UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

USO DE SOLUÇÕES HIDROTRÓPICAS NA DESLIGNIFICAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.

Thaís Moraes Arantes

Orientador: Prof. Dr. Antônio Aprígio da Silva Curvelo

São Carlos, 2009

"Conquistas sem riscos são sonhos sem méritos. Ninguém é digno dos sonhos se não usar suas derrotas para cultivá-los".

(Augusto Cury)

Ao meu filho Daniel, pelo amor, carinho, paciência e compreensão pelas horas de ausência, dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

- A Universidade de São Paulo e ao Instituto que Química de São Carlos pela oportunidade.
- Ao Prof. Dr. Antônio Aprígio da Silva Curvelo, pela confiança e pela amizade que foi demonstrada durante o período de realização deste trabalho.
- Aos colegas do grupo de Físico-Química Orgânica que eu tive a oportunidade de conhecer e conviver durante o período de estudos e permanência na Universidade de São Paulo. Aos técnicos do CAQI, Mauro, Silvana, Édson, Carlos e Paulo.
- Ao Luisão, pelo suporte e auxílio no laboratório.
- À Márcia, pela paciência na realização de análises cromatográficas.
- A todos os amigos e colegas que conheci e que direta ou indiretamente me auxiliaram durante este trabalho. Pela amizade e pelos momentos de descontração dentro e fora do local de trabalho.
- A todos os funcionários do IQSC, secretarias e biblioteca, pela presteza e paciência.
- Aos membros da banca examinadora pelas contribuições durante a defesa.
- A Deus, por todas as coisas boas que tem me dado.
- A CAPES pelo apoio financeiro.
- Ao Fernando pela ajuda na dissertação.
- Ao Gabriel pela amizade e apoio.
- Ao meu irmão Laércio, ao meu sobrinho Laerte Neto pelo amor e carinho.
- Aos meus pais, Vanda e Laerte, pelo incentivo e apoio nos momentos difíceis.
- Ao meu filho querido Daniel, pela paciência e pelo carinho.
- E em especial a Tatiane, minha irmã, pelo apoio e grande ajuda nesta longa caminhada.

A todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho,

Muito obrigada!

RESUMO

A utilização de cana-de-açúcar para geração de açúcar, energia e etanol é uma das atividades mais importantes do Brasil. Esta intensa produção gera grandes quantidades de bagaço que podem ser utilizadas para aumentar a produção de etanol. Neste sentido, é de grande interesse técnico-científico o estudo de pré-tratamentos desta matéria prima, dentre os quais se inserem os processos de polpação. No presente trabalho buscou-se estudar a utilização da polpação hidrotrópica do bagaço de cana-de-açúcar para separação de seus principais componentes macromoleculares. Para tanto foram utilizados dois hidrótropos distintos, o benzoato de sódio e xilenossulfonato de sódio. Como referência, realizaram-se também polpações apenas com água, com soluções etanol/água e com soluções de hidróxido de sódio.

O estudo foi realizado a partir de planejamento fatorial de experimentos, utilizando-se a influência das variáveis temperatura e tempo de reação. As respostas consideradas foram o rendimento de polpa e a quantidade de lignina residual. Este estudo exploratório revelou que o xilenossulfonato de sódio foi mais efetivo que o benzoato de sódio. Entretanto, o uso dos agentes hidrotrópicos foram menos eficiente quando comparado aos sistemas etanol/água e hidróxido de sódio. As ligninas extraídas nos processos de polpação hidrotrópica foram analisadas por diversas técnicas de caracterização. As ligninas extraídas na polpação com benzoato de sódio apresentaram menores massas molares quando comparado ao uso de xilenossulfonato de sódio. A análise das polpas obtidas nos diferentes processos revelou que as condições de maiores tempos e temperaturas produziram polpas com maiores índices de cristalinidade.

ABSTRACT

The production of sugar, energy and ethanol from sugar cane is one of the most important activities of Brazil and generates a enormous quantity of bagasse which can be used to increase the ethanol production. In this sense, the study of sugarcane bagasse is a very important task, in both technical and scientific approaches. Thus, the pre-treatment of sugar cane bagasse by using pulping/delignification processes constitutes a important step to recovery the main macromolecular components of the vegetal tissues of this raw material. In the present work it was studied the utilization of hydrotropic agents to promote the delignification of sugarcane bagasse. The study was carried out by using two different hydrotropes: sodium benzoate and sodium xylenosulfonate. As standard for comparison, it was also studied the pulping of sugarcane bagasse by using only water and ethanol/water and sodium hydroxide solutions. The pulping processes were carried out from factorial planning experiments employing two different levels (and a central point) for reaction time and temperature. As response it was determined the correspondents pulping yield and residual lignin contents. The results indicated that sodium xylenosulfonate was more effective than benzoate sodium in the promotion of the delignification. However, the utilization of hydrotropic systems were less efficient to promote the delignification, when compared with ethanol/water or sodium hydroxide aqueous solution. The lignins extracted in the pulping with sodium benzoate presented lower molar masses when compared with the use of sodium xylenesulfonate. The analysis of the pulps showed that the higher temperatures and reaction times produced pulps with higher crystallinity.

ÍNDICE

1- INTRODUÇÃO 14

1.1- Biomassa Vegetal 15

1.3- A Cana-de-açúcar 20

1.4- A palha da cana-de-açúcar 21

1.5- O bagaço de cana-de-açúcar 22

1.5.1- Composição química do Bagaço de Cana-de-açúcar 24

1.5.1.1- Celulose 25

1.5.1.2- Polioses 29

1.5.1.3- Lignina 31

1.6- Processos de polpação 35

1.6.1- Classificação dos processos de polpação 36

1.6.2- Reações de deslignificação em meio ácido 40

1.6.3- Solubilidade da lignina 46

1.6.4- Lignina residual 49

1.6- Hidrótropos 49

1.7- Quimiometria 55

2- OBJETIVOS 60

3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 61

3.1- Desmedulamento do bagaço de cana-de-açúcar 61

3.2- Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar 61

3.2.1- Teor de umidade 61

3.2.2- Teor de extrativos solúveis em cicloexano/etanol 62

3.2.3- Teor de cinzas 62

3.2.4- Determinação do teor de lignina 63

3.2.4.1- Teor de lignina Klason insolúvel 63

3.2.4.2- Teor de lignina Klason solúvel 64

3.3- Polpações 64

3.3.1- Polpação organossolve 64

3.3.2- Polpação soda-antraquinona 66

3.3.3- Polpação Hidrotrópica 67

3.4.1- Análise de lignina por Cromatografia de Permeação em Gel – GPC (Distribuição da Massa Molar) 70

3.4.2- Espectroscopia no Infravermelho das ligninas 70

3.5- Análise das polpas obtidas 71

3.5.1- Composição de polissacarídeos nas polpas 71

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES 73

4.1. Caracterização da fibra de bagaço de cana-de-açúcar 73

4.2- Rendimento das polpações soda-antraquinona e organossolve 74

4.3 - Lignina Klason solúvel 75

4.4- Planejamento fatorial 2^2 da polpação da fibra de cana-de-açúcar com hidrótropos 77

4.4.1- Polpação com solução de benzoato de sódio 77

4.4.2- Polpação com solução de xilenossulfonato de sódio 88

4.4.3- Polpação com água 99

4.5 - Análise de massa molécula pela cromatografia de permeação em gel (GPC)..... 110

4.6- Análise das ligninas obtidas nos processos de polpação por espectroscopia no infravermelho (FTIR) 117

4.7- Composição de polissacarídeos nas polpas 128

5- CONCLUSÕES 133

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 136

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. cana-de-açúcar (Saccharum officinarum) (Triana et al., 1990)..... 21

Figura 2. Unidade de celobiose..... 27

Figura 3. Esquema da estruturação das fibras da celulose (D'Almeida, 1988). 28

Figura 4. Açúcares que compõem as unidades de polioses (Morais, Evandro Afonso do Nascimento e Melo, 2005). 31

Figura 5. Precursores primários da lignina..... 32

Figura 6. Modelo de lignina de faia, proposto por Nimz (1974). 34

Figura 7. Modelos da associação dos componentes da parede celular.(Fengel, 1970). 35

Figura 8. Sítios principais de reação em unidades fenil propânicas (Sjöström, 1981). .. 40

Figura 9. Sítios de alta (δ-) e baixa (δ+) densidade eletrônica em meio ácido em unidades arilpropano (a) e arilpropeno (b) (Fengel e Wegener, 1989). 42

Figura 10. Sistema carbocátion-oxônio (Fengel e Wegener, 1989)..... 42

Figura 11. Solvólise da ligação α-O-4 (Wallis, 1971). 43

Figura 12. Reações de condensação (Aziz e Sarkanen, 1989)..... 44

Figura 13. Mecanismo de degradação em meio ácido que exemplifica a quebra da ligação β-O-4 (Fengel e Wegener, 1989). 46

Figura 14. Sais de sódio hidrotrópicos: a) benzoato de sódio, b) salicilato de sódio, c) xilenosulfonato de sódio, d) cimenosulfonato de sódio, e) benzenosulfonato de sódio, f) fenolsulfonato de sódio, g) toluenosulfonato de sódio e h) naftalenosulfonato de sódio. É mostrado apenas um isômero de todos os isômeros possíveis (Korpinen e Fardim, 2009)..... 51

Figura 15. Ilustração do processo de resolução de problemas científicos. 56

Figura 16. Gráfico de Pareto para análise da resposta rendimento de polpação utilizando benzoato de sódio. Onde T é a temperatura, t é o tempo, e Tt é a interação entre as duas variáveis..... 79

Figura 17. Superfície de Resposta para o efeito da temperatura e do tempo sobre o rendimento da polpação de bagaço de cana-de-açúcar utilizando solucão de benzoato de sódio. 80

Figura 18. Gráfico de Pareto para análise da resposta Lignina Klason da polpação utilizando solução de benzoato de sódio. Onde T é a temperatura, t é o tempo, e Tt é a interação entre as duas variáveis. 81

Figura 19. Superfície de Resposta para o efeito da temperatura e do tempo sobre o teor de lignina Klason para polpação de bagaço de cana-de-açúcar utilizando solução de benzoato de sódio. 82

Figura 20. Gráfico de Pareto para análise da resposta deslignificação de polpação utilizando solução de benzoato de sódio. Onde T é a temperatura, t é o tempo, e Tt é a interação entre as duas variáveis. 82

Figura 21. Superfície de Resposta para o efeito da temperatura e do tempo sobre a deslignificação para polpação de bagaço de cana-de-açúcar utilizando solução de benzoato de sódio. 83

Figura 22. Valores observados versus predito pelo modelo desenvolvido para a polpação com benzoato de sódio. 87

Figura 23. Gráfico de Pareto para análise da resposta rendimento de polpação utilizando solução de xilenossulfonato de sódio. Onde T é a temperatura, t é o tempo, e Tt é a interação entre as duas variáveis. 89

Figura 24. Superfície de Resposta para o efeito da temperatura e do tempo sobre o rendimento para polpação de bagaço de cana-de-açúcar utilizando solução de xilenossulfonato de sódio. 91

Figura 25. Gráfico de Pareto para análise da resposta lignina Klason da polpação utilizando solução de xilenossulfonato de sódio. Onde T é a temperatura, t é o tempo, e Tt é a interação entre as duas variáveis. 91

Figura 26. Superfície de Resposta para o efeito da temperatura e do tempo sobre o teor de lignina Klason para polpação de bagaço de cana-de-açúcar utilizando solução de xilenossulfonato de sódio. 93

Figura 27. Gráfico de Pareto para análise da resposta deslignificação da polpação utilizando solução de xilenossulfonato de sódio. Onde T é a temperatura, t é o tempo, e Tt é a interação entre as duas variáveis. 93

Figura 28. Superfície de Resposta para o efeito da temperatura e do tempo sobre a deslignificação para polpação de bagaço de cana-de-açúcar utilizando solução de xilenossulfonato de sódio. 95

Figura 29. Valores observados versus predito pelo modelo desenvolvido para a polpação com xilenossulfonato de sódio. 99

Figura 30. Gráfico de Pareto para análise da resposta rendimento de polpação utilizando água. Onde T é a temperatura, t é o tempo, e Tt é a interação entre as duas variáveis. 100

Figura 31. Superfície de Resposta para o efeito da temperatura e do tempo sobre o rendimento para polpação de bagaço de cana-de-açúcar utilizando água. 102

