel e para determinação dos teores de açúcares. O funil com o sólido foi posto para secar em estufa a 100 °C por 12 horas.

4.14 Determinação da Lignina Klason insolúvel (L_{ns})

A massa de lignina insolúvel ($m_{L_{ns}}$) foi determinada por gravimetria, a partir da diferença entre a massa do funil com sólido obtido na hidrólise ácida da biomassa (item 4.13) com a massa do inicial do funil vazio. A massa de lignina insolúvel foi corrigida pela subtração da massa de cinzas obtida através da calcinação do funil com a lignina.

4.15 Determinação da Lignina Klason solúvel (L_s)

A lignina solúvel (L_s) foi determinada a partir dos filtrados obtidos na hidrólise ácida da biomassa (item 4.13) através da absorbância na região do ultravioleta-visível (UV-VIS), utilizando a Equação 14 (Goldschimid, 1971). Os espectros ultravioleta-visível foram obtidos no intervalo de 190 nm até 320 nm, utilizando o equipamento Espectrofotômetro DR-500 da marca Hach com cela de quartzo polido de 10 mm de espessura.

$$L_s(\%) = \frac{[(4,53 \times A_{215}) - A_{280}] \times V_f \times \text{Fator}_{\text{diluição}}}{3 \times m_{\text{biomassa}}} \quad (14)$$

Na Equação 14, A_{215} e A_{280} são as absorbâncias nos picos de 215 nm e 280 nm respectivamente, V_f (em litros) é o volume aferido da solução ácida, $Fator_{diluição}$ é o fator diluição da solução na qual foi medido o espectro ultravioleta-visível e $m_{biomassa}$ é a massa seca de biomassa utilizada inicialmente para reação Klason. Para todas as amostras as medidas o $V_f = 0,5$ L e $Fator_{diluição} = 10$.

4.16 Determinação do teor de lignina total

O teor de lignina total corresponde à soma da lignina insolúvel (L_{ns}) com a lignina solúvel (L_s) em meio ácido, com mostrado na Equação 15.

$$\text{Lignina (\%)} = (L_{ns} + L_s) \quad (15)$$

Na Equação 15, L_{ns} é a lignina insolúvel em porcentagem e L_s é a lignina solúvel em porcentagem.

4.17 Determinação dos teores de Celulose e Hemiceluloses

Os teores de celulose e hemiceluloses foram obtidos a partir da análise cromatográfica dos licores obtidos pelo método Klason (item 4.13), por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A determinação dos teores de celulose e hemiceluloses foi realizada através da detecção dos seguintes compostos: glicose, xilose, arabinose, ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural (HMF).

Os açúcares foram determinados utilizando um cromatógrafo da marca Shimadzu com detector de índice de refração RID-6A e coluna Animex HPX 87H (300 x 7,8 mm, Bio-RAD), usando solução de ácido sulfúrico (0,005 mol/L) como eluente e fluxo de 0,6 mL/min a 45 °C. As concentrações de furfural e hidroximetilfurfural foram determinadas com um detector UV-274 nm (modelo SPD-10AV) com coluna da μ BondapakTM C18 da marca Waters, utilizando solução de acetonitrila e água na razão 1:8 (v/v) com 1% (v/v) de ácido acético e fluxo de 0,8 mL/min à temperatura ambiente.

O teor de celulose foi calculado a partir das concentrações de glicose, ácido fórmico, e hidroximetilfurfural utilizando fatores de conversão 0,90, 3,52 e 1,286, respectivamente. O

teor de hemiceluloses foi calculado a partir das concentrações de xilose, arabinose, ácido acético e furfural utilizando fatores de conversão, 0,88, 0,88, 0,72, e 1,38, respectivamente.

4.18 Compressão úmida

Os ensaios de compressão úmida foram realizados uma prensa hidráulica motorizada de 30 toneladas de capacidade máxima, com comando de alavanca de dupla ação da empresa Nowak. A célula de compressão utilizada foi desenvolvida pela empresa Solab especificamente para compressão de materiais úmidos. O líquido expelido durante a compressão não foi utilizado no trabalho.

4.19 Célula de compressão

A célula de compressão é composta de 4 elementos feitos de aço inox 304 AISI polido e revestido por níquel. O primeiro elemento é o pistão circular com 5,4 cm de diâmetro e 11,84 cm de comprimento. O segundo é a camisa circular de 10 cm de altura, 5,4 cm de diâmetro interno, 8,21 cm de diâmetro extremo, apresentando orifícios retangulares na lateral de 0,5 cm por 0,5 cm para escoamento do líquido. O terceiro é uma base circular para apoiar o material, com 5,4 cm de diâmetro e 0,58 cm de espessura. O quarto elemento é base de aço com suportes verticais para apoio da camisa e consequente remoção do material comprimido. A Figura 9 mostra a célula de compressão utilizada.

Figura 9 - Célula de compressão. À esquerda, a base com suportes laterais. Em cima do suporte, base para apoiar o material dentro do copo de compressão. No centro, copo de compressão. À direita, pistão de compressão.

4.20 Ensaios de compressão

Os ensaios de compressão foram realizados com os materiais úmidos (umidade superior a 60%). Para cada um dos ensaios de compressão, foi utilizado 1,5 g de material (base seca). Foram realizados ensaios de compressão com 5 cargas diferentes (5, 10, 15, 20, 25 toneladas) aplicadas durante 5 minutos. Os materiais após a compressão são chamados de pastilhas.

Para fim de análise dos processos de compressão, as cargas aplicadas foram convertidas em pressão utilizando a Equação 16.

$$P \text{ (MPa)} = \left[\frac{(C \cdot 9,8)}{\left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot \pi} \right] \cdot 10^{-6} \quad (16)$$

Na Equação 16, C é a carga aplicada em quilogramas, 9,8 é a aceleração da gravidade em m/s^2 e d é o diâmetro do pistão de compressão em metros.

Em cada ensaio de compressão a massa e a umidade inicial e final foram medidas com a finalidade de determinar a perda de líquido durante a compressão. A densidade ρ (g/cm^3) das pastilhas foi calculada utilizando Equação 17. A espessura e o diâmetro das pastilhas foram medidas utilizando um paquímetro. Consideramos que durante a compressão não há perda de massa sólida, a massa seca da pastilha (m_{sp}) é igual à massa seca de material antes da compressão.

$$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{m_{sp}}{\Delta l \times \left[\pi \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 \right]} \quad (17)$$

Na Equação 17, m_{sp} é a massa seca da pastilha em gramas, Δl é a espessura da pastilha em centímetros e d o diâmetro da pastilha também em centímetros. Na Figura 10 mostra o esquema do ensaio de compressão úmida.

Figura 10- Esquema do ensaio de compressão úmida.

4.21 Compressão dos materiais tratados hidrotermicamente

Os materiais moídos e submetidos a tratamentos hidrotérmicos foram comprimidos utilizando apenas pressão de 107 MPa, porque ensaios preliminares mostraram que cargas menores e materiais fibrosos não geravam pastilhas estáveis.

4.22 Compressão das polpas

Utilizou-se 1,5 g de massa seca de polpas úmida nos ensaios de compressão. Foram utilizadas pressões de 21, 43, 64, 85 e 107 MPa durante 5 minutos de compressão.

4.23 Termoporometria

As medidas de termoporometria foram feitas por calorimetria exploratória diferencial (Differential Scanning Calorimetry, em inglês) utilizando o calorímetro Q200 da TA Instruments acoplado a um sistema de refrigeração RCS90 e amostrador automático.

4.24 Preparação das amostras para termoporometria

Os materiais contendo fibras mais grosseiras (bagaço bruto, antes e depois dos tratamentos hidrotérmicos) são picados com um bisturi até atingirem tamanho milimétrico. Esse procedimento é feito em meio úmido, para evitar a perda de umidade durante o processo. Os materiais comprimidos (pastilhas) são amostrados utilizando um vazador circular para couro com 3 mm de diâmetro. Após esses procedimentos, 1-3 mg (base seca) de material é inserido em cadinhos Tzero® de alumínio. Adiciona-se água deionizada às amostras na razão 1:3 (massa de biomassa para massa de água), o que garante amostras saturadas de água. Em seguida, os cadinhos são selados com tampas herméticas de alumínio. As massas do cadinho vazio com tampa e do cadinho com tampa contendo a amostra úmida são determinadas gravimetricamente, sendo que a diferença de massa é a massa da amostra úmida.