Figura 32. Gráfico de Pareto para análise da resposta lignina Klason da polpação utilizando água. Onde T é a temperatura, t é o tempo, e Tt é a interação entre as duas variáveis. 102

Figura 33. Superfície de Resposta para o efeito da temperatura e do tempo sobre o teor de lignina Klason para polpação de bagaço de cana-de-açúcar utilizando água. 103

Figura 34. Gráfico de Pareto para análise da resposta deslignificação da polpação utilizando água. Onde T é a temperatura, t é o tempo, e Tt é a interação entre as duas variáveis. 104

Figura 35. Superfície de Resposta para o efeito da temperatura e do tempo sobre a deslignificação para polpação de bagaço de cana-de-açúcar utilizando água. 105

Figura 36. Valores observados versus predito pelo modelo desenvolvido para a polpação com água. 109

Figura 37. Cromatogramas de análise de GPC das ligninas obtidas do precipitado do licor das polpações. Detector de UV 254 nm. A = Benzoato de sódio, B = Xilenossulfonato de sódio, C = Água e D = Organossolve e Soda/antraquinona. 112

Figura 38. Espectros de infravermelho relativos às ligninas obtidas na polpação com benzoato de sódio de fibra de bagaço de cana-de-açúcar a partir de diferentes tempos e temperaturas de trabalho. Onde, Benzoato 2 = BS 2 (150°C, 10h), Benzoato 3 = BS 3 (170°C, 6,5h), Benzoato 4 = BS 4 (190°C, 3h) e Benzoato 5 = BS 5 (190°C, 10h). 120

Figura 39. Espectros de infravermelho relativos às ligninas obtidas na polpação com xilenossulfonato de sódio de fibra de bagaço de cana-de-açúcar a partir de diferentes tempos e temperaturas de trabalho. Onde: xileno 1 = XSS 1 (150°C, 3h), xileno 2 = XSS 2 (150°C, 10h), xileno 3 = XSS 3 (170°C, 6,5h), xileno 4= XSS 4 (190°C, 3h) e xileno 5 = XSS 5 (190°C, 10h). 122

Figura 40. Espectros de infravermelho relativos às ligninas obtidas na polpação com água (branco) de fibra de bagaço de cana-de-açúcar a partir de diferentes tempos e temperaturas de trabalho. Onde: branco 1 = B 1 (150°C, 3h), branco 2 = B 2 (150°C, 10h), branco branco 3 = B 3 (170°C, 6,5h), branco 4 = B 4 (190°C, 3h) e branco 5 = B 5 (190°C, 10h). 125

Figura 41. Espectros de infravermelho relativos às ligninas obtidas na polpação organossolve e polpação soda-antraquinona. 127

Figura 42. Cromatogramas de padrões utilizados na análise dos hidrolisados das polpas. 129

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Conteúdo de celulose de vários materiais. 26

Tabela 2. Variáveis avaliadas na polpação do bagaço de cana-de açúcar. 69

Tabela 3. Matriz do planejamento fatorial 2^2 utilizado. 69

Tabela 4. Fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar. 73

Tabela 5. Composição do bagaço de cana-de-açúcar integral e fração fibra. 73

Tabela 6. Comparação dos dados relativos a rendimento, lignina Klason residual, deslignificação, temperatura e tempo com os relatados por outros autores. 74

Tabela 7. Valores de absorção das ligninas das amostras de polpas da polpação com benzoato de sódio, xilenossulfonato de sódio e água em diferentes temperaturas e tempos e as polpas soda/antraquinona e organossolve. 76

Tabela 8. Resultado de planejamento 2^2, com as repostas, rendimento Lignina Klason e deslignificação. Na polpação com benzoato de sódio. 78

Tabela 9. Análise de variância para cada resposta da polpação do bagaço de cana-de-açúcar utilizando solução de benzoato de sódio. 87

Tabela 10. Matriz de planejamento 22, com as repostas, rendimento Lignina Klason e deslignificação. Na polpação com solução de xilenossulfonato de sódio. 88

Tabela 11. Análise de variância para cada resposta da polpação do bagaço de cana-de-açúcar utilizando solução de xilenossulfonato de sódio. 98

Tabela 12. Matriz de planejamento 22, com as repostas, rendimento Lignina Klason e deslignificação. Na polpação com água. 100

Tabela 13. Análise de variância para cada resposta da polpação do bagaço de cana-de-açúcar utilizando água. 108

Tabela 14. Dados obtidos na análise GPC para as ligninas extraídas no processo de polpação com benzoato de sódio nas diferentes condições de estudo. 113

Tabela 15. Dados obtidos na análise GPC para as ligninas extraídas no processo de polpação com xilenossulfonato de sódio nas diferentes condições de estudo. 114

Tabela 16. Dados obtidos na análise GPC para as ligninas extraídas no processo de polpação com água nas diferentes condições de estudo. 116

Tabela 17. Dados obtidos na análise GPC para as ligninas extraídas no processo de polpação organossolve e soda-antraquinona nas diferentes condições de estudo. 116

Tabela 18. Atribuição das bandas de absorção no infravermelho para as ligninas isoladas de Conífera (G - guaiacila), Folhosa (GS - guaiacila-siringila) e Bambu (HGS - hidroxifenila-guaiacila-siringila) (Lin e Dence, 1992). 119

Tabela 19. Atribuição das bandas de absorção no infravermelho para as ligninas do processo de polpação com benzoato de sódio. 120

Tabela 20. Atribuição das bandas de absorção no infravermelho para as ligninas do processo de polpação com xilenossulfonato de sódio. 123

Tabela 21. Atribuição das bandas de absorção no infravermelho para as ligninas do processo de polpação com água. 125

Tabela 22. Atribuição das bandas de absorção no infravermelho para as ligninas do processo de polpação soda-antraquinona e polpação organossolve. 127

Tabela 23. Composição química das polpas obtidas do planejamento fatorial utilizando o processo com benzoato de sódio. 130

Tabela 24. Composição química das polpas obtidas do planejamento fatorial utilizando o processo com xilenossulfonato de sódio. 130

Tabela 25. Composição química das polpas obtidas do planejamento fatorial utilizando o processo com água (branco). 130

Tabela 26. Composição química das polpas obtidas do planejamento fatorial utilizando o processo com soda/antraquinona e organossolve. 132

1- INTRODUÇÃO

Os grandes avanços tecnológicos, aliados ao crescimento desordenado da população mundial no século XX, fizeram com que a sociedade moderna passasse a depender em grande extensão das fontes não renováveis de matéria-prima e combustíveis. Neste sentido, é de grande interesse técnico-científico a preparação de novos materiais oriundos de fontes abundantes e de baixo custo, mas sobretudo de baixo impacto ambiental (Zandersons et al., 1999; Pandey et al., 2000).

Devido aos problemas ambientais e sociais criados com este quadro exigem ações que podem resolvê-los, que sejam rápidas e eficientes que quase invariavelmente passam pelo uso racional de processos industriais e do desenvolvimento de insumos renováveis e de projetos visando à reciclagem. Neste contexto, não apenas o desenvolvimento de novas tecnologias se faz necessário como também o melhor aproveitamento de recursos tradicionalmente pouco explorados, como a biomassa vegetal. O atual estágio de desenvolvimento científico e tecnológico permite que todas as necessidades sejam atendidas com a utilização desta fonte de recursos (Sarkanen e Ludwig, 1971; Reis 2003).

Sendo as planta a principal fonte de matéria orgânica, é natural que as atenções se voltem para a exploração integral de seus constituintes. Destes, a lignina, que pode representar até 40% da massa seca das matérias primas lignocelulósicas em alguns tipos de madeira (Fengel e Wegener, 1989), e até 23% para o bagaço de cana-de-açúcar (ICIDCA, 1990), tem sido pouco utilizada, embora apresente potencialmente

características químicas passíveis de serem exploradas em uma grande variedade de processos na indústria química.

Os processos de isolamento da lignina utilizam reagentes que atacam tanto a lignina quanto os polissacarídeos e são empregados na polpação de diferentes matérias-primas lignocelulósicas. Os principais processos industriais de polpação química de materiais lignocelulósicos são o Sulfito (Assumpção et al., 1988), o Kraft (Assumpção et al., 1988), o Soda e o Organossolve (Paszner e Cho, 1989; McDonough, 1993; Aziz e Sarkanen, 1989), que embora eficientes para a polpação envolvem a utilização de grandes quantidades de reagentes (ácidos, bases e sais) ou de solventes orgânicos, que prejudicam o meio ambiente.

A utilização de ligninas como matéria prima renovável possui como uma das principais limitações à ausência de processos de deslignificação que possam ser aplicados a diferentes vegetais de forma ao mesmo tempo econômica e eficiente (Balogh e Curvelo, 1989). A ausência de processos de deslignificação de baixo custo, de elevada eficiência, e baixo impacto ambiental, que possam ser aplicados a materiais lignocelulósicas, torna necessário estudar reagentes de deslignificação que possam levar a bons rendimentos.

1.1- Biomassa Vegetal

A biomassa vegetal é uma das fontes para produção de energia com maior potencial de crescimento nos próximos anos. Tanto no mercado internacional quanto no

interno, ela é considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e a conseqüente redução da dependência dos combustíveis fósseis. Dela é possível obter energia elétrica, térmica e biocombustíveis: como o biodiesel e o etanol, cujo consumo é crescente em substituição a derivados de petróleo como o óleo diesel e a gasolina (Pandey et al., 2000; Sene et al., 2002; Agência Nacional de Energia Elétrica, 2008).

Do ponto de vista da geração de energia, o termo biomassa abrange os derivados recentes de organismos vivos utilizados diretamente como combustíveis ou empregados para a sua produção, ou seja, é toda matéria orgânica que pode ser utilizada na produção de energia. É uma forma indireta de energia solar, uma vez que resulta da conversão de energia solar em energia química, por meio da fotossíntese. Excluem-se os tradicionais combustíveis fósseis, embora estes também sejam derivados da vida vegetal e/ou animal (carvão, petróleo e gás natural), mas são resultado de várias transformações que requerem milhões de anos para acontecerem.

Um dos mais recentes e detalhados estudos publicados a este respeito, o Survey of Energy Resources 2007, do World Energy Council (WEC), registra que a biomassa respondeu pela produção total de 183,4 TWh (terawatts-hora) em 2005, o que correspondeu a um pouco mais de 1% da energia elétrica produzida no mundo naquele ano. Esta pequena utilização e a imprecisão na quantificação são decorrências de uma série de fatores. Um deles é a dispersão da matéria-prima – qualquer galho de árvore pode ser considerado biomassa, que é definida como matéria orgânica de origem vegetal ou animal passível de ser transformada em energia térmica ou elétrica. Outro é a pulverização do consumo, visto que ela é muito utilizada em unidades de pequeno

porte, isoladas e distantes dos grandes centros. Finalmente, um terceiro é a associação desta fonte ao desflorestamento e à desertificação – um fato que ocorreu no passado, mas que está bastante atenuado (Agência Nacional de Energia Elétrica, 2008).

Com a crise mundial de fornecimento de petróleo que ocorreram durante a década de 1970, fez com que surgisse uma busca por novas fontes de combustíveis, por exemplo a partir de biomassa vegetal: como álcool, gás de madeira, biogás e biodiesel (Costa Neto et al., 2000). Para obtenção das mais variadas fontes de energia, a biomassa pode ser utilizada de maneira vasta, direta ou indiretamente. O menor percentual de poluição atmosférica global e localizado, a estabilidade do ciclo do carbono e o maior emprego de mão-de-obra, podem ser mencionados como alguns dos benefícios de sua utilização. A disponibilidade de matéria-prima leva em conta a existência em abundância de um determinado vegetal e sua velocidade de crescimento. Os resíduos agrícolas de culturas intensivas, as culturas de plantas anuais, e também árvores de rápido crescimento são recursos renováveis potencialmente adequados para a geração de produtos de alto valor agregados.

Igualmente, em relação a outras formas de energia renovável, a biomassa, como fonte de energia, tem posição de destaque devido à alta densidade energética e pelas facilidades de armazenamento e transporte. A semelhança entre os motores e sistemas de produção de energia de biomassa e de energia fóssil é outra vantagem, dessa forma a substituição não teria um efeito tão impactante nem na indústria de produção de equipamentos nem nas bases instituídas para transporte e fabricação de energia. Além disso, As vantagens do uso da biomassa na produção de energia são o baixo custo, o fato de ser renovável, permitir o reaproveitamento de resíduos e ser bem menos

poluente que outras fontes de energia como o petróleo ou o carvão (Costa Neto et al., 2000; Pandey et al., 2000).

A renovação da biomassa ocorre através do ciclo do carbono. A queima de biomassa e a respiração dos seres vivos provoca a liberação de dióxido de carbono na atmosfera, como as plantas, através da fotossíntese, transformam esse CO_2 nos hidratos de carbono, liberando oxigênio, o balanço de emissões de CO_2 é nulo. Assim, a utilização da biomassa, desde que não seja de forma predatória, não altera a composição da atmosfera.

No Brasil, em 2007, a biomassa, com participação de 31,1% na matriz energética, foi a segunda principal fonte de energia, superada apenas por petróleo e derivados, segundo dados do Balanço Energético Nacional (BEN) de 2008. As fontes de biomassa mais utilizadas são: a lenha (já representou 40% da produção energética primária no Brasil), o bagaço da cana-de-açúcar, galhos e folhas de árvores, papéis, papelão, etc. A biomassa é o elemento principal de diversos novos tipos de combustíveis e fontes de energia como o biogás e o biodiesel (Costa Neto et al., 2000).

Dada a necessidade de escala na produção de resíduos agrícolas para a produção de biocombustíveis e energia elétrica, os maiores fornecedores potenciais da matéria-prima desses produtos são os países com agroindústria ativa e grandes dimensões de terras cultivadas ou cultiváveis. Conforme relata estudo sobre o tema inserido no Plano Nacional de Energia 2030, a melhor região do planeta para a produção da biomassa é a faixa tropical e subtropical, entre o Trópico de Câncer e o Trópico de Capricórnio. Ainda assim, Estados Unidos e União Européia, ambos no hemisfério norte, são produtores de etanol. O primeiro a partir do milho e do trigo, da

madeira e do *switchgrass* (variedade de grama). A segunda, com base principalmente na beterraba (Agência Nacional de Energia Elétrica, 2008).

Dentre as fontes de biomassa, destaca-se a cana-de-açúcar que é uma cultura extensivamente empregada no Brasil e o bagaço de cana, obtido como subproduto nas usinas de açúcar e álcool, que pode ser utilizado como matéria-prima em diversos processos. Estes incluem a geração de eletricidade, produção de celulose e papel e produtos com base na sua fermentação (Zandersons et al., 1999; Pandey et al. 2000, Sene et al., 2002).

De acordo com estimativas da UNICA (União da Indústria de Cana-de-Açúcar de São Paulo), em 2020 a eletricidade produzida pelo setor poderá representar 15% da matriz brasileira, com a produção de 14.400 MW médios (ou produção média de MWh ao longo de um ano), considerando-se tanto o potencial energético da palha e do bagaço quanto a estimativa de produção da cana, que deverá dobrar em relação a 2008, e atingir 1 bilhão de toneladas (Agência Nacional de Energia Elétrica, 2008).

Os componentes da biomassa são encontrados em quantidades diferentes nos vegetais de diferentes origens, dependendo da espécie e outras variações botânicas tais como, diferenças genéticas dentre as espécies, tecidos especializados dentro da plantas e condições de crescimento (Balogh, 1993).

Embora a utilização de biomassa como fonte de energia traga fantásticas vantagens, é importante ressaltar que se deve ter um amplo controle sobre as áreas desmatadas. Por isso a preocupação ambiental, mais do que nunca, deve ser prioridade na utilização da biomassa.

Neste trabalho em particular, utilizamos como matéria prima o bagaço de cana-de-açúcar, no Brasil utilizado apenas como geração direta de energia pela queima do mesmo nas indústrias sucroalcooleiras.

1.3- A Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar pertence ao gênero *Saccharum*. Há pelo menos seis espécies do gênero, sendo a cana-de-açúcar cultivada um híbrido multiespecífico, recebendo a designação "*Saccharum spp*." A planta é a principal matéria-prima para a fabricação do açúcar e álcool (etanol). É uma planta da família Poaceae, representada pelo milho, sorgo, arroz e muitas outras gramíneas. As principais características dessa família são a forma da inflorescência (espiga) e o crescimento do caule em colmos. Os colmos, caracterizados por nós bem marcados e entrenós distintos, quase sempre fistulosos, são espessos e repletos de suco açucarado. As flores, muito pequenas, formam espigas florais, agrupadas em panículas e rodeadas por longas fibras sedosas, congregando-se em enormes pendões terminais, de coloração cinzento-prateado. Atualmente, o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com produção nacional destinada ao setor sucroalcooleiro e a outros fins de 549,91 milhões de toneladas, safra 2007/2008, superior à safra anterior em 15,80% (75,11 milhões de toneladas). Desse total, a indústria sucroalcooleira esmagará 86,39% (475,07 milhões de toneladas) e o restante - 13,61% (74,83 milhões de toneladas) - serão destinadas à fabricação de cachaça, à alimentação animal, à produção de sementes e a outros fins

(Companhia Nacional de Abastecimento, 2007). Do seu processo de industrialização obtêm-se como produtos o açúcar nas suas mais variadas formas e tipos, o álcool (anidro e hidratado), o vinhoto e o bagaço (Melo et al., 2006).

A figura 1 abaixo mostra esquematicamente a cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) e os seus principais constituintes.

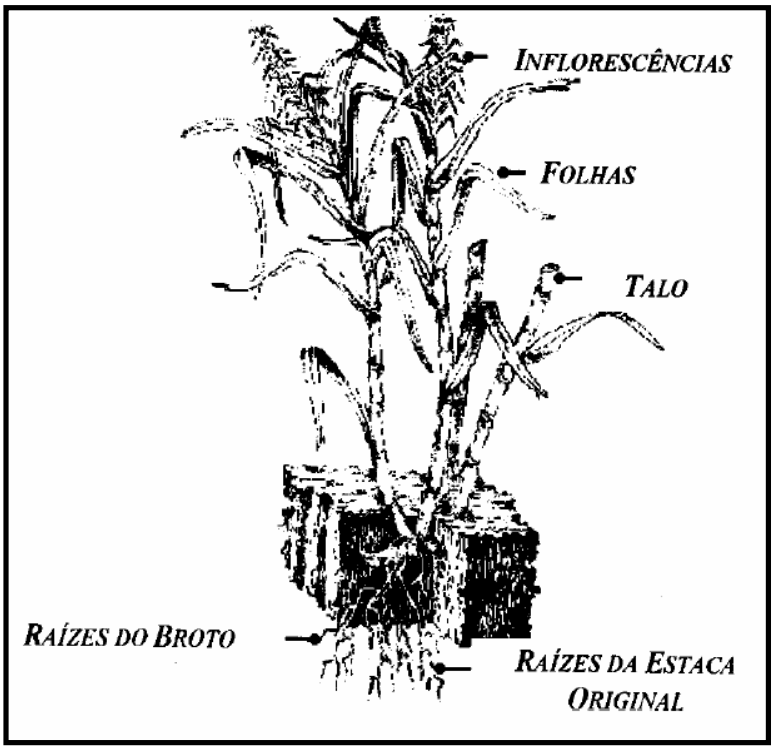

Figura 1. cana-de-açúcar (Saccharum officinarum) (Triana et al., 1990).

1.4- A palha da cana-de-açúcar

A palha da cana, resíduo agrícola, corresponde a tudo o que é retirado antes da cana ser esmagada incluindo não somente as folhas secas, mas também as verdes e o “ponteiro” (ponta) da planta (Moriya et al., 2006).

Em cada tonelada de cana, 14% é palha, sendo assim, para cada tonelada são produzidos 140 kg de resíduos, correspondente a mais de 76,99 milhões de toneladas de palha na safra 2007/2008. A palha pode ser queimada em caldeiras para a produção de energia na usina alcooleira, porém o grande potencial como biomassa não é ainda totalmente utilizada (Gonçalves et al., 2005). Através de processos de separação dos constituintes de materiais lignocelulósicos, a saber, celulose, polioses e lignina, pode-se fazer o uso integral de seus constituintes (Moriya et al., 2006; Fenguel e Wegener, 1989).

1.5- O bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço da cana-de-açúcar é o resíduo industrial lignocelulósico fibroso, remanescente do esmagamento dos colmos da cana-de-açúcar no dispositivo de moagem para extração do caldo da cana. Os materiais lignocelulósico são constituídos basicamente por celulose, polioses e lignina, com pequenas quantidades de extrativos e sais minerais (Fengel e Wegener, 1989). Constitui-se em um conglomerado de partículas bastante heterogêneo resultado do próprio processo de moagem. Tem-se consolidado como uma matéria-prima industrial de elevada importância econômica. A utilização integral desses componentes é um procedimento desejável tanto do ponto de vista econômico como ambiental.

A produção nacional de bagaço da cana-de-açúcar foi de aproximadamente 155 milhões de toneladas (base seca) na safra 2007/2008. O bagaço representa uma

importante matéria-prima para produção de energia na própria usina, para a produção de biocombustível (etanol) e para alimentação de animais (Orlando et al., 2002). E em alguns países, como Cuba, é utilizado para fabricação de papel.

É formado por um conjunto heterogêneo de fragmentos de diferentes tamanhos que oscilam de 1 a 25 mm, dependendo do processo de moagem. Do ponto de vista físico, o bagaço industrial é constituído por cerca de 50% de umidade e 50% de componentes orgânicos e inorgânicos. Cerca de 90% do bagaço seco é constituída de material insolúvel em água que correspondem às fibras e medula. Esta fração de material orgânico é composta por cerca de 55 a 60% de fibras (células de esclerênquima), 30 a 35% de medula (células de parênquima) e 10 a 15% de outros componentes ditos extrativos. As características das fibras do bagaço de cana-de-açúcar são equivalentes às características das fibras de madeira folhosas (Pasquini, 2004; Gómes, 2006).

Do ponto de vista físico e morfológico, o bagaço de cana pode ser considerado a partir de duas importantes características (Gómes, 2006):

1. Elevado teor de umidade – variando entre 48 e 52% da sua massa total, em média 50%;
2. Ampla faixa de distribuição granulométrica das partículas que o compõem (partículas que variam em tamanho, forma, densidade, etc.).

As principais aplicações do bagaço da cana seguem duas grandes rotas tecnológicas. A primeira como fonte direta e indireta de produção de energia: refere-se ao seu uso como combustível em caldeiras para a geração de calor e energia elétrica, e produção de etanol combustível. A segunda aplicação considera a utilização como

insumo ou matéria-prima: o bagaço pode ser utilizado como fonte de obtenção de fibra para polpa celulósica (papel e papelão), para fabricação de compensados, alimento animal, furfural, e outros produtos químicos (Gómes, 2006; Martín et al., 2006).

Para utilização do bagaço de cana-de-açúcar na obtenção de polpa celulósica na fabricação de papel é necessário a realização do desmedulamento do bagaço, que consiste no enriquecimento da fração fibrosa através da retirada de medula, fazendo com que haja um aumento na fração de fibras para 70 a 80% e redução da fração medula para 10 a 20% (Pasquini, 2004).

Na utilização sustentável do bagaço da cana para a produção de eletricidade por meio de usinas termelétricas, o balanço de emissões de CO_2 é praticamente nulo, pois as emissões resultantes da atividade são absorvidas e fixadas pela planta durante o seu crescimento (Agência Nacional de Energia Elétrica, 2008). Os principais aspectos negativos são a interferência no tipo natural do solo e a possibilidade da formação de monoculturas em grande extensão de terras – o que competiria com a produção de alimentos (Agência Nacional de Energia Elétrica, 2008).

1.5.1- Composição química do Bagaço de Cana-de-açúcar

O bagaço de cana é composto de três importantes macromoléculas: celulose, polioses e lignina. Apresenta ainda pequenas quantidades de outros compostos, genericamente classificados como componentes estranhos ou extrativos (Paturau, 1969). Valores típicos para a composição do bagaço de cana indicam valores médios

de 40% para celulose; 30% para hemiceluloses; 20% para lignina e 10% para extrativos (Hon, 1996).

A composição química do bagaço pode variar de um país para outro dependendo do solo, do clima, tempo de cultivo, etc. Quando comparado às madeiras moles, o bagaço contém menor teor de lignina, menor conteúdo de alfa-celulose e maior conteúdo de pentosanas. Dados comparativos mostram que a composição química do bagaço assemelha-se mais às madeiras de folhosas do que às madeiras de coníferas (Botaro,1992).