4.25 Medida de termoporometria

As medidas de termoporometria seguem um procedimento padrão desenvolvido no Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE) descrito por Driemeier, Mendes e Oliveira (2012).

O cadinho com amostra é preparado como descrito no item anterior. A análise começa com o resfriamento da amostra a -70 °C , seguido de uma isoterma de 15 minutos para equilibrar o sistema e garantir que a água esteja congelada. Em seguida, o sistema sofre um aquecimento em 18 etapas, até chegar a 5 °C , acima, portanto, do ponto de fusão do gelo (0 °C). Cada etapa de aquecimento é composta de uma rampa de aquecimento de 1 °C/minuto seguido de isoterma que define a linha de base da curva de fluxo de calor em função do tempo. As isotermas são feitas com as seguintes temperaturas: $-70, -60, -50, -40, -30, -20, -15, -10, -6, -4, -2, -1,5, -1,1, -0,8, -0,5, -0,2, -0,1, 0,5$ e 5 °C . A Figura 11 mostra as curvas brutas de temperatura e fluxo de calor para uma análise de termoporometria.

Figura 11 - Curvas de temperatura e fluxo de calor em função do tempo para uma amostra de bagaço bruto.

Para cada intervalo de temperatura, integra-se o fluxo de calor em função do tempo (curva azul na Figura 11) para se obter o calor Q_i associado a massa de gelo derretido para esse intervalo de temperatura. A massa de gelo é calculada como descrito na Equação 3, no item 2.16.

Ao fim da medida de termoporometria, determina-se novamente a massa do cadinho para verificar se houve alguma perda de água. Na sequência, a tampa do cadinho é perfurada e o cadinho é inserido em estufa, de modo a evaporar a água. Após a evaporação, determina-se novamente a massa do cadinho, do que se obtém, por diferença, a massa de água que havia na amostra e, conseqüentemente, também a massa seca da amostra. Esse valor de massa seca é o denominador dos teores de água confinada congelável, reportados em g/g.

5 Resultados e Discussões

5.1 Caracterização composicional do bagaço de cana-de-açúcar bruto

A composição química das fibras de bagaço de cana-de-açúcar bruto não extraído utilizado nesse trabalho é dada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química das fibras do bagaço de cana-de-açúcar bruto

Componentes da Biomassa	Teor (%)
Celulose	43,9±0,5
Hemiceluloses	29,6±0,8
Lignina	24,2±0,9
Cinzas	1,6±0,2
Total	99,3±0,8

Devemos considerar que os teores de cada um dos componentes podem variar de acordo com a região, clima, condições do plantio da cana, condições do corte da cana e também de como ela é processada e armazenada na usina.

5.2 Tratamento hidrotérmico

Os tratamentos hidrotérmicos realizados seguindo o planejamento experimental, para fibra bruta e fibra moída, apresentam rendimentos de massa e solubilização como apresentados na Tabela 3. Os erros mostrados são os desvios padrão de experimentos em duplicatas.

Tabela 3 - Rendimento de Solubilização para o tratamento hidrotérmico para fibra bruta e moída do bagaço de cana-de-açúcar.

Condições de tratamento		Respostas			
		Fibra bruta		Fibra moída	
Tempo (min)	Temperatura (°C)	R _m (%)	S (%)	R _m (%)	S (%)
20	150	98,5 ± 0,3	1,5 ± 0,3	98,7 ± 2,2	1,3 ± 2,2
60	150	96,3 ± 1,8	3,4 ± 1,8	97,7 ± 0,9	2,3 ± 0,9
20	190	81,5 ± 0,9	18,5 ± 0,9	71,8 ± 0,9	28,2 ± 1,7
60	190	61,1 ± 0,2	38,9 ± 0,2	63,0 ± 3,0	37,0 ± 3,0
40	142	99,4 ± 0,1	0,6 ± 0,1	98,6 ± 0,7	1,4 ± 0,7
40	198	66,6 ± 3,3	33,4 ± 3,3	70,7 ± 3,1	29,3 ± 3,1
40	170	88,6 ± 0,4	11,5 ± 0,4	88,5 ± 1,4	11,5 ± 1,4
68	170	78,9 ± 1,7	21,4 ± 1,7	81,9 ± 1,5	18,1 ± 1,5
12	170	-	-	96,7 ± 0,3	3,3 ± 0,3

R_m (%) = Rendimento de massa seca, S (%) = Solubilização

Os dados mostrados na Tabela 3 mostram que a solubilização aumenta com o aumento da temperatura ou do tempo de tratamento, tanto para a fibra bruta como para a moída. Os valores de rendimento da fibra bruta e moída são iguais dentro da barra de erro o que indica que a moagem utilizada não influenciou no rendimento do tratamento hidrotérmico. Isso é um ponto positivo para o trabalho visto que a moagem foi realizada visando apenas à etapa de compressão úmida, sendo que a compressão úmida é mais fácil para materiais com menor granulometria. A condição de 190 °C e 20 minutos é uma exceção na consideração anterior, isso por que ela apresenta valores distintos de rendimento para a fibra bruta e moída. Na Tabela 3 não está sendo apresentado o valor de rendimento e solubilização para a condição 170 °C e 12 minutos para a fibra bruta, pois os valores não foram confiáveis devido a problemas ocorridos no procedimento experimental.

O tratamento hidrotérmico feito em Autoclave eletrônica da Regmed (com agitação por tombamento) na condição de 160 °C e 30 minutos, como descrito no item 4.5,

apresentou um rendimento de 79% (solubilização de 21%). Esse material foi utilizado como material inicial para os processos de deslignificação organossolve e soda.

5.3 Efeito das condições de tratamento na solubilização do tratamento hidrotérmico

A análise estatística do planejamento experimental para o tratamento hidrotérmico foi realizada utilizando o *software Statistica 7*. A análise mostrou que a temperatura de reação tem maior importância na solubilização de material durante o tratamento hidrotérmico.

Para análise dos dados de solubilização da fibra bruta e moída foi proposto um modelo polinomial que descreve a solubilização dos tratamentos hidrotérmicos em função das condições de tratamento. O modelo polinomial é mostrado na Equação 18.

$$S(\%) = a_0 + a_1t + a_2t^2 + a_3T + a_4T^2 + a_5Tt \quad (18)$$

Na Equação 18, a_0 , a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , a_5 , são os coeficientes da regressão obtidos através do ajuste dos dados experimentais. Temos que T corresponde a temperatura de tratamento, t o tempo de tratamento e Tt é interação do tempo com a temperatura de tratamento. A Tabela 4 mostra os valores desses coeficientes e seus respectivos desvios padrão e *p-value*. O *p-value* é um parâmetro que indica a significância da variável ao modelo utilizado, que quanto mais próximo de zero for o valor de *p-value*, mais significativa é a variável para o modelo.

As Figuras 12 e 13 mostram o gráfico de Pareto para a solubilização da fibra bruta e fibra moída, respectivamente, para os valores de solubilização apresentados na Tabela 3. A linha em vermelho ($p=0,05$) indica o limite de significância estatística da variável para o modelo. Os valores indicados na frente de cada retângulo são os valores da estatística do teste t .

Figura 12 - Gráfico de Pareto dos efeitos do tempo e temperatura de reação na solubilização para o tratamento hidrotérmico da fibra bruta.

O gráfico de Pareto mostrado na Figura 12 mostra que para a fibra bruta a temperatura de tratamento é a variável mais significativa e com uma relação linear com a solubilização. Já o efeito conjunto do tempo e temperatura de tratamento na solubilização é pouco significativo se comparado com a temperatura de tratamento que é 3,8 vezes mais significativo e o tempo de tratamento que é 2 vezes mais significativo. A Figura 13 mostra o gráfico de Pareto e para a solubilização da fibra moída apresentada na Tabela 3.

Figura 13 - Gráfico de Pareto dos efeitos do tempo e temperatura de reação na solubilização para o tratamento hidrotérmico da fibra moída.

A Figura 13 mostra que para a fibra moída tratada hidrotermicamente apenas a temperatura de tratamento é a única variável significativa para a solubilização.

Os gráficos de Pareto da fibra bruta e moída (Figuras 12 e 13) mostram que os efeitos das variáveis experimentais na solubilização são diferentes apesar de os valores de solubilização para fibra bruta e fibra moída são próximos, como mostrado na Tabela 3. Isso acontece devido a diferença da variação da solubilização em cada conjunto de amostras (fibra bruta e moída). Ao analisarmos a solubilização para as condições de tratamento de 150°C e 20 minutos e 150°C e 60 minutos (ver Tabela 3) podemos ver que a solubilização para a fibra bruta vai de 1,5% para 3,4% e para a fibra a solubilização aumenta de 1,3% para 2,3%, o que mostra que na fibra bruta que o aumento do tempo de tratamento a solubilização dobra, já para a fibra moída o aumento é muito menor, cerca de 1%. O mesmo acontece para as outras condições de tratamento, valendo sempre que o aumento da solubilização é maior na fibra bruta que na fibra moída.

Nas Figuras 14 e 15 são mostradas as curvas de nível para a fibra bruta e moída, baseado no modelo descrito na Equação 18. Os círculos azuis representam os pontos experimentais. As curvas de nível das Figuras 14 e 15 mostram a solubilização tem uma maior variação em longos tempos e altas temperaturas de tratamento do que em curtos tempos e baixas temperaturas de tratamento.

Figura 14 - Curvas de nível do planejamento experimental do tratamento hidrotérmico para fibra bruta.

Figura 15 - Curvas de nível do planejamento experimental do tratamento hidrotérmico para fibra moída.

Na Tabela 4 mostramos os coeficientes da regressão linear utilizada para formar os gráficos de Pareto (Figuras 12 e 13) e as curvas de nível (Figuras 14 e 15) para o planejamento experimental proposto.

Tabela 4 - Valores dos coeficientes da regressão dos dados de solubilização nos tratamentos hidrotérmicos da fibra bruta e moída.

Fibra bruta				Fibra moída			
Coeficiente	valor	Desvio padrão	<i>p-value</i>	Coeficiente	valor	Desvio padrão	<i>p-value</i>
a_0	208,340	75,920	0,05	a_0	-47,776	187,940	0,812
a_1	-1,649	0,496	0,03	a_1	0,768	1,241	0,569
a_2	0,000	0,003	0,95	a_2	-0,002	0,006	0,805
a_3	-2,628	0,864	0,04	a_3	2,100	2,137	0,382
a_4	0,008	0,003	0,03	a_4	-0,007	0,006	0,297
a_5	0,012	0,003	0,01	a_5	-0,005	0,007	0,505

Os valores em vermelho mostrados na Tabela 4 indicam que o coeficiente é estatisticamente significativo para o modelo proposto. As Figuras 16 e 17 mostram a relação

entre os valores de solubilização preditos pela Equação 18 e os valores de solubilização obtidos experimentalmente, para a fibra bruta e fibra moída, respectivamente e os respectivos valores de R^2 do ajuste.

Figura 16 - Ajuste entre os valores de solubilização calculada e experimental para a fibra bruta tratada hidrotermicamente.

Figura 17 - Ajuste entre os valores de solubilização calculada e experimental para a fibra moída tratada hidrotermicamente.

5.4 Composição química dos materiais tratados

As Tabelas 5 e 6 mostram a composição química da fibra bruta e da fibra moída após a realização dos tratamentos hidrotérmicos. Os erros mostrados são os desvios padrão de duplicatas. Os materiais são apresentados na mesma ordem que aparecem na Tabela 3.

A composição química dos materiais submetidos a tratamentos hidrotérmicos (Tabelas 5 e 6) mostra que os teores de lignina para a fibra bruta e moída são próximos, dentro das barras de erros. Os teores de lignina influenciam nos testes de compressão devido à recalcitrância desses materiais serem afetada pelo teor de lignina. Isso será discutido melhor mais adiante.

Quanto ao método de determinação de celulose e hemiceluloses devemos salientar que o método utilizado apresenta limitações na determinação dos componentes, sendo que algumas substâncias não são observadas pela técnica cromatográfica empregada, como os oligômeros decorrentes da degradação da biomassa.

Na Figura 18 é mostrado o teor de hemiceluloses em função da solubilização do material, que também mostra uma reta ajustada com o respectivo valor de R^2 . Os teores de hemiceluloses apresentados são os mesmos que são mostrados na Tabela 4. Com base na tendência apresentada na Figura 18, os teores de hemiceluloses diminuem em função da solubilização, isto é, quanto maior for a solubilização do processo maior é a remoção de hemiceluloses. Esse resultado está de acordo com o propósito do tratamento hidrotérmico que é remover a fração de hemiceluloses do material. O teor de hemiceluloses pode afetar a porosidade dos materiais, como será discutido mais adiante no item 5.6. Na Figura 19, mostramos a variação da celulose e lignina em função da solubilização para os materiais apresentados na Tabela 5. O pequeno aumento no teor de celulose apresentado é devido à remoção de hemiceluloses e a queda apresentada está ligada a uma degradação da celulose devido à severidade do tratamento.

Tabela 5 - Composição química da fibra bruta submetida a tratamentos hidrotérmicos.

S (%)	Lignina (%)	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)
1,5	19,2 ± 0,2	41,9 ± 2,0	33,0 ± 2,0
3,4	23,4 ± 1,0	41,1 ± 1,0	31,5 ± 1,0
18,5	23,9 ± 1,0	46,1 ± 0,6	20,1 ± 1,1
38,9	22,1 ± 0,7	53,6 ± 2,2	12,0 ± 1,5
0,6	20,3 ± 1,3	43,3 ± 3,0	28,1 ± 3,0
33,4	20,2 ± 0,9	58,7 ± 1,0	9,5 ± 0,7
11,5	23,9 ± 0,8	44,7 ± 3,0	22,6 ± 3,0
21,4	22,2 ± 0,6	49,1 ± 3,0	18,2 ± 3,0

S (%)= Solubilização

Figura 18 - Teor de Hemiceluloses da fibra bruta submetida ao tratamento hidrotérmico em função da solubilização do tratamento.

Figura 19 - Teores de lignina e celulose nas amostras de fibra bruta submetida ao tratamento hidrotérmico.

Na Tabela 6, a composição química da fibra moída mostra que os teores de hemiceluloses são menores que os teores encontrados para a fibra bruta.

Tabela 6 - Composição química da fibra moída submetida a tratamento hidrotérmico.

S (%)	Lignina (%)	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)
1,3	25,9 ± 1,3	44,9 ± 2,8	26,5 ± 2,3
2,3	23,9 ± 0,6	41,0 ± 0,5	31,0 ± 0,2
28,2	29,9 ± 2,8	43,3 ± 0,6	9,2 ± 3,0
37,0	33,3 ± 2,1	44,1 ± 0,2	4,9 ± 0,5
1,4	23,8 ± 0,5	45,6 ± 1,0	29,5 ± 0,5
29,3	20,7 ± 0,5	51,9 ± 1,0	12,9 ± 1,0
11,5	23,2 ± 1,3	34,1 ± 1,6	12,3 ± 3,7
18,1	21,3 ± 0,5	48,2 ± 1,0	18,2 ± 0,5
3,3	25,3 ± 2,6	28,1 ± 0,3	17,6 ± 0,1

S (%) = Solubilização

Na Figura 20 mostramos os valores de hemiceluloses apresentados na Tabela 6 em função da solubilização, junto com a reta ajustada para esses valores. Na Figura 20 não são mostrados os pontos com 11,5% e 3,3% de solubilização, isso por que são pontos que apresentam incertezas grandes quanto ao processo determinação de celulose e

hemiceluloses, com balanço de massa muito inferior á 100%, e por isso não são confiáveis. A mesma análise feita para a tendência apresentada para a fibra bruta vale para a fibra moída. Na Figura 21 apresentamos os teores de celulose e lignina em função da solubilização.

Figura 20 - Teor de Hemiceluloses versus solubilização do tratamento hidrotérmico da fibra moída.

Figura 21 - Teor de lignina e celulose para a fibra moída submetida ao tratamento hidrotérmico.