É conveniente diferenciar os componentes da parede celular, majoritariamente polissacarídeos e lignina, dos componentes acidentais. Os componentes acidentais são substâncias consideradas como não integrantes da parte estrutural da parede celular ou lamela média. As maiorias dos componentes acidentais são solúveis em solventes orgânicos neutros ou em água, esses são chamados extrativos. Outras substâncias, tais como proteínas e compostos inorgânicos são parcialmente insolúveis nos solventes usados para remover os extrativos. Pode-se, portanto dividir os componentes acidentais em duas classes. A primeira classe engloba materiais conhecidos como extrativos por serem solúveis em água, em solventes orgânicos neutros, ou volatilizados por arraste a vapor. A segunda classe engloba materiais normalmente não solúveis nos agentes mencionados (Klock, et all 2005).

1.5.1.1- Celulose

A celulose responde isoladamente por aproximadamente 40% de toda reserva de carbono disponível na biosfera é a fonte mais abundante deste elemento base dos compostos orgânicos. Está presente em todas as plantas, desde árvores altamente desenvolvidas até o mais primitivo dos organismos; seu conteúdo nestas espécies pode variar muito de 20 – 99 %, como mostra a tabela 1 (Fengel e Wegener, 1989).

Tabela 1. Conteúdo de celulose de vários materiais.

Material	Celulose (%)
Algodão	95 – 99
Rami	80 – 90
Bambu	40 – 50
Madeira	40 – 50
Cascas	20 – 30
Musgos	25 – 30
Bactérias	20 – 30

Celulose é um polissacarídeo de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$ que está presente nos tecidos vegetais como componente principal. Quimicamente pode-se definir como polímero natural cuja unidade repetitiva é a celobiose, formada por cadeias longas, uniformes, e unido por ligações glicosídicas β-(1-4), figura 2 (Esteban, 1995).

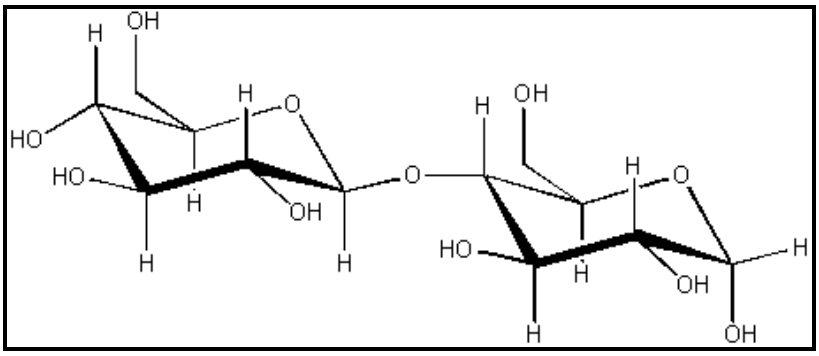

Figura 2. Unidade de celobiose.

As cadeias de celulose são lineares de alinhamento paralelo e estão firmemente ligadas por ligações de hidrogênio para formar microfibrilas, grupos de microfibrilas originam as fibrilas e estas por sua vez formam as fibras da celulose, como mostra a figura 3 (Zykwinska, et all 2005).

As ligações inter e intra-moleculares, oferecem rigidez às moléculas e são as principais responsáveis pela estrutura supramolecular da celulose, definindo regiões cristalinas, que se caracterizam por ser altamente ordenadas, e regiões amorfas ou desordenadas (Sjöström, 1981). As fibras são constituídas majoritariamente de regiões cristalinas e em menor proporção às regiões amorfas.

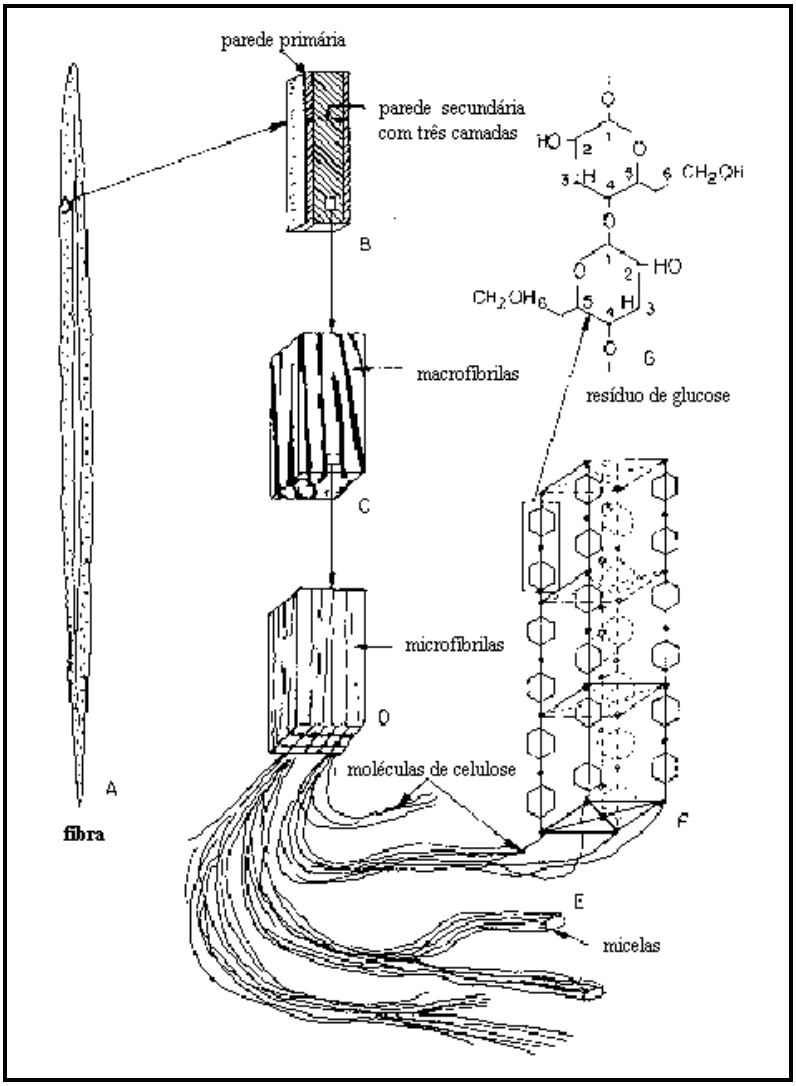

Figura 3. Esquema da estruturação das fibras da celulose (D'Almeida, 1988).

Existem duas formas cristalinas de celulose, celulose alfa e celulose beta, ambas são encontradas freqüentemente e coexistem na parede celular juntamente com a celulose amorfa. A celulose beta é a forma mais rara, existente em algumas algas verdes. Já Celulose alfa é a forma mais abundante, e ocorre quase em forma pura nas microfibrilas da maioria das espécies de plantas. Isto se deve ao fato de que a forma alfa é termodinamicamente mais estável que a forma beta (CHUAN-FU LIU, et all 2006).

A celulose é o principal componente da maioria da biomassa vegetais, é o polímero mais abundante na natureza e, portanto, é atraente como uma fonte sustentável de materiais para uso nos processos industriais (4). No bagaço de cana-de-açúcar corresponde entre 41-47 % da sua composição em base seca (Triana et al, 1990). O que dá a essa biomassa um potencial para ser utilizada como matéria-prima para a produção de celulose e papel, tornando-a comercialmente importante. Cerca de 88% de todas as matérias-primas utilizadas pela indústria do papel para obter celulose é constituída de madeira. As outras matérias-primas utilizados para esse fim são conhecidos coletivamente como materiais "Nonwood" (CHUAN-FU LIU, et al 2006). Além disso, o uso de celulose e seus derivados em um diversificado conjunto de outras aplicações, tais como filmes, plásticos, revestimentos, agente de suspensão e compósitos, continua a crescer em nível mundial (Kadla, Gilbert, 2000).

1.5.1.2- Polioses

Polioses é uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular, possuindo cadeias curtas e ramificadas de açúcares, os quais estão associados intimamente à celulose nos tecidos das plantas. Sua massa molar é cerca de 10 a 100 vezes menor do que a da celulose. As polioses, também ditas como hemiceluloses, são diferenciadas da celulose pela facilidade de hidrólise por ácidos diluídos e solubilidade em soluções alcalinas. São compostas por unidades de açúcar que possuem cinco átomos de carbono, chamadas pentoses, ou seis átomos de carbono, chamadas

hexoses (Meireles, 2007). A figura 4 mostra as unidades de açúcar mais comuns que constituem as polioses, que podem ser subdividas em grupos tais como pentoses, hexoses, ácidos urônicos e desoxi-hexoses. Desta forma, pentosanas e hexosanas são os polímeros formados por pentoses e hexoses, respectivamente, com fórmulas gerais $(C_5H_8O_4)_n$ e $(C_6H_{10}O_5)_n$, uma vez que são anidridos poliméricos.

Enquanto a celulose, como substância química, contém como unidade fundamental exclusivamente a β-D-glicose, as polioses são polímeros em cuja composição podem aparecer, condensadas em proporções variadas, diversas unidades de açúcar (Fengel e Wegener, 1989). Durante a formação da cadeia polimérica, podem ser utilizadas unidades de um mesmo tipo de açúcar, o que leva a formação de um homopolímero, como por exemplo, as xilanas. Quando unidades diferentes de açúcar são utilizadas, ocorre a formação de um heteropolímero, como uma glicomanana, por exemplo. Alguns destes polímeros podem possuir ainda ramificações formadas por unidades de açúcar, como o ácido 4-O-metilglicurônico ou outros ligados à cadeia principal. Além das diferenças citadas, cabe ressaltar que as polioses não apresentam regiões cristalinas, são atacadas rapidamente por ácido mineral diluído e a quente e são solúveis em meio alcalino, o que não acontece com a celulose.

As polioses mais abundantes no bagaço de cana são do tipo “D-Xilanas”. Possuem cadeias poliméricas curtas, com massa molecular viscosimétrica na faixa de 10.000 a 20.000 e constituem de 25 a 27 % dos compostos do bagaço.

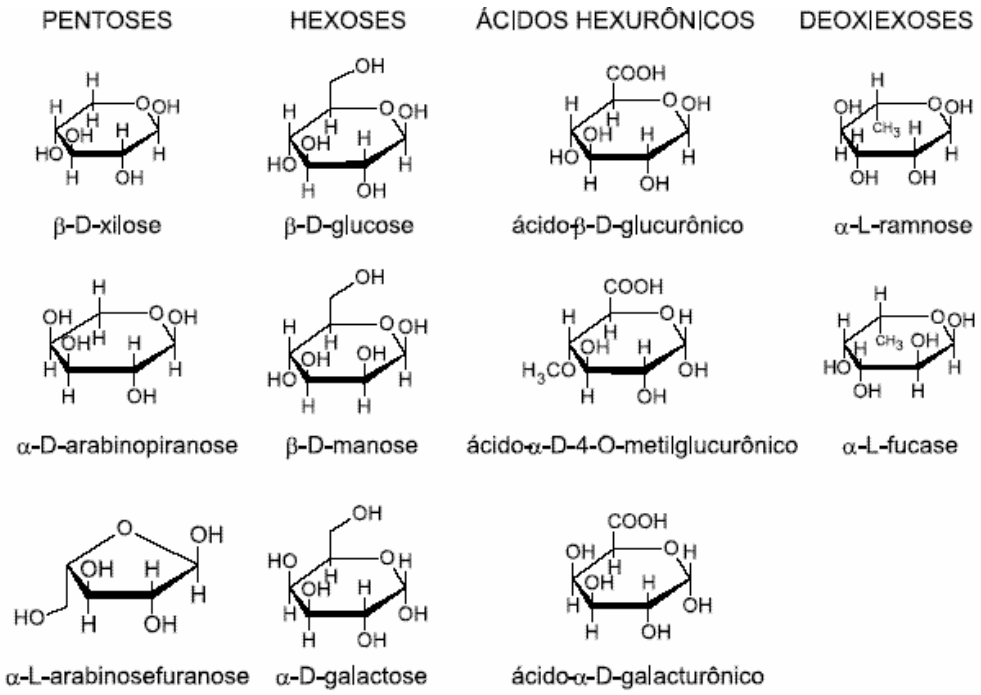

Figura 4. Açúcares que compõem as unidades de polioses (Morais, Evandro Afonso do Nascimento e Melo, 2005).

1.5.1.3- Lignina

A palavra lignina vem do latim "*lignum*" e quer dizer madeira. Ela é uma substância amorfa, de natureza aromática e muito complexa, que constitui parte das paredes celulares e da lamela média de vegetais (Browning, 1967). A unidade estrutural da lignina é a unidade fenilpropano ou unidade C_9, a qual contém um anel benzênico com uma cadeia lateral propânica.