5.5 Compressão dos materiais tratados hidrotérmicamente

Os ensaios de compressão úmida foram feitos nos materiais tratados hidrotérmicamente apenas para o conjunto derivado das fibras moídas. As fibras brutas não foram utilizadas para os ensaios de compressão porque apresentaram vários problemas em ensaios preliminares. Primeiro, a amostragem é difícil de realizar devido à grande

diversidade de tamanhos das fibras, podendo ter fibras mais longas que o diâmetro do copo. Segundo, para acomodar as fibras no copo de compressão de forma homogênea, para fibras com comprimento igual ou maior que o copo de compressão, era necessário cortar ou dobrar as fibras para que se acomodassem no fundo do copo de compressão. A terceira razão é que, após a compressão, a pastilha não mantém a sua integridade física. Por essas razões, os ensaios de compressão foram feitos apenas com o material que foi moído, por permitir uma melhor amostragem de material, mais fácil de acomodar homogeneamente dentro do copo de compressão e por permitir estabilidade estrutural à pastilha, permitindo seu manuseio sem quebra.

Os ensaios foram feitos apenas com aplicação de carga de 25 toneladas (107 MPa). Isso porque durante ensaios preliminares mostraram que cargas menores que 20 toneladas produziam pastilhas sem estabilidade estrutural. A Tabela 7 mostra os valores da massa da pastilha antes e após os ensaios de compressão e a quantidade de água perdida pela compressão.

A massa de água perdida é determinada pela diferença entre massa antes da compressão e massa da pastilha após a compressão. Nessa situação, assumimos que não há perda de massa sólida durante a compressão ou na remoção do material do copo de compressão. A massa de água restante é a massa da pastilha subtraída da massa seca inicial.

A densidade das pastilhas não será apresentada por ter uma grande incerteza experimental devido a pouca homogeneidade da pastilha, quanto a espessura e distribuição de material no interior da pastilha.

Tabela 7 - Dados dos testes de compressão úmida para fibra moída tratada hidrotermicamente.

Condição de tratamento		Antes da compressão			Após a compressão	
Tempo (min)	Temperatura (°C)	m_i (g)	m_s (g)	U (%)	m_p (g)	Massa de H ₂ O perdida (g)
20	150	8,93	2,12	76,23	3,25	5,68
60	150	8,93	2,12	76,23	3,25	5,68
20	190	6,62	1,74	73,70	2,46	4,16
60	190	8,78	2,00	77,19	3,11	5,68
40	142	7,29	2,02	72,28	3,41	3,88
40	198	7,16	1,74	75,75	2,68	4,48
40	170	8,52	1,99	76,60	3,12	5,40
68	170	7,63	2,00	73,72	3,04	4,59
12	170	7,77	2,02	74,04	3,34	4,43

m_i massa inicial, m_s massa seca, m_p massa da pastilha, U teor umidade.

Sobre a compressão úmida, podemos dizer que ela não é homogênea. O centro da pastilha fica mais compactado e com menor teor de líquido que as bordas, conforme mostrado na Figura 22. Isso acontece devido ao fluxo de saída do líquido durante a compressão. O copo de compressão utilizado apresenta rasgos laterais para a saída do líquido. Por isso, durante a compressão o líquido sai pelas laterais da pastilha, com fluxo do líquido no sentido do centro para a periferia da pastilha, conforme mostra a Figura 23.

Figura 22 - Pastilha de material pré-tratado hidrotérmicamente. Centro mais densificado e periferia mais úmida são indicados na figura.

Figura 23 - Representação de uma pastilha comprimida, indicando o fluxo de líquido dentro do material.

Na Figura 22 podemos ver que a pastilha formada apresenta 4 pontos escuros na periferia. Esses pontos correspondem às saídas de líquido. Na Figura 23 as setas azuis indicam o sentido do fluxo de líquido no interior do material.

Devido à diferença na compressão do centro e da periferia da pastilha, as amostras para porosidade foram obtidas da região central, por ser a região mais comprimida e homogênea.

5.6 Distribuição de tamanho de poro

A distribuição de tamanho de poros para a fibra bruta e a fibra moída antes do tratamento hidrotérmico é mostrada na Figura 24. As barras de erros mostradas são os

desvios padrões de duplicatas. Esses resultados são semelhantes a dados publicados, referentes a frações de bagaço caracterizadas pela mesma metodologia de termoporometria (Maziero *et al*, 2013).

Figura 24 - Distribuição de tamanho de poro para fibra bruta e moída sem tratamento.

As distribuições de tamanho de poro da fibra bruta e a fibra moída são iguais levando em consideração as barras de erros. Isso significa que a moagem utilizada não afeta significativamente a porosidade do material.

As distribuições de tamanho de poros para fibra bruta e moída tratadas hidrotérmicamente são mostradas nas Figuras 25 e 26, respectivamente, enquanto os materiais comprimidos são mostrados na Figura 27. As barras de erro mostradas na Figura 24 são os desvios padrão de duplicatas. As Figuras 26 e 27 não apresentam barras de erros, por serem medidas únicas.

Figura 25 - Distribuição de tamanho de poro da fibra bruta tratada hidrotermicamente.

Figura 26- Distribuição de poros da fibra moída tratada hidrotermicamente.

Figura 27 - Distribuição de tamanho de poros para fibra moída submetida a ensaios de compressão úmida com carga de 25 toneladas.

As distribuições de tamanho de poros para fibras brutas e moídas (Figura 25 e 26) mostram uma tendência de aumento da porosidade com aumento da solubilização. Isso provavelmente acontece principalmente devido à delaminação da parede celular. Ao solubilizar as hemiceluloses, remove-se parte das substâncias que mantêm unidas as camadas das paredes celulares, de modo a facilitar o descolamento das camadas, fenômeno chamado de delaminação. O espaço criado entre as camadas separadas passa a ser parte da porosidade, que fica, portanto, aumentada.

Na Figura 28 mostramos a distribuição de tamanho de poro dos materiais moídos e tratados hidrotermicamente, antes e depois da compressão úmida. São mostradas as distribuições de tamanho de poro para os pontos com solubilização de 1,4% e 29,3%.

A Figura 28 mostra que a redução da porosidade devido à compressão é maior para materiais que apresentam maior solubilização.

Figura 28 - Comparação da porosidade antes e após a compressão úmida. Os valores indicados acima das curvas correspondem à solubilização de material promovida pelo tratamento hidrotérmico.

5.7 Deslignificação soda-antraquinona

O processo de deslignificação com soda-antraquinona foi feita com o intuito de remover lignina da fibra tratada hidrotermicamente.

As polpações foram feitas a 160 °C e tempos de 20, 40, 60, 80 e 100 minutos de tratamento. Nesses tempos está incluso o tempo necessário para aquecimento dos reatores. A Tabela 8 mostra o valor do rendimento e da solubilização dos tratamentos realizados. Os erros mostrados são os desvios padrões de duplicatas.

O processo de deslignificação soda-antraquinona apresenta solubilização crescente com o tempo de tratamento. Podemos identificar uma quebra nessa tendência no tratamento de 100 minutos. Isso pode ser devido à condensação de frações de lignina na superfície do material devido ao longo tempo de tratamento. Ao invés das frações de lignina irem para a solução, elas acabam se condensando e ficando na fase sólida.

Tabela 8 - Rendimento e Solubilização da deslignificação soda-antraquinona

Tempo de tratamento (min)	R _m (%)	S (%)
20	57,1 ± 0,1	42,9 ± 0,1
40	43,9 ± 0,5	56,1 ± 0,3
60	40,3 ± 1,4	59,7 ± 1,4
80	36,7 ± 0,3	63,3 ± 0,3
100	42,6 ± 0,2	57,4 ± 0,2

R_m (%) = Rendimento de massa seca, S (%) = Solubilização

A composição química das polpas é mostrada na Tabela 9, onde os erros são os desvios padrão de duplicatas.

Tabela 9 - Composição química das polpas obtidas no processo de deslignificação soda-antraquinona.

Tempo de tratamento (min)	Lignina (%)	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)
20	3,7 ± 1,0	81,2 ± 0,9	6,2 ± 0,1
40	1,7 ± 0,1	83,7 ± 3,0	6,2 ± 0,1
60	2,2 ± 0,5	84,8 ± 2,2	6,2 ± 0,1
80	2,6 ± 0,9	86,6 ± 3,6	6,3 ± 0,1
100	4,2 ± 1,3	81,8 ± 4,1	6,3 ± 0,1

O teor de lignina maior apresentado para a polpa com 100 minutos de tratamento reforça a hipótese de que pequenas frações de lignina se juntaram e precipitaram na superfície do sólido, assim diminuindo a quantidade de material solubilizado.