O conteúdo de lignina presente nas diferentes espécies vegetais é variável, podendo apresentar valores entre 20 e 40%, estes teores são sempre inferiores ao da celulose. As coníferas, por exemplo, apresentam teores uniformes de lignina com valores próximos a 27%, enquanto as folhosas mostram um comportamento mais

heterogêneo, podendo alcançar valores na faixa de 15 a 24% (Fengel e Wegener, 1984; Piló-Veloso, Nascimento e Morais, 1993).

Estudos mostram que as substâncias precursoras primárias da lignina são os álcoois: p-cumarílico, coniferílico e sinapílico, representados na figura 5. Considerando o padrão de substituição do anel aromático, estes três álcoois vão dar origem aos grupos p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S) (Fengel e Wegener, 1984; D'almeida, 1988; Piló-Veloso, Nascimento e Morais, 1993).

Precedida apenas pela celulose, a lignina é a substância orgânica natural mais abundante e também a maior fonte de carbonos aromáticos, tem por base as unidades fenilpropânicas siringila, guaiacila e p-hidroxifenila, que ligadas entre si de diferentes maneiras irão formar uma macromolécula com estrutura complexa, proveniente da polimerização desidrogenativa, iniciada por enzimas, dos precursores primários citados acima.

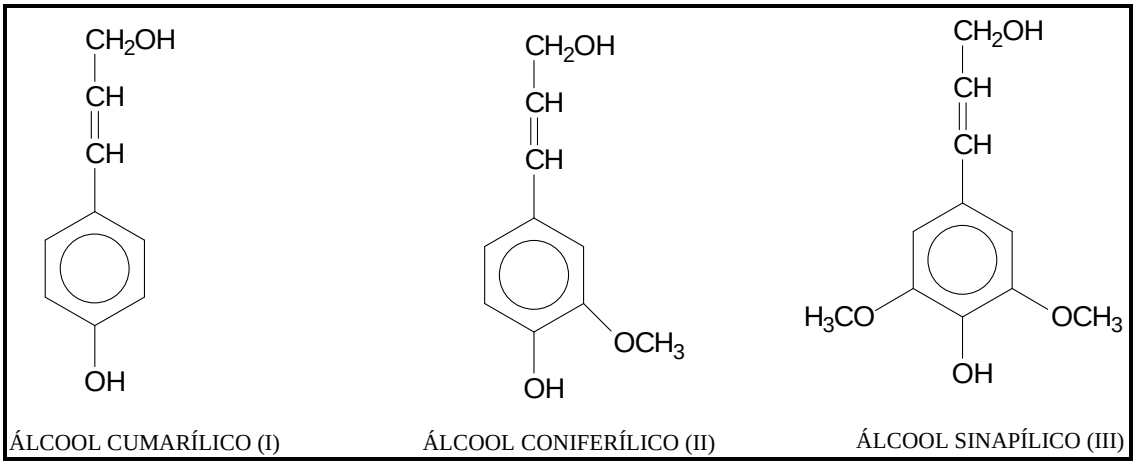

Figura 5. Precursores primários da lignina**.**

Em geral, o termo lignina não considera as diferenças existentes na composição desta substância nas diferentes espécies vegetais. A principal diferença entre as ligninas ocorre na freqüência com que aparecem os padrões de substituição aromático dos três precursores primários (G-S-H). Dependendo desta freqüência as ligninas podem classificar-se em: (Sjöström, 1981; Curvelo, 1992; Piló-Veloso, Nascimento e Morais, 1993).

- **Tipo G:** presentes fundamentalmente nas madeiras de coníferas; são constituídas principalmente por unidades guaiacila.
- **Tipo G-S:** formadas pro quantidades quase equivalentes de guaiacila e siringila, e em número menor por unidades p-hidroxifenila, presentes em madeira de folhosas.
- **Tipo H-G-S:** a proporção de unidades p-hidroxifenila é maior quando comparadas com os tipos anteriores, mas não chegando a superar as porcentagens de unidades guaiacila e siringila presentes, encontrado em gramíneas.

As unidades fenilpropânicas das ligninas são unidas entre si, fundamentalmente por ligações éter e carbono-carbono, formando estruturas complexas, frequentemente representadas na forma de modelos para facilitar a compreensão. A figura 6 apresenta o modelo formulado por Nimz para madeira de folhosas (tipo G-S) (Fengel e Wegener, 1984; Saliba et al, 2001).

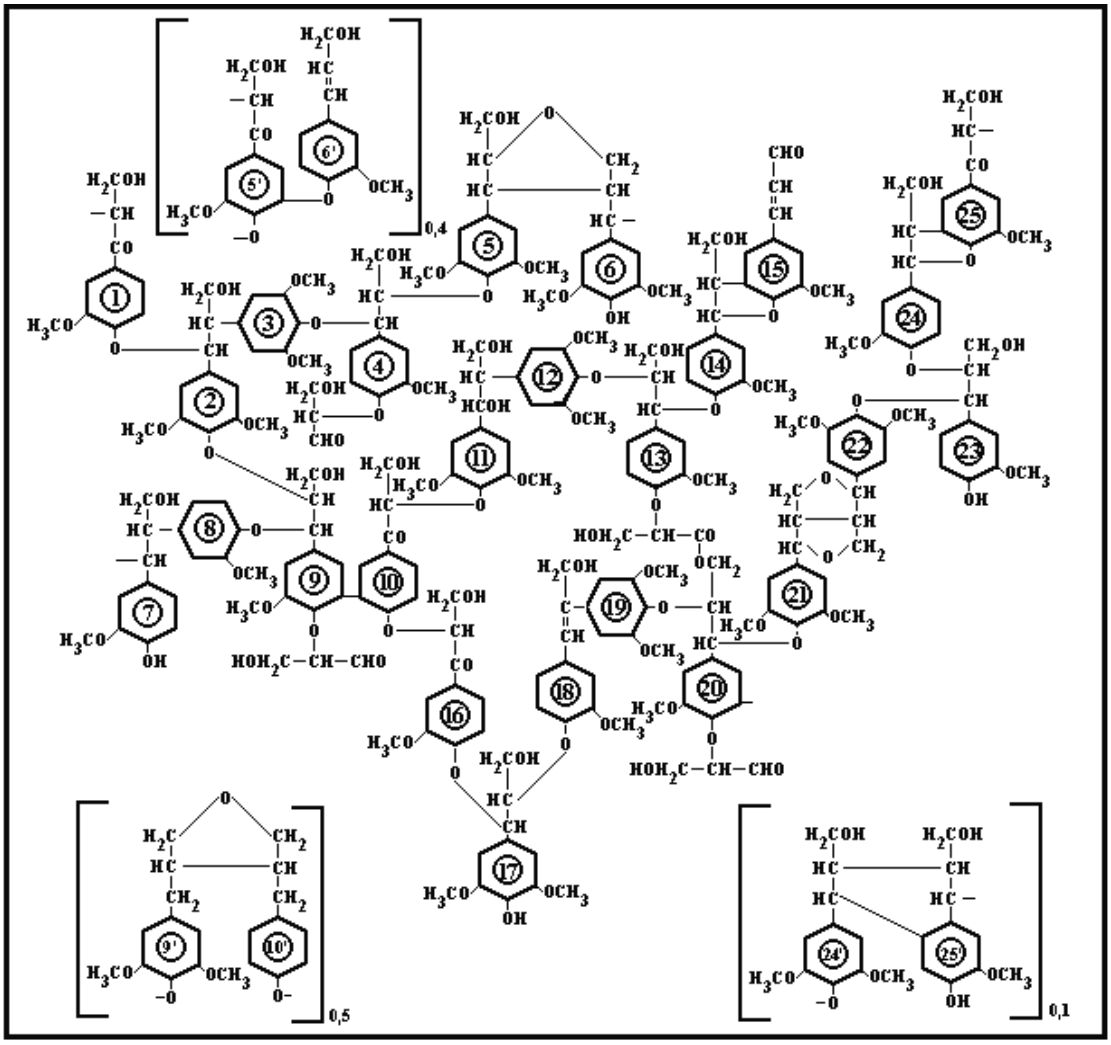

Figura 6. Modelo de lignina de faia, proposto por Nimz (1974).

O isolamento da lignina só é possível por meio da fragmentação da macromolécula em partes menores, ou seja, envolve necessariamente etapas de ruptura de ligações químicas com a conseqüente diminuição da massa molecular. Estes processos de isolamento utilizam reagentes que atacam tanto a lignina quanto os polissacarídeos e são empregados na polpação de diferentes matérias-primas lignocelulósicas.

1.6- Processos de polpação

Para utilização de materiais lignocelulósicos ou para transformação de seus componentes (lignina, celulose, polioses e extrativos), faz-se necessário o tratamento da matéria prima por meio de processos (físicos e/ou químicos) visando produtos de alto valor agregado.

Um modelo que esquematiza a complexidade da ultra-estrutura do tecido vegetal foi proposto por Fengel, 1970. Neste, a disposição da celulose e das polioses se dá por camadas com diferentes espessuras, sendo que as polioses aparecem tanto isoladamente em uma camada, quanto dispersa em meio a uma camada rica em lignina. A figura 7 ilustra os diferentes modelos para a interação dos componentes da parede celular.

Os processos empregados visando à obtenção de polpas celulósicas, com diferentes teores de celulose são processos que preservam a natureza química e física da celulose, sendo denominados Processos de Polpação.

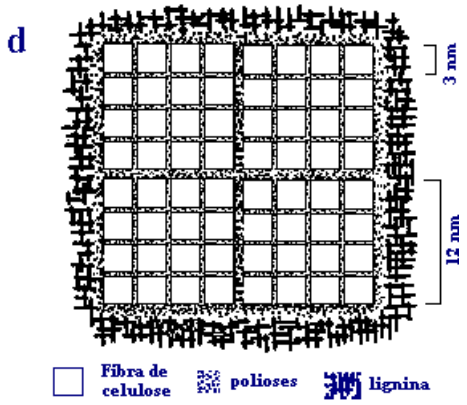

Figura 7. Modelos da associação dos componentes da parede celular.(Fengel, 1970).

1.6.1- Classificação dos processos de polpação

No que diz respeito aos processos de polpação algumas tendências gerais podem ser vistas. O termo é usado genericamente para polpas mecânicas, semiquímicas e químicas (Fengel e Wegener, 1989; D'Almeida, 1988).

Os processos de polpação são definidos como processos de separação das fibras dos materiais lignocelulósicos mediante a utilização de energia química e/ou mecânica (Curvelo, 1992). O processo de polpação pode ser classificado de acordo com o rendimento percentual de polpa, que é expresso em termos de massa residual relativa à massa inicial de matéria prima (Fengel e Wegener, 1989; D'Almeida, 1988).

- Mecânico (95-98%),
- Termomecânico e quimiomecânico (85-95%),
- Semiquímico (65-85%),
- Químico de alto rendimento (50-65%),
- Químico (40-50%) e
- Químico para polpa solúvel (30-40%).

De acordo com o pH utilizado, os processos podem ser classificados em (Fengel e Wegener, 1989; D'Almeida, 1988):

- Ácido (1,0-3,0),
- Organossolve – auto-catalisado (4,0),
- Bissulfito (4,5), neutro (6,0-8,0) e
- Alcalino (11,0-14,0).

Os dados acima são referentes à remoção preferencial de ligninas e polioses à medida que são obtidos menores rendimentos, pois as ligninas e as polioses são mais facilmente dissolvidas.

O processo mecânico promove o rompimento das ligações entre fibras da madeira, pela ação de forças mecânicas de cisalhamento. Caracteriza-se por apresentar um alto rendimento de polpa, pois a polpa é obtida sem que haja remoção significativa de lignina. Neste processo a madeira é pressionada, em presença de água, contra uma superfície de uma pedra esmerilhada giratória, onde, devido ao atrito, a temperatura pode chegar a 150ºC, provocando a plasticização da lignina e o desfibramento da madeira, estas polpas são usadas principalmente para papéis temporários (jornal, revistas, higiênicos) e papelão. Nos processos termomecânicos, cavacos de madeiras são aquecidos entre 160^0C e 180^0C sob pressão e em seguida desfibradas, consumindo menos energia que o processo mecânico. Os processos semiquímico e quimiocânico são processos que associam uma ação inicial de reagentes químicos, para facilitar a etapa posterior de desfibração, com uma ação mecânica final. Ocorrem com alguma remoção de lignina e polioses. Nesses processos obtêm-se polpas com alto rendimento e com propriedades físicas limitadas (Fengel e Wegener, 1989; D'Almeida, 1988; Curvelo, 1992).