5.8 Ensaios de compressão

As polpas obtidas como os 5 tempos de tratamento foram submetidas a ensaios de compressão úmida utilizando 5 cargas (5, 10, 15, 20 e 25 toneladas). A Tabela 10 mostra os

dados da compressão úmida das polpas. Na Tabela 10, m_i é a massa úmida de material inicial que corresponde a aproximadamente 2 g de massa seca. U é a umidade inicial do material, m_p é a massa final da pastilha (água + biomassa) e água perdida é a percentagem de massa de água inicial que foi removida pela compressão.

Os ensaios de compressão úmida das polpas mostraram que as pastilhas obtidas não são homogêneas. A Figura 29 mostra fotos das pastilhas das polpas soda-antraquinona, para os 5 tempos de tratamento. Nelas podemos ver que a superfície não é homogênea e que o centro da pastilha tem uma coloração mais escura e aparece mais compactado que a periferia.

Isso acontece devido ao movimento de líquido durante a compressão, que ocorre do centro para a periferia da pastilha. A composição química das polpas apresentou resultados muito similares e dessa maneira não permite observar possíveis efeitos sobre a compressão. Dessa forma, não identificamos nenhum tipo de tendência, como maior compactação da pastilha em função da solubilização, remoção de líquido do material em função da solubilização de material e ou uma o grau de compactação com o teor de lignina. Os dados de compressão úmida das polpas soda-antraquinona são mostrados na Tabela 10.

A densidade das polpas não é apresentada por ser um valor com grande incerteza experimental na determinação da espessura da pastilha, devido à existência de regiões com maior compactação que outras. Assim a densidade calculada não representaria a densidade da pastilha, mas sim de uma parte da pastilha.

Figura 29 - Polpas soda comprimidas com cargas de 25 toneladas. Em A, B, C, D e E, polpas com 20, 40, 60, 80 e 100 minutos de tratamento, respectivamente.

Tabela 10 - Dados da compressão úmida das polpas soda-antraquinona

Tempo tratamento (minutos)	Pressão (MPa)	m_i (g)	U (%)	m_p (g)	Água perdida (%)
20	21	5,92	74,65	3,00	66,15
	43	5,94	74,65	2,41	79,59
	64	5,95	74,65	2,83	70,24
	86	5,94	74,65	3,07	64,60
	107	5,97	74,65	2,68	73,84
40	21	4,91	69,30	2,50	70,75
	43	4,91	69,30	2,55	69,37
	64	4,87	69,30	2,30	75,99
	86	6,80	77,60	2,38	83,74
	107	6,66	77,60	2,26	85,22
60	21	6,29	75,29	2,62	76,47
	43	6,39	75,29	2,48	74,00
	64	6,30	75,29	2,62	77,54
	86	6,18	75,29	2,45	80,20
	107	6,17	75,29	2,39	81,38
80	21	8,21	81,72	2,67	82,50
	43	8,26	81,72	2,70	82,38
	64	6,13	75,3	2,49	78,97
	86	6,15	75,3	2,48	79,14
	107	6,18	75,3	2,20	85,47
100	21	8,32	81,89	3,01	77,93
	43	8,38	81,89	2,87	80,34
	64	6,57	77,01	2,96	71,40
	86	6,54	77,01	2,92	71,83
	107	4,04	77,01	1,61	78,07

m_i é a massa úmida de material inicial, U umidade, m_p é a massa final da pastilha.

5.9 Distribuição de tamanho de poros

As distribuições de tamanho de poro para as polpas antes da compressão são mostradas na Figura 30. As barras de erro são os desvios padrão de duplicatas.

Figura 30 - Distribuição de tamanho de poros das polpas soda-antraquinona não comprimidas.

A distribuição de tamanho de poros para as polpas obtidas no processo soda-antraquinona não apresenta tendência em função do tempo de tratamento. As diferenças observadas, inclusive para o tratamento por 60 minutos, podem ser atribuídas a incertezas experimentais.

As distribuições de poros para as polpas comprimidas são mostradas nas Figuras 31 a 35. Uma clara redução da porosidade das polpas comprimidas em relação à polpa não comprimida é observada em todos os casos. Ainda assim, não é possível identificar uma tendência da porosidade em função da carga aplicada na compressão. O termo polpa que aparece nas legendas das Figuras 31 a 35 refere-se ao material não comprimido.

Figura 31 - Distribuição de tamanho de poros para polpa soda comprimida.

Figura 32 - Distribuição de tamanho de poros para polpa soda comprimida.

Figura 33 - Distribuição de tamanho de poros para polpa soda comprimida.

Figura 34 - Distribuição de tamanho de poros para polpa soda comprimida.

Figura 35 - Distribuição de tamanho de poros para polpa soda comprimida.

5.10 Regressão dos dados de termoporometria das polpas soda comprimidas

Os resultados das Figuras 30 a 35 não mostram tendências claras da porosidade em função da solubilização ou da pressão aplicada. Uma análise mais fina pode ser obtida a partir de uma regressão linear aplicada a esses dados, supondo que a porosidade (FBW) tem um termo constante C_0 , uma dependência linear com a pressão P , e uma dependência linear com a solubilização S , conforme Equação 19.

$$FBW_i \text{ (g/g)} = C_{0i} + (C_{Si} \times S) + (C_{Pi} \times P) \quad (19)$$

Na Equação 19, FBW_i é o valor da água congelável no poro, e C_{0i} , C_{Si} e C_{Pi} são coeficientes de ajuste para cada diâmetros de poro i . Determinamos os valores de C_0 , C_s e C_p utilizando uma regressão linear por matiz como descrito no item 2.18. A Tabela 11 mostra os valores de C_0 , C_s e C_p e seus respectivos desvios padrões determinados pela regressão linear.

Tabela 11 - Valores dos coeficientes obtidos pela regressão linear das polpas soda comprimidas.

Diâmetro de poro (nm)	C_0	C_s	C_p
0,66	0	0	0
0,79	$(1,6 \pm 1,2) \times 10^{-3}$	$(3,2 \pm 2,1) \times 10^{-5}$	$(8,2 \pm 4,0) \times 10^{-6}$
0,99	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(2,1 \pm 5,0) \times 10^{-5}$	$(1,7 \pm 1,0) \times 10^{-5}$
1,32	$(3,2 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(-5,8 \pm 8,0) \times 10^{-5}$	$(0,9 \pm 1,5) \times 10^{-5}$
1,98	$(7,5 \pm 0,8) \times 10^{-2}$	$(-3,6 \pm 1,4) \times 10^{-4}$	$(-5,0 \pm 2,6) \times 10^{-5}$
2,64	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(-6,3 \pm 2,0) \times 10^{-4}$	$(-1,1 \pm 0,4) \times 10^{-4}$
3,96	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(-7,4 \pm 2,4) \times 10^{-4}$	$(-1,5 \pm 0,5) \times 10^{-4}$
6,6	$(1,5 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(-6,8 \pm 2,4) \times 10^{-4}$	$(-1,7 \pm 0,5) \times 10^{-4}$
9,9	$(1,8 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(-7,3 \pm 2,6) \times 10^{-4}$	$(-2,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$
19,8	$(2,7 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(-1,0 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(-3,2 \pm 0,7) \times 10^{-4}$
26,4	$(3,0 \pm 0,3) \times 10^{-1}$	$(-1,1 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$(-3,9 \pm 0,9) \times 10^{-4}$
36,0	$(3,4 \pm 0,3) \times 10^{-1}$	$(-1,2 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	$(-4,9 \pm 1,1) \times 10^{-4}$
49,5	$(3,8 \pm 0,4) \times 10^{-1}$	$(-1,4 \pm 0,7) \times 10^{-3}$	$(-6,1 \pm 1,3) \times 10^{-4}$
79,2	$(4,4 \pm 0,5) \times 10^{-1}$	$(-1,6 \pm 0,9) \times 10^{-3}$	$(-8,3 \pm 1,8) \times 10^{-4}$
198	$(5,2 \pm 0,8) \times 10^{-1}$	$(-1,8 \pm 1,4) \times 10^{-3}$	$(-1,2 \pm 0,3) \times 10^{-3}$
396	$(5,6 \pm 0,9) \times 10^{-1}$	$(-1,9 \pm 1,5) \times 10^{-3}$	$(-1,4 \pm 0,3) \times 10^{-3}$

Aplicando os valores de C_0 , C_s e C_p obtidos na Tabela 11 e utilizando os valores de pressão e solubilização na Equação 19, obtemos valores de FBW calculados para as polpas produzidas. A Figura 36 mostra a relação linear entre o valor de FBW experimental e o valor de FBW calculado segundo a regressão da Equação 19 e os coeficientes C_0 , C_s e C_p mostrados na Tabela 11. Na Figura 36, o valor de α é o coeficiente angular da reta. Na Figura 37 é mostrado o resíduo relativo entre o valor de FBW experimental com o valor FBW calculado.

Figura 36 - Ajuste linear entre FBW medido experimentalmente e FBW calculado para as polpas soda comprimidas.

Figura 37 - Gráfico do resíduo da regressão de FBW para as polpas soda comprimidas.

Com base na Figura 36 podemos afirmar que a regressão linear para as polpas de soda é confiável, com um coeficiente de ajuste $R^2 = 0,98681$. Na figura 37 o gráfico do resíduo relativo não apresenta tendência. Os erros relativos mostrados na Figura 37 estão tipicamente no intervalo de $\pm 20\%$, exceto para os menores valores de FBW, para os quais os resíduos relativos são maiores.

É importante verificar se os resultados da regressão (Tabela 11) mostram alguma tendência em função da solubilização e da pressão, o que corresponde a verificar se os coeficientes C_s e C_p diferem de zero significativamente. Para isso, pode-se comparar, em valor absoluto, o valor dos coeficientes C_s ou C_p com seu respectivo erro associado. Tomando os diâmetros de poro de 396 nm, o valor do C_s é cerca de 1,2 vezes o seu erro padrão, de modo que C_s não difere de zero significativamente. Por outro lado, C_p é cerca de 4,7 vezes o seu erro padrão. Por isso, a regressão nos permite afirmar que a o incremento de pressão tem um papel na porosidade. Como os valores de C_p são negativos, temos que um aumento de pressão reduz a porosidade, o que de certa maneira é esperado.

5.11 Deslignificação organossolve

A deslignificação organossolve foi empregada no material obtido pelo tratamento hidrotérmico feito em Autoclave Eletrônica Regmed. A deslignificação organossolve é interessante porque utiliza uma mistura de água e solvente orgânico o que possibilita a recuperação da lignina do licor produzido. As polpações foram feitas a 190 °C e tempos de 20, 40, 60, 80 e 100 minutos de tratamento. Nesses tempos estão inclusos o tempo necessário para aquecimento dos reatores. A Tabela 12 mostra o valor do rendimento e da solubilização dos tratamentos realizados.

O processo de deslignificação realizado mostra uma tendência clara e esperada de aumento da solubilização com o aumento do tempo de tratamento. Os rendimentos do processo organossolve são maiores do que os rendimentos do processo soda. Consequentemente, a solubilização segue a tendência contrária, menor para o processo organossolve quando comparado ao processo soda. Mesmo com a quebra de tendência para a deslignificação soda com o tempo de tratamento de 100 minutos, a polpa organossolve tem um rendimento maior. A composição química das polpas organossolve é apresentada na Tabela 13.

Tabela 12 - Rendimento e solubilização para o processo organossolve.

Tempo de tratamento (min)	R _m (%)	S (%)
20	81,2 ± 0,9	18,8 ± 0,9
40	76,9 ± 0,1	23,1 ± 0,1
60	72,3 ± 1,3	27,7 ± 1,3
80	66,7 ± 0,4	33,3 ± 0,4
100	61,1 ± 0,5	38,9 ± 0,5

R_m = Rendimento de massa seca, S = Solubilização

Tabela 13 - Composição química das polpas organossolve

Tempo de tratamento (min)	Lignina (%)	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)
20	16,3 ± 1,3	54,4 ± 2,2	18,2 ± 0,6
40	12,0 ± 1,4	62,2 ± 2,9	16,4 ± 1,9
60	9,9 ± 0,1	66,9 ± 1,2	16,4 ± 0,3
80	7,1 ± 1,1	66,8 ± 6,8	15,8 ± 0,1
100	7,3 ± 0,1	65,7 ± 0,7	14,0 ± 0,3

Comparando a composição química das polpas para os processos soda e organossolve (Tabelas 9 e 13), podemos identificar que no processo soda os teores de lignina e hemiceluloses nas polpas são menores do que nas polpas organossolve. Os teores de lignina nas polpas soda são menores que os teores de lignina nas polpas organossolve, sendo que nas polpas soda os teores de lignina estão entre 2% e 4%, já nas polpas organossolve os teores de lignina estão entre 7% e 16%. Os teores de hemiceluloses não apresentam variação em função do tempo de tratamento para as polpas soda, já para as polpas organossolve existe uma pequena variação no teor de hemiceluloses função do tempo de tratamento.

5.12 Ensaios de compressão

As polpas obtidas nos 5 tempos de tratamento foram submetidas a ensaios de compressão úmida utilizando 5 cargas diferentes (5, 10, 15, 20 e 25 toneladas). A Tabela 14 mostra os dados da compressão úmida das polpas. Na Tabela 14, m_i é a massa úmida de material inicial que corresponde a aproximadamente 2 g de massa seca. U é a umidade

inicial do material, m_p é a massa final da pastilha (água + biomassa) e a água perdida é a porcentagem da massa de água inicial que foi removida pela compressão.

Os ensaios de compressão úmida das polpas mostraram que as pastilhas obtidas não são homogêneas. A Figura 38 mostra fotos das pastilhas das polpas organossolve, para os 5 tempos de tratamento comprimidas com carga de 25 toneladas (107 MPa). Visualmente as pastilhas não são homogêneas, apresentando pontos escuros na superfície da pastilha. Os pontos escuros são regiões que sofreram maior compressão, deixando o material mais compactado.

Isso acontece devido ao movimento de líquido durante a compressão, que ocorre do centro para a periferia da pastilha. A composição química das polpas apresentou resultados muito similares de hemiceluloses, mas uma grande variação no teor de lignina. No entanto, isso não é o suficiente para correlacionar de forma clara com a compressão. Dessa forma, não identificamos nenhum tipo de tendência, como maior compactação da pastilha em função da solubilização, remoção de líquido do material em função da solubilização de material e ou uma o grau de compactação com o teor de lignina.

A densidade das polpas não é apresentada por ser um valor com grande incerteza experimental na determinação da espessura da pastilha, devido à existência de regiões com maior compactação que outras na pastilha. Assim a densidade calculada não representaria a densidade da pastilha, mas sim de uma parte da pastilha.

Figura 38 - Polpas organossolve comprimidas com cargas de 25 toneladas. Em A, B, C, D e E, polpas com 20, 40, 60, 80 e 100 minutos de tratamento, respectivamente.

Tabela 14 - Dados da compressão úmida das polpas organossolve

Tempo de tratamento (min)	Pressão (MPa)	m_i (g)	U (%)	m_p (g)	Água perdida (%)
20	21	7,09	78,81	2,35	84,72
	43	7,08	78,81	2,41	83,62
	64	7,09	78,81	2,41	89,61
	86	7,08	78,81	1,98	91,37
	107	7,08	78,81	1,83	94,11
40	21	9,94	84,86	2,84	84,22
	43	10,01	84,86	2,85	84,26
	64	9,91	84,86	2,50	88,17
	86	9,98	84,86	2,55	87,72
	107	9,91	84,86	2,89	83,53
60	21	12,05	87,54	3,49	81,12
	43	12,08	87,54	3,12	84,75
	64	12,04	87,54	2,87	87,00
	86	12,04	87,54	3,11	84,75
	107	12,06	87,54	3,54	80,75
80	21	8,66	82,27	2,52	86,15
	43	8,46	82,27	2,36	87,67
	64	8,44	82,27	2,29	88,55
	86	8,41	82,27	2,30	88,36
	107	8,45	82,27	2,25	89,21
100	21	8,43	82,25	2,68	83,01
	43	8,48	82,25	2,29	88,02
	64	8,54	82,25	2,73	82,65
	86	8,51	82,25	2,57	84,84
	107	8,47	82,25	2,37	87,64

m_i é a massa úmida de material inicial, U umidade, m_p é a massa final da pastilha.