Nos processos químicos ocorre uma alta taxa de deslignificação, pois o principal objetivo é a remoção da lignina, e de solubilização de polioses, além de alguma pequena degradação de celulose, produzindo derivados solúveis no licor de cozimento. O conhecimento destes processos de remoção dos vários componentes da madeira é

importante para um controle mais eficiente da qualidade da polpa (Sansígolo e Curvelo, 1995; Gomide, 1979) e dos produtos resultantes.

Nesses processos há uma etapa de impregnação, que é um pré-requisito indispensável para eficiência do processo, e está relacionada ao processo capilaridade do licor através dos vasos das madeiras (Sjöström, 1981).

Os processos químicos Soda, Kraft e Sulfito são os principais processos de polpação química utilizados pelas indústrias de celulose e papel. São processos que utilizam água como solvente e requerem o uso de reagentes inorgânicos em altas concentrações para a quebra de ligações e conseqüente remoção da lignina (Fengel e Wegener, 1989). Estes reagentes inorgânicos são de difícil recuperação. Nos processos de polpação química, a deslignificação ocorre em meio ácido, alcalino ou neutro, onde a madeira é submetida a elevadas temperaturas e pressões.

O processo Soda consiste no tratamento da matéria-prima fibrosa com solução aquosa concentrada de hidróxido de sódio, a temperatura de 160^0C – 190^0C. Durante o processo a lignina e as polioses são degradadas em grande extensão, produzindo fragmentos solúveis no licor de cozimento (Curvelo, 1992).

O processo Kraft, conhecido como polpação sulfato, utiliza como licor de cozimento solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, com elevadas temperaturas (170^oC – 190^oC) e pressões da ordem de 120 psi (~ 8 bar). As polpas Kraft têm elevados rendimentos, pois devido à presença de sulfato leva a uma deslignificação mais seletiva pela ação nucleofílica dos íons sulfeto (Assumpção, 1988; Fengel e Wegener, 1989).

As polpações Soda e Kraft utilizam altos teores de hidróxido de sódio (de 20 – 80 g/L), parte dessa base é utilizada para neutralização dos ácidos que são derivados da degradação das polioses e também dos produtos de degradação da lignina (Sjöström, 1981).

Os processos organossolve de polpação têm despertado bastante interesse acadêmico como processo alternativo para a produção de celulose e papel, por serem versáteis, pouco poluentes, além de permitirem a recuperação das ligninas e polioses a partir de licores de cozimento (Montanari,1994). Os processos organossolve utilizam solventes orgânicos em associação com quantidades variáveis de água de 10% - 50%, sendo necessária a presença de catalisador ácido (externo ou autocatalisado) visando um aproveitamento integral da biomassa vegetal. Nestes processos a água age como nucleófilo nos centros ativados da lignina, enquanto o solvente orgânico solubiliza os fragmentos de lignina produzidos. O rompimento das ligações da protolignia ocorre por meio de reações de hidrólise, ocorrendo também, em alguns casos, reações de solvólise. Dentre estes solventes incluem-se álcoois, aldeídos, cetonas, fenóis, éteres, ácidos carboxílicos, tiocompostos e aminas, em proporções variadas de água e solvente orgânico (McDonough, 1993; Sarkanen, 1990). A habilidade de um determinado solvente em dissolver a lignina é função da densidade de energia coesiva e da capacidade do solvente em fazer ligação de hidrogênio (Montanari, 1994; Nimz, 1983).

Balogh e Curvelo estudaram a polpação organossolve de Eucalipto com dioxana comparando dois processos de polpação: por batelada e sucessiva. Observaram que na polpação realizada pelo processo de batelada mostrou-se mais seletivo e mais

eficiente na remoção da lignina que o processo por polpação sucessiva. Já que na polpação sucessiva observaram a ocorrência da degradação da celulose e dissolução de polioses.

1.6.2- Reações de deslignificação em meio ácido

As polpações organossolve são processos de deslignificação em meio ácido, portanto, serão enfatizadas as reações ocorridas neste meio.

As diferentes reações na lignina, devido aos seus vários sítios ativos, podem ocorrer ao nível de cadeia propânica, nos átomos de carbono do núcleo aromático, no grupo metoxila e com menor freqüência nas hidroxilas fenólicas (Sjöström, 1981). Os grupos reativos existentes na lignina consistem de éteres de vários tipos, hidroxilas primárias e secundárias, carbonilas, carboxilas, ésteres e ligações etilênicas.

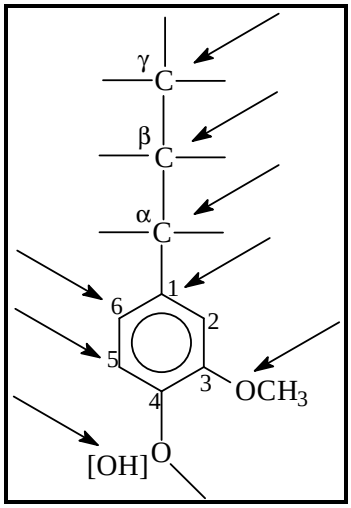

Figura 8. Sítios principais de reação em unidades fenil propânicas (Sjöström, 1981).

As ligninas, ou seus fragmentos, representadas como unidades p-hidróxi ou p-alcóxi arilpropano e arilpropeno, contém pares de elétrons desemparelhados no átomo de oxigênio fenólico, os quais podem conjugar com os elétrons π do anel benzênico, criando sítios de alta densidade eletrônica (δ^-). Nas unidades arilpropano esses centros estão localizados nas posições orto e para, em relação ao oxigênio fenólico, enquanto que nas unidades alifáticas com ligações duplas em conjugação com o anel, apresentam um sitio adicional de alta densidade eletrônica no carbono β da cadeia lateral como mostra a figura 9 (Sjöström, 1981; Fengel e Wegener, 1989). Podem ser formados ainda centros deficientes de elétrons por eliminação no carbono α ou γ da cadeia lateral formando estruturas intermediárias do tipo quinona.

A presença de prótons no meio reacional pode levar à formação de carbocátions (figura 9), os quais possuem alta afinidade por nucleófilos. A protonação freqüentemente ocorre nos grupos hidroxila fenólicos livres ou eterificados gerando sistemas carbocátion-oxônio (figura 10). Estes sistemas estão envolvidos em reações de fragmentação ou condensação da lignina, dependendo do tipo de nucleófilo presente no meio reacional, se o nucleófilo for o solvente ou mesmo a água, ocorrerão reações de solvólise (Fengel e Wegener, 1989; Wallis, 1971; Allam, 1971).

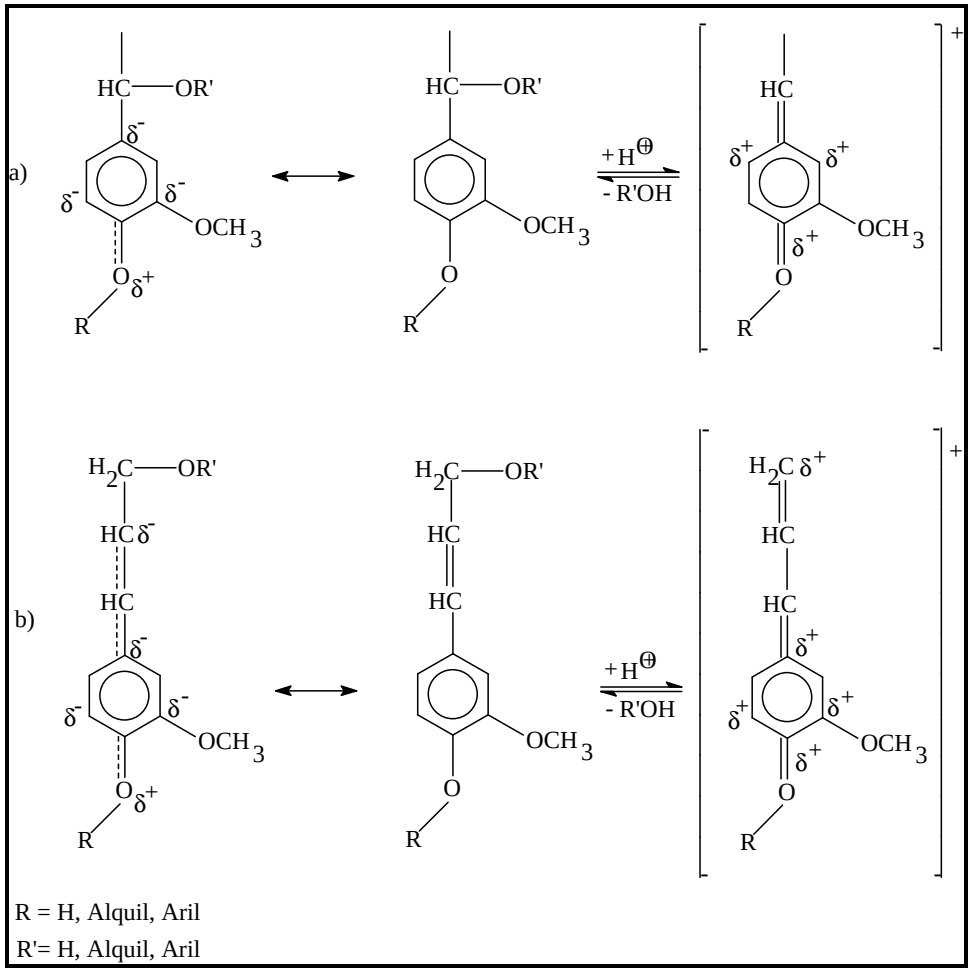

Figura 9. Sítios de alta (δ-) e baixa (δ+) densidade eletrônica em meio ácido em unidades arilpropano (a) e arilpropeno (b) (Fengel e Wegener, 1989).

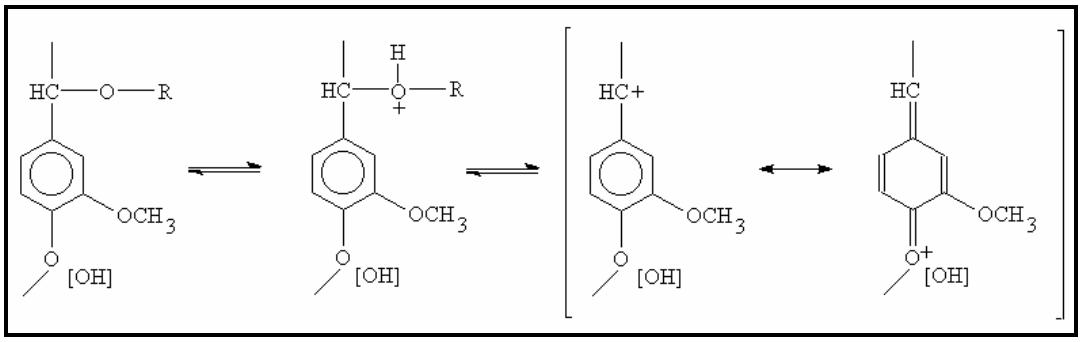

Figura 10. Sistema carbocátion-oxônio (Fengel e Wegener, 1989).

Dois tipos de solvólise estão descritos na literatura e são empregados como método de degradação de ligninas, para auxiliar na elucidação de sua estrutura:

- reações de acidólise (hidrólise)
- reações de alcoólise

No processo organossolve, a dissolução da lignina é causada por clivagens catalisadas por ácidos de ligações éter tipo benzil-aril-éter (α-O-4) e aril glicerol-β-éter (β-O-4), presentes na macromolécula da protolignina (lignina "in situ"), levando a produtos de degradação de baixa massa molecular (Balogh, 1993; Wallis, 1971).

A degradação da lignina no processo de acidólise é causada principalmente pela quebra de ligações alquil-aril-éter da lignina (Balogh, 1989). As ligações α-O-4 são mais facilmente quebradas que as ligações β-O-4 pois são mais fracas e por isso rapidamente hidrolisadas. O mecanismo de solvólise da ligação α-O-4 em condições ácidas inclui a formação de um carbocátion intermediário. Este carbocátion pode sofrer reação com a água formando um álcool benzílico; com o solvente (por exemplo um álcool) levando a formação de um éter benzílico; ou com qualquer nucleófilo presente no meio reacional (figura 11) (Balogh, 1993; Wallis, 1971).