Comparando as Tabelas 10 e 14 verifica-se que a perda de água devido à compressão é maior para a polpa organossolve do que para a polpa soda. As polpas soda apresentam valores de água perdida na faixa de 64%-85%, já as polpas organossolve entre 80%-94% de água perdida. Não é evidente que a quantidade de água perdida durante a compressão se correlacione com a composição química das polpas.

5.13 Distribuição de tamanho de poros

A distribuição de tamanho de poros para as polpas antes da compressão é apresentada na Figura 39.

Figura 39 - Distribuição de tamanho de poro para as polpas organossolve não comprimidas.

A Figura 39 mostra que as distribuições de tamanho de poro para as polpas são iguais, não sendo possível distinguir uma tendência em função do tempo de tratamento. As barras de erro mostradas são os desvios padrões de duplicatas.

As distribuições de tamanho de poros para os materiais comprimidos são mostradas nas Figuras 40 a 44. Podemos ver que existe clara redução na porosidade entre as polpas não comprimidas e as comprimidas para as diversas cargas aplicadas. Entre as polpas comprimidas não é possível identificar alguma tendência com a pressão aplicada. As

diferenças entre as polpas comprimidas estão dentro da incerteza experimental. O termo polpa que aparece nas legendas das Figuras 40 a 44 refere-se ao material não comprimido.

Figura 40 - Distribuição de tamanho de poro para as polpas organossolve comprimidas.

Figura 41 - Distribuição de tamanho de poro para as polpas organossolve comprimidas.

Figura 42 - Distribuição de tamanho de poro para as polpas organo-solve comprimidas.

Figura 43 - Distribuição de tamanho de poro para as polpas organo-solve comprimidas.

Figura 44 - Distribuição de tamanho de poro para as polpas organossolve comprimidas.

5.14 Regressão dos dados de termoporometria das polpas comprimidas do processo organossolve

Da mesma forma que foi feita para as polpas do processo soda, foi feita uma regressão para os valores FBW das polpas organossolve comprimidas. O valor dos coeficientes C_0 , C_s , C_p são mostrados na Tabela 15. Os erros mostrados são as estimativas do desvio padrão calculado como descrito nas equações 9 e 10 no item 2.18.

Tabela 15 - Valores dos coeficientes obtidos pela regressão linear das polpas organossolve comprimidas.

Diâmetro de poro (nm)	C_0	C_S	C_p
0,66	0	0	0
0,79	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(-0,1 \pm 1,9) \times 10^{-5}$	$(9,4 \pm 3,7) \times 10^{-6}$
0,99	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(-6,5 \pm 4,0) \times 10^{-5}$	$(1,9 \pm 0,8) \times 10^{-5}$
1,32	$(3,0 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(-2,5 \pm 0,6) \times 10^{-4}$	$(1,5 \pm 1,2) \times 10^{-5}$
1,98	$(4,3 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(-3,0 \pm 0,9) \times 10^{-4}$	$(0,3 \pm 1,8) \times 10^{-5}$
2,64	$(4,7 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(-2,0 \pm 1,1) \times 10^{-4}$	$(-1,1 \pm 2,1) \times 10^{-5}$
3,96	$(5,4 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$(5,1 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	$(-2,7 \pm 2,5) \times 10^{-5}$
6,6	$(7,2 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(3,4 \pm 1,6) \times 10^{-4}$	$(-4,7 \pm 3,1) \times 10^{-5}$
9,9	$(9,1 \pm 0,6) \times 10^{-2}$	$(5,4 \pm 1,8) \times 10^{-4}$	$(-6,3 \pm 3,6) \times 10^{-5}$
19,8	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(8,2 \pm 2,5) \times 10^{-4}$	$(-1,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$
26,4	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(9,6 \pm 2,7) \times 10^{-4}$	$(-1,2 \pm 0,5) \times 10^{-4}$
36,0	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(1,2 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(-1,4 \pm 0,6) \times 10^{-4}$
49,5	$(1,9 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(1,4 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(-1,8 \pm 0,7) \times 10^{-4}$
79,2	$(2,2 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(1,7 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$(-2,4 \pm 0,8) \times 10^{-4}$
198	$(2,8 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(2,1 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	$(-3,9 \pm 1,2) \times 10^{-4}$
396	$(3,2 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(2,1 \pm 0,8) \times 10^{-3}$	$(-4,9 \pm 1,5) \times 10^{-4}$

Aplicando os valores de C_0 , C_S e C_p mostrados na Tabela 15 e utilizando os valores de pressão e solubilização na Equação 20, obtemos os valores de FBW calculado para as polpas produzidas. A Figura 45 a relação linear entre o valor de FBW experimental através das análises de termoporometria e o valor de FBW determinado pela Equação 20 utilizando os valores de C_0 , C_S e C_p mostrados na Tabela 15. O valor de α mostrado é o coeficiente angular da reta. Na Figura 46 é mostrado o resíduo relativo entre o valor de FBW experimental com o valor FBW calculado.

Figura 45 - Ajuste linear entre o valor de FBW medido experimentalmente com o valor de FBW calculado para as polpas organossolve comprimidas.

Figura 46 - Gráfico do resíduo da regressão de FBW para as polpas organossolve comprimidas.

Com base na Figura 45 podemos afirmar que a regressão linear para as polpas de soda é confiável, por ter uma relação linear entre os valores de FBW experimental e calculado, com um coeficiente linear igual a um e um coeficiente de ajuste $R^2 = 0,99531$. Já na Figura 46 gráfico do resíduo relativo não apresenta tendência. Os erros relativos

mostrados na Figura 45 estão tipicamente no intervalo de $\pm 15\%$, exceto para os menores valores de FBW, para os quais os erros relativos são maiores.

É importante verificar se os resultados da regressão (Tabela 15) mostram alguma tendência em função da solubilização e da pressão, o que corresponde a verificar se os coeficientes C_s e C_p diferem de zero significativamente. Para isso, pode-se comparar, em valor absoluto, o valor dos coeficientes C_s ou C_p com seu respectivo erro associado. Tomando os diâmetros de poro de 396 nm, o valor do C_s é cerca de 2,7 vezes o seu erro padrão, de modo que C_s tem um valor positivo significativo, indicando que o aumento da solubilização aumenta a porosidade das polpas organossolve comprimidas. Por sua vez, C_p é cerca de 3,3 vezes o seu erro padrão. Por isso, a regressão nos permite afirmar que o incremento de pressão tem novamente um papel no sentido de reduzir a porosidade, como anteriormente observado nas polpas soda.

6 Conclusão

Considerando os objetivos propostos, de estudar a evolução da porosidade nanométrica dos materiais lignocelulósicos comprimidos, conclui-se que a compressão reduziu a porosidade nanométrica para os três conjuntos de materiais, fibra tratada hidrotermicamente, polpas organossolve e polpas soda, sendo que a redução da porosidade nas polpas organossolve e soda foram mais claras do que na fibra tratada hidrotermicamente.

Quanto à relação da porosidade e a composição químicas dos materiais, podemos concluir que para a fibra tratada hidrotermicamente existe uma tendência em função da solubilização de material e o teor de hemicelulose restante no material, onde os materiais com maior solubilização (e menor teor de hemiceluloses) apresentam maior porosidade. Essa conclusão não pode ser aplicada para as polpas organossolve e soda, as quais não mostraram tendência clara em função da solubilização de material (gerada pelo processo de deslignificação) ou da composição química do material.

Quanto aos testes de compressão, concluímos que os ensaios de compressão não produziram amostras homogêneas, apresentado maior compactação e menor umidade no centro do que nas bordas da pastilha.

Por fim, conclui-se que para as polpas organossolve e soda a compressão úmida reduz a porosidade com fraca dependência com a pressão aplicada, considerando o intervalo estudado (21-107 MPa). A redução de porosidade devido às variações da pressão aplicada, no intervalo estudado, é comparativamente muito menor, mas ainda significativa, e só pôde ser avaliada com auxílio da regressão linear. Isso sugere que parte da porosidade nanométrica pode ser colapsada com pressões moderadas (<21 MPa), enquanto uma porosidade intrínseca permanece após pressões de até 107 MPa.

7 Referências

ALVIRA, P., PEJÓ, T. E., BALLESTROS, M., NEGRO, M. J. Pretreatment Technologies for an eficiente bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis. A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 103, p. 4851-4861, 2010.