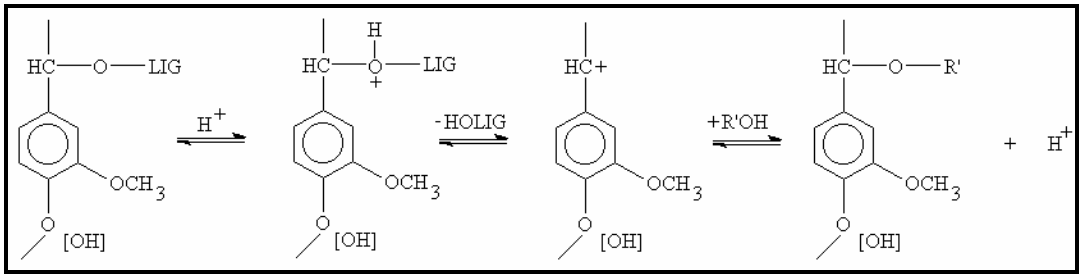

Figura 11. Solvólise da ligação α-O-4 (Wallis, 1971).

Os produtos de degradação identificados são principalmente fenóis de baixa massa molecular (monômeros e dímeros), são formados também fomaldeídos, metanol e piruvaldeído, sendo que o formaldeído formado pode reagir com a própria lignina (Balogh, 1989).

Quando as soluções utilizadas são de ácidos concentrados, ou quando a dissolução da lignina leva a uma concentração elevada desta no licor, as reações de solvólise são acompanhadas de reações de condensação, as quais efetuam-se entre os carbocátions e carbonos do anel aromático (figura 12). Estas reações competem com as de degradação, dificultando a deslignificação (Aziz e Sarkanen, 1989; Sjöström, 1981). As reações de condensação podem envolver também os oxigênios da posição 4 do anel aromático assim como os átomos da cadeia lateral e o núcleo aromáticos (Balogh, 1989).

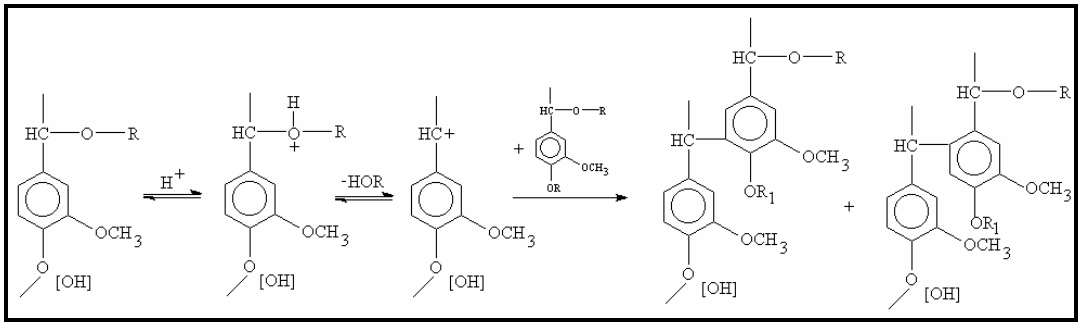

Figura 12. Reações de condensação (Aziz e Sarkanen, 1989).

A solvólise, assim com a acidólise, leva a dois tipos de produtos: monomérico e diméricos (ou de baixo peso molecular) e os poliméricos (Balogh, 1989, Ekman e Lindberg, 1966).

As reações decorrentes deste tratamento podem ser divididas em cinco tipos:

- Clivagem de ligações lignina-carboidrato,

- clivagem de ligações alquil-aril-éteres,
- clivagem de ligações alquil-alquil-éteres na lignina,
- formação de éteres
- reações de condensação ou polimerização.

As reações de condensação ocorrem da mesma maneira já citada na reação de acidólise. As reações de degradação e condensação são reações competitivas que ocorrem simultaneamente e são as condições de reação que determinará qual será a predominante (Balogh, 1989).

Outro tipo de reação que envolve o processo de deslignificação em meio ácido é a clivagem de ligações β-O-4. Neste tipo de reação a formação de um carbocátion benzílico precede a produção de derivados fenilpropânicos, entre eles as cetonas de Hibbert, como mostra a figura 13 para o processo de degradação por acidólise em geral ou etanólise em particular (Fengel e Wegener, 1989; Sjöström, 1981).

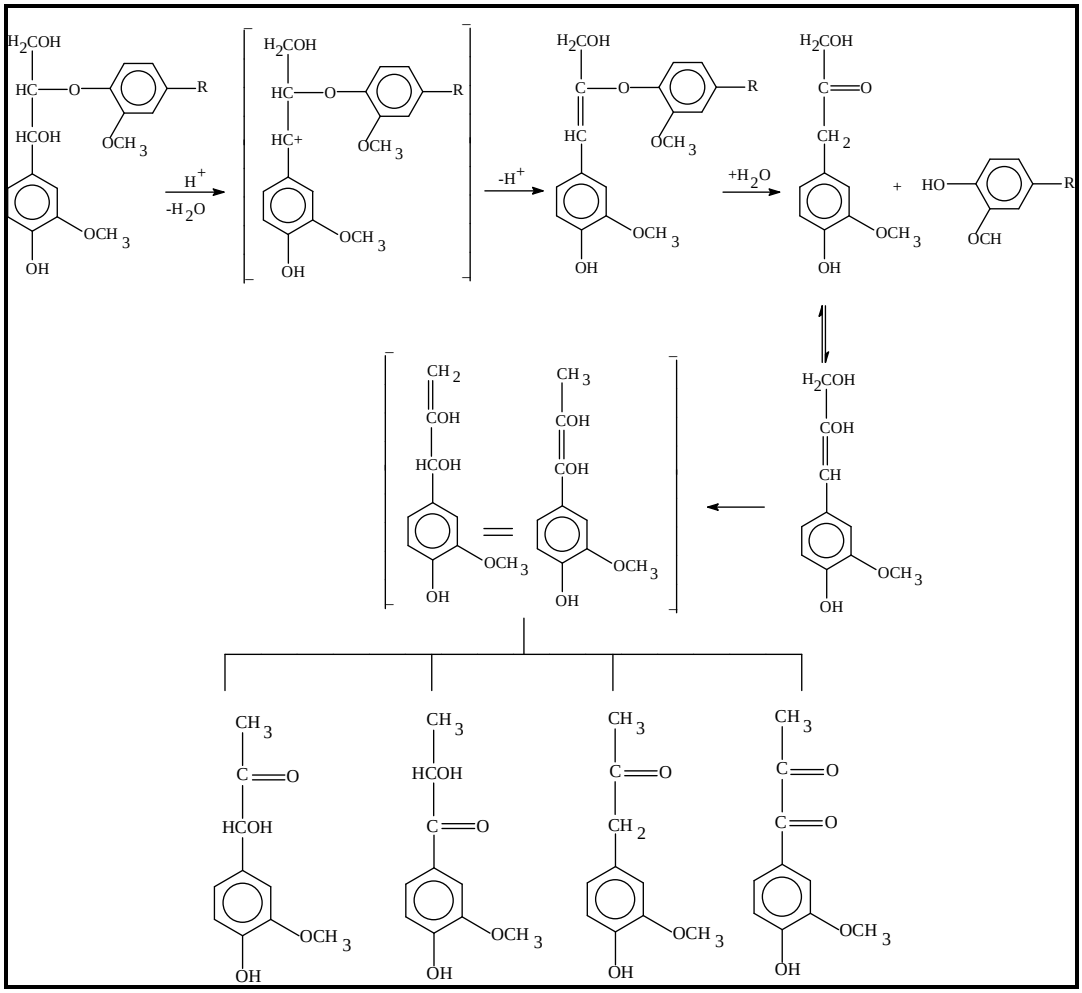

Figura 13. Mecanismo de degradação em meio ácido que exemplifica a quebra da ligação β-O-4 (Fengel e Wegener, 1989).

1.6.3- Solubilidade da lignina

Em todos os processos de polpação os solventes não só agem na solubilização dos fragmentos produzidos mais também para proporcionar a impregnação do tecido vegetal, transportando os reagentes através da matriz celulósica para a protolignina e também transportar os fragmentos da lignina para a solução. Quanto maior o poder

solvente maior a acessibilidade dos reagentes à protolignina e maior a velocidade das reações de deslignificação (Balogh et al 1992; Pearl, 1968).

A teoria dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand δ tem sido utilizada para descrever a solubilidade das ligninas. O parâmetro de Hildebrand é definido como sendo a raiz quadrada da densidade de energia coesiva:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E_i}{V}} \approx \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V}} \qquad \textbf{(equação 1)}$$

Onde: ΔE_i corresponde à energia de interação entes as moléculas e V é o volume molar das moléculas (Barton, 1975).

A solubilidade das ligninas depende do método empregado em seu isolamento, pois para que a solubilização seja viável, é necessário que as forças de coesão entre as moléculas do soluto e do solvente sejam da mesma ordem de grandeza, tal que variação da energia devido ao processo de solubilização seja pequena. A solubilização ocorre quando o parâmetro de solubilidade do solvente tem valor próximo ao do soluto. No caso em que o solvente é uma mistura, se o parâmetro de solubilidade da mistura (δ_m) for próximo ao do soluto, ocorrerá à solubilização, mesmo que os componentes individuais da mistura não dissolvam o soluto, ou seja, mesmo que cada solvente puro não dissolva a lignina (Balogh, 1993).

Schuerch (1952) estudou a solubilidade da lignina em muitos solventes orgânicos, e concluiu que a capacidade dos solventes para dissolver ou inchar frações isoladas de ligninas aumenta com a capacidade do solvente formar ligações de hidrogênio com a lignina, e de seus parâmetros de solubilidade de acordo com a teoria

de Hildebrand, parâmetros estes relacionados com a energia coesiva entre as moléculas de solvente e as de lignina. Frações de menor peso molecular da lignina são solúveis em solventes com uma gama mais ampla de parâmetros de solubilidade e que apresentem capacidade de formar ligação de hidrogênio do que as frações mais elevadas. Assim, uma mistura de solventes de uma série homóloga aumenta a solubilização da lignina. E observou que a capacidade do etanol em solubilizar a lignina é muito maior quando se utiliza uma mistura de clorofórmio-etanol do que o etanol puro. Além disso, quando se utiliza a mistura a reação pode ser realizada em condições brandas de temperatura e acidez.

Balogh et al. (1992) estudaram os efeitos do solvente na polpação organossolve na solubilização da lignina. Estudaram nove solventes orgânicos diferentes em uma mistura de 9:1 com uma solução aquosa de HCl, e observaram que a eficiência na decomposição da protolignina é devido principalmente à presença de água atuando como nucleófilo, e este fator pode ser considerado constante, pois a concentração de água era sempre a mesma em todas as extrações realizadas. Contudo, notaram que nas extrações com metanol, etanol e 1-propanol estes solventes também atuaram como nucleófilos, na quebra das ligações da protolignina. Além disso, nas misturas de solventes em que os álcoois participaram foram as que obtiveram maior rendimento de deslignificação. Assim, a nucleofilicidade do solvente é um fator importante na eficiência do solvente clivar as ligações na protolignina. Outro fator importante para eficiência do solvente é o poder de penetração do solvente (acessibilidade) e a solubilidade da lignina no solvente, parâmetros de solubilidade de Hildebrand, os teores de lignina obtidos devem estar diretamente relacionados a esse parâmetro.

1.6.4- Lignina residual

A quantidade de lignina residual (lignina que permanece na madeira após o processo de deslignificação), sua estrutura e sua reatividade têm considerável importância para as indústrias de celulose e papel que utilizam as polpas branqueadas. Questões referentes à estrutura da lignina residual e à extensão das mudanças ocorridas durante os processos de deslignificação, bem como a associação desta com polissacarídeos ainda dificultam os processos de branqueamento (Balogh, 1993; Chiang e Funaoka, 1988; Lindner e Wegener, 1989).

O fato da lignina não ser totalmente removida nos processos de deslignificação e na posterior dificuldade de remover esta lignina residual sem degradar os polissacarídeos pode estar ligado a vários fatores, como a extensão das reações de condensação que formam produtos insolúveis. A lignina residual também pode apresentar elevada massa molar, o que dificultaria sua passagem pelos poros do tecido ou ainda tornar-se fortemente adsorvida às fibras (Balogh, 1993).

Altas temperaturas e maiores tempos de extração aumentam a extensão das reações de condensação.