BALOGH, D. T., **Efeito do solvente na abstenção de ligninas pelo processo organossolve**. 1989. 110f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. Campinas:UNICAMP, 2001. 480p.

BASTOS, V. D. **Etanol, alcoolquímica e biorrefinarias**. BNDES setorial, v. 25, p. 5-38, 2007.

BELGACEM, M. N., GANDINI, A. **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. Amsterdam: Elsevier, 2008. 552p.

BRERETON, R. G. **Chemometrics: Data analysis for the laboratory and chemical plant**. Chichester:JohnWiley. 497p.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). **Bioetanol combustível um oportunidade para o Brasil**. Brasília:CGEE, 2009, 538p.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento de safra brasileira: Cana-de-açúcar, segundo levantamento, agosto/2013** – CONAB. Brasília: CONAB/2013.

<www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1253&t=&Pagina_objcmsconteudos=2#A_objcmsconteudos> Acesso 13 de Novembro de 2013.

CURVELO, A. A. S. **Processo de deslignificação organossolve**. 1992. 94f. Tese (Livre docência) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

DINIZ, J. M. B., GIL, M. H., CASTRO, J.A .A. H. Hornification – its origin and interpretation in wood pulps. **Wood Science and Technology**, v. 37, n. 6, p. 489-494, 2004.

DRAPER, N. R., SMITH, H. **Applied Regression Analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1998, 728p.

DRIEMEIER, C., MENDES, F. M., OLIVEIRA, M. M. Dynamic vapor sorption and thermoporometry top robe water in cellulose. **Cellulose**, v. 19, n. 4, p. 1051-1063, 2012.

EK, M., GELLERSTECHDT, G., HENRIKSSON, G. **Wood chemistry and wood biotechnology**. Berlin: Walter de Gruyter, 2009, 308p.

FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood: Chemistry ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1984, 613p.

GARROTE, G. DOMINGUEZ, H. PARAJO, J. C. Hydrothermal processing of lignocelulosic material. **Holz als Roh und Werkstoff**, v. 57, p. 191-202.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V., LUDEWIG, C. H. (Ed) **Liginis: occurrence, formation structure and reactions**. New York:John Wiley, 1971. v. 10, p. 241-266.

HIMMEL, M. E., DING, SHIN-YOU, JOHNSON, D. K., ADNEY, W. S., NINLOS, M. R., BRADY, J. W. FOUST, T. D. Biomass recalcitrance: Engineering plants and enzymes for biofuels production. **Science**, v. 315, n. 5813, p. 804-807, 2007.

HÖHNE, G., HEMMINGER, W., FLAMMERSHEIM, H .J. **Differential Scanning Calorimetry**. Berlim:Springer-Verlag, 1996. 222p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA. Área plantada. 2013. Disponível em:

<<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/prevsaf/default.asp?t=2&z=t&o=26&u1=1&u2=1&u3=1&u4=1>>

Acesso 13 de Novembro de 2013.

INSTITUTO CUBANO DE INVESTIGACIONES DE LOS DERIVADOS DE LA CAÑA DE AZÚCAR (ICIDCA). **Manual de los derivados de la caña de azúcar**. Mexico: CEPLACEA, 1990.

KAMM, B., KAMM, M. Biorefinery – Systems. **Chem. Bio. Eng. Q.**, v. 18, n. 1, p. 1-6.

KLEMM, D., PHILIPP, B., HEINZE, T., HEINZE, U., WANGKNECHT, W. **Comprehensive cellulose chemistry: fundamentals and analytical methods**. Weinheim: Wiley-VCH, 1998, 263p.

LUUKKONEN, O., MALONEY, T., RANTANEN, J., PAULAPURO, H., YLRUUSI, J. Microcrystalline cellulose water interaction a novel approach using thermoporometry. **Pharmaceutical Research**, v. 18, n. 11, p. 1562-1569, 2001.

MACRELLI, S., MOGENSEN, J., ZACCHI, G. Technoeconomic evaluation of 2nd generation bioethanol production from sugarcane bagasse and leaves integrated with the sugar based ethanol process. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, n. 22, p. 2-18, 2012.

MAZIERO, P., JONG, J., MENDES, F. M., GONALVES, A. R., EDER, M., DRIEMEIER, C. Tissue-specific cell wall Hydration in sugarcane stalks. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 16, n. 24, p. 5841-5847, 2013.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Acompanhamento da produção sucroalcooleira safra 2012/2013. Disponível em

<www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Agroenergia/Resumos/ACOMPANHAMENTO_PRODUCAO_01_09_2013_12-13.pdf> Acesso 13 Novembro de 2013.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE **Biomassa**, Brasília, DF. Disponível em <www.mma.gov.br/clima/energia/energias-renovaveis/item/118> Acesso 13 de Novembro de 2013.

MOISER, N., WYAMAN, C., DALE, B., ELANDER, R., LEE, Y. Y., HOLTZAPPLE, M. LANDISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresources Technology**, v. 96, n. 6, p. 673-686, 2005.

NEGRO, M. J., MANZANARES, P. BALLESTEROS, I., OLIVA, J. M., CABAÑAS, A., BALLESTEROS, M. Hydrothermal pretreatment conditions to enhance ethanol production from poplar biomass. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 105, n. 33, p. 87-100, 2003.

NISHIYAMA, Y., LANGAN, P., CHANZY, H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, n. 31, p. 9074-9082, 2002.

NISHIYAMA, Y., SUGIYAMA, J., CHANZY, H., LANAGAN, P. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I α from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 47, p. 14300-14306, 2003 a.

NISHIYAMA, Y., KIM, UNG-JIN, KIM, DAE-YOUNG, KATSUMATA, K., S., MAY, R., P., LANGANLL, P. Periodic disorder along ramie cellulose microfibrils. **Biomacromolecules**, v.4, n. 4, p. 1013-1017, 2003 b.

NOVO, L. P., GURGEL, L. V. A., MARABEZEI, K., CURVELO, A. A. S. Delignification of sugarcane bagasse using glycerol-water mixtures to produce pulps for saccharification. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 21, p. 10040-10046, 2011.

NOVO, L. P. **Determinação da relação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes orgânicos com deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar**. 2012 139 f. Dissertação (Mestrado Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

PARK, S., VENDITTI, R. A., JAMEEL, H., PAWLAK, J. Changes in pore size distribution during the drying of cellulose fibers as measured by differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, v. 66, n. 1, p. 97-103, 2006.

PASQUINI, D. **Polpação organossolve/dióxido de carbono supercrítico de bagaço de cana-de-açúcar**. 2004. 180f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2004.

PETROV, O. V., FURÓ, I. NMR Cryoporometry: Principals applications and potential. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 54, n. 2, p. 97-122, 2009.

Rencher, A. C. **Methods of multivariate analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1934, 708p.

SEARLE, S.R. **Matrix Algebra – Useful for Statistics**. New York: John Wiley & Sons, 1928, 428p.

SOMERVILLE, C., YOUNGS, H., TAYLOR, C., DAVIS, S. C., LONG, S. P. Feedstocks for lignocellulosic biofuels. **Science**, v. 392, p. 790-792, 2010.

TAHERZADEH, M. J., KARIMI, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve etanol and biogás production: A review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 9, n. 9, p. 1621-1651, 2008.

TRIANA, O., LEONARD, M., SAVEDRA, F., FERNANDEZ, N., GÁLVEZ, G., Peña, E. Atlas del bagazo de la caña de azucar. Mexico: GEPLACEA/PNUD/ICIDA, 1990, 143p.

WEISE, U., MALONEY, T., PAUPALURO, H. Quantification of water in different states of interaction with wood pulps fibers. **Cellulose**, v. 3, n. 1, p. 189-202, 1996.

WYMAN, C. E., YANG, B. Pretreatment: The key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. **Biofuels Bioproducts & Biorefining**, v. 2, n. 1, p. 26-40, 2008.

ZANIN, G. M., SANTANA, C. C., BON, E. P. S., GIORANO, R. C. L., MORAES, F. F., ANDRIETTA, S. R. NETO, C. C. D., MACEDO, I. C., FO, D. L., RAMOS, L. P., FONTANA, J. D. Brazilian bioethanol program. **Applied Biochemistry Biotechnology**, v. 84-6, p. 1147-1161, 2000.