1.6- Hidrótropos

Processos organossolve associados a fluidos supercríticos, solventes orgânicos alcali- e ácido, com liquidos iônicos, e utilizando solvente hidrotrópicos também podem ser empregados para extração de lignina (Tan et al., 2009; Xu et al., 2006; Pasquini et

al., 2005; Korpinen e Fardim, 2009; Brauns e Brauns, 1960). Dentre estes examinaremos o uso de hidrótropos, benzoato de sódio e xilenossulfonato de sódio no processo de extração da lignina.

Os Hidrótropos são uma classe de moléculas anfifílicas que, apesar de não formarem estruturas bem organizadas em água, como as micelas, aumentam a solubilidade de moléculas orgânicas em água. Dentre as estruturas orgânicas que tiveram suas solubilidades em água aumentadas, incluem-se ésteres, ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos e gorduras. Da mesma forma que os surfactantes, os compostos hidrotrópicos caracterizam-se por serem anfifílicos, porém a porção hidrofóbica é menor. Estes compostos são solúveis em solventes apolares e polares, porém devido ao caráter hidrofóbico menor quando comparados com os surfactantes são mais solúveis em água. (Hodgdon e Kaler, 2007; Kumar et al, 2005).

O hidrotropismo foi proposto por Neuberg em 1916 (Neuberg, 1916) para descrever o grande aumento da solubilidade aquosa de uma variedade de compostos orgânicos insolúveis em água na presença de certos sais orgânicos. Estes sais, que são solúveis em água, foram chamados de "hidrótropos" e convencionalmente incluem sais orgânicos de metais alcalino-terrosos de cadeia curta como: sais de ácidos alquillbenzeno sulfônicos e sais de ácidos alquillbenzeno carboxílicos; contudo diversas outras espécies também apresentam esta propriedade. A Figura 15 ilustra algumas moléculas classificadas como hidrótropos (McKEE, 1946; Hodgdon e Kaler, 2007; Akia e Feyzi, 2006).

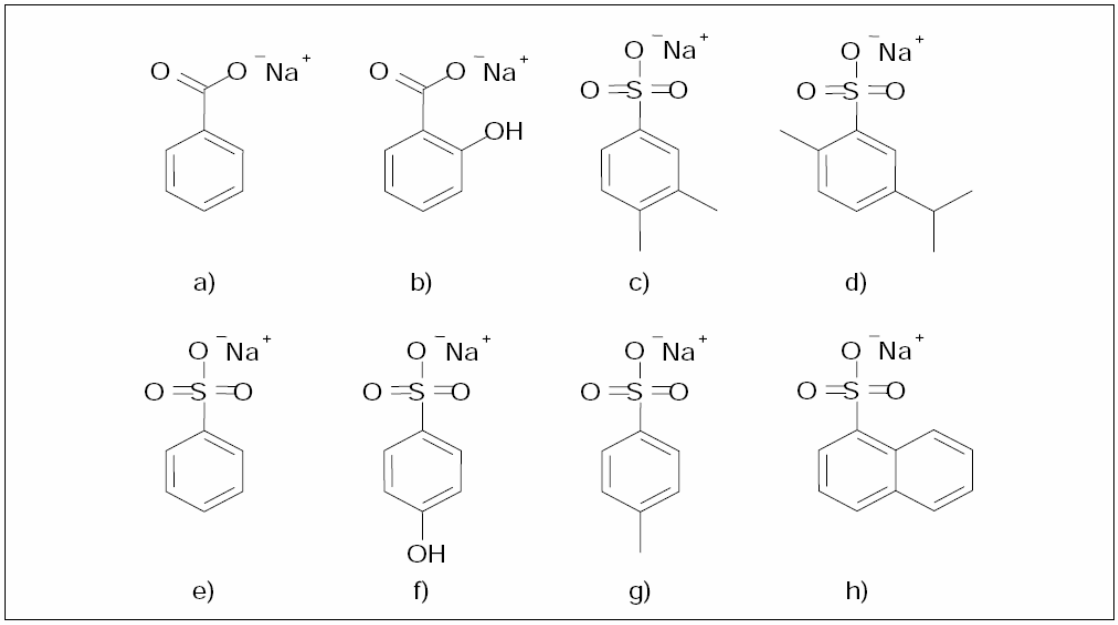

Figura 14. Sais de sódio hidrotrópicos: a) benzoato de sódio, b) salicilato de sódio, c) xilenosulfonato de sódio, d) cimenosulfonato de sódio, e) benzenosulfonato de sódio, f) fenolsulfonato de sódio, g) toluenosulfonato de sódio e h) naftalenosulfonato de sódio. É mostrado apenas um isômero de todos os isômeros possíveis (Korpinen e Fardim, 2009)

Ainda que não produzam micelas, o aumento da solubilidade é conseguido pela formação de estruturas auto-organizadas, as quais são alcançadas quando elevadas concentrações do hidrótropo são atingidas (Hodgdon e Kaler, 2007). Ou seja, a capacidade dos hidrótropos em aumentar a solubilidade de moléculas orgânicas em água é mais evidente quando a sua concentração é superior a um determinado valor mínimo, concentração suficiente para induzir a formação de estruturas auto-organizadas. A concentração na qual a auto-organização se inicia é denotado como a concentração hidrotrópica mínima (MHC) (Neumann et al, 2007; Hodgdon e Kaler, 2007), e é indicada freqüentemente através de mudanças nas propriedades da solução como viscosidade, condutividade, tensão superficial, ou solubilidade (Wagle e Gaikar, 2009). Estas concentrações são relativamente altas, e freqüentemente restringem a

aplicação comercial dos hidrótropos. Recentemente Kumar et al (Kumar et al, 2005) reduziu o MHC de vários hidrótropos com a adição de sais, n-álcoóis ou uréia. Atualmente, a mistura de hidrótropo/surfactante e hidrótropo/soluções de polímero estão se destacando por causa da presença de microestruturas que ocasionam um efeito sinérgico afetando o comportamento de fase, a viscosidade e a solubilidade dos compostos orgânicos com concentrações hidrotrópicas relativamente baixas.

Os hidrótropos são comumente utilizados para solubilizar medicamentos (Suzuki e Sunada, 1998) e, associados a detergentes e cosméticos para aumentar a solubilização de compostos orgânicos (Friberg et al, 1994). Recentemente, hidrótropos também têm sido usados em reações heterogêneas, em síntese orgânica (Chen et. al., 2002), como sondas moleculares (Neumann et al, 2007) e para liberação controlada de fármacos. Hidrótropos também estão sendo prosperamente usados na de separação extrativa de componentes de ponto de ebulição muito próximos, inclusive mistura isomérica de compostos orgânicos (Hodgdon e Kaler, 2007; Akia e Feyzi, 2006; Ramesh et al, 2009). Ramesh et al estudaram o efeito de hidrótropos como salicilato de sódio, benzoato de sódio e nicotinamida na separação de uma mistura de o-/p-xileno. E observaram que todos os hidrótropos aumentaram a extração de p-xileno, em diferentes temperaturas. Também notaram que a porcentagem de extração de p-xileno da mistura de o-/p-xileno aumentou com o aumento na concentração de hidrótropo e da temperatura (Ramesh et al, 2009).

Os usos de soluções hidrotrópicas em aplicações industriais são atraentes por causa da sua baixa inflamabilidade, alta seletividade, prevenindo a emulsificação, e a fácil recuperação do material de solubilizado por diluição, com ou sem extração do

solvente, com um solvente polar (Akia e Feyzi, 2006). Os hidrótropos são uma classe de sustâncias químicas altamente seletivas na separação para misturas industriais, normalmente são difíceis de separar através de métodos convencionais (Chen et. al., 2002; Ramesh et al, 2009). Além disso, a fácil recuperação do soluto propicia que a solução do hidrótropo seja reutilizada (Friberg et. al., 2004; Friberg et. al., 1996; Ramesh et al, 2009).

Dentre os diferentes sistemas empregados em reações de deslignificação, o uso de soluções hidrotrópicas tem recebido ainda pouca atenção na literatura. O processo polpação utilizando hidrótropos, chamado de polpação hidrotrópica ·foi patenteado por McKee em 1943 (McKee, 1943; McKee, 1946), e envolve a utilização de xilenosulfonato de sódio com concentração de 30 a 40%, em solução aquosa a temperaturas entre 150℃ e 180℃, com pressões entre 58 psi e 203 psi. Tal como acontece com os tradicionais métodos de polpação, o passo inicial na polpação hidrotrópica envolve fragmentação da lignina, seguida pela solubilização dos fragmentos da lignina. Após a reação em alta pressão, a lignina dissolvida na solução hidrotrópica é precipitada por diluição com água. Os agentes hidrotrópicos normalmente contêm grupos tanto polares como apolares que lhes permitem dissolver a lignina através da formação de fortes interações inter-moleculares, do tipo íon-dipolo, com a água e também interagem fortemente com a lignina, por exemplo, com interações π-π. Também foi sugerido que eles formam estruturas auto-organizadas que envolvem os fragmentos de lignina (Tan et al, 2009).

Atualmente, devido aos problemas ambientais a polpação utilizando hidrótropos vem despertando o interesse dos pesquisadores (Tan et al, 2009; Tatsumi et al, 2006).

Os métodos tradicionais de extração de lignina e produção de polpa celulósica mais utilizados são: processo kraft (que representa 80% da produção industrial), o sulfito, soda, e os processos organossolve. O processo Kraft é o mais utilizado industrialmente devido principalmente ao elevado rendimento que ele propicia. As principais desvantagens associadas ao processo kraft são os problemas de poluição e odor, e além disso, o processo utiliza uma elevada quantidade de água na polpação, o que leva a elevados custos e um impacto ambiental alto.

O xilenosulfonato de sódio (XSS) destaca-se pelo fato de não ser incrustante nem corrosivo, é isento de maus odores, tem baixa volatilidade em comparação a outros solventes utilizados em processos de cozimento organosolve e, além disso, o XSS é biodegradável (Korpinen e Fardim, 2009). Korpinen e Fardim (2009) propuseram o uso do xilenossulfonato de sódio como solvente verde (ecológico) para extração de lignina de diferentes materiais madeiras de coníferas e de folhosas. O rendimento da extração da lignina variou de 20% a 70%, dependendo da madeira utilizada. Eles consideraram que o grau de deslignificação era devido a topoquímica da lignina e à estrutura capilar da madeira. As amostras de ligninas conseguidas não apresentaram resíduos de xilenossulfonato de sódio e somente pequenas quantidades de carboidratos residuais, podendo ser posteriormente convertida em novos produtos químicos.

Traynard e Eymery (1955 apud Brauns e Brauns, 1960, p. 105-113) estudaram a polpação de diferentes madeiras com uma solução de 40% de benzoato de sódio por 8h a 160℃, na qual 65% da lignina foi dissolvida. Para fim de comparação também realizaram a polpação com água e observaram que somente 6,5% da lignina foi

dissolvida e 25% de pentasonas permanecertam em solução. De acordo com Tryanard a deslignificação ocorre em duas etapas: uma hidrólise aquosa, e em seguida, uma dissolução imediata da lignina no solvente hidrotrópico. Observaram que quando a hidrólise aquosa foi realizada em pH ácido (entre 4,15 a 2,2) a medida que o pH diminuiu a quantidade de lignina solúvel aumentou (de 10,3% para 13,1%) e também houve um aumento na quantidade de pentasonas dissolvidas (de 66,7% para 83,7%), indicando que o pH tem papel importante no processo de deslignificação especialmente relacionado a etapa de hidrólise da lignina.

Neste trabalho apresentamos um estudo da polpação do bagaço de cana-de-açúcar por soluções hidrotrópicas de xilenossulfonato de sódio e benzoato de sódio. Incluindo a caracterização da lignina e da polpa celulósica produzida.

1.7- Quimiometria

A perda de tempo na definição do problema analítico, ou seja, no planejamento experimental, de forma adequada ajuda a assegurar que o mesmo estará sendo resolvido da maneira mais eficaz. A definição do problema envolve o questionamento das perguntas corretas, medir as respostas, e a organização dos experimentos, neste sentido as ferramentas quimiométricas de planejamento e tratamento de dados são excelentes ferramentas para realizar os experimentos de forma econômica, rápida e eficaz (Barros Neto, Sacarminio e Bruns, 2001).

Os passos básicos necessários à resolução do problema analítico podem ser descritos usando o método de resolução de problemas científicos, apresentado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** (Beebe e Seasholtz, 1997).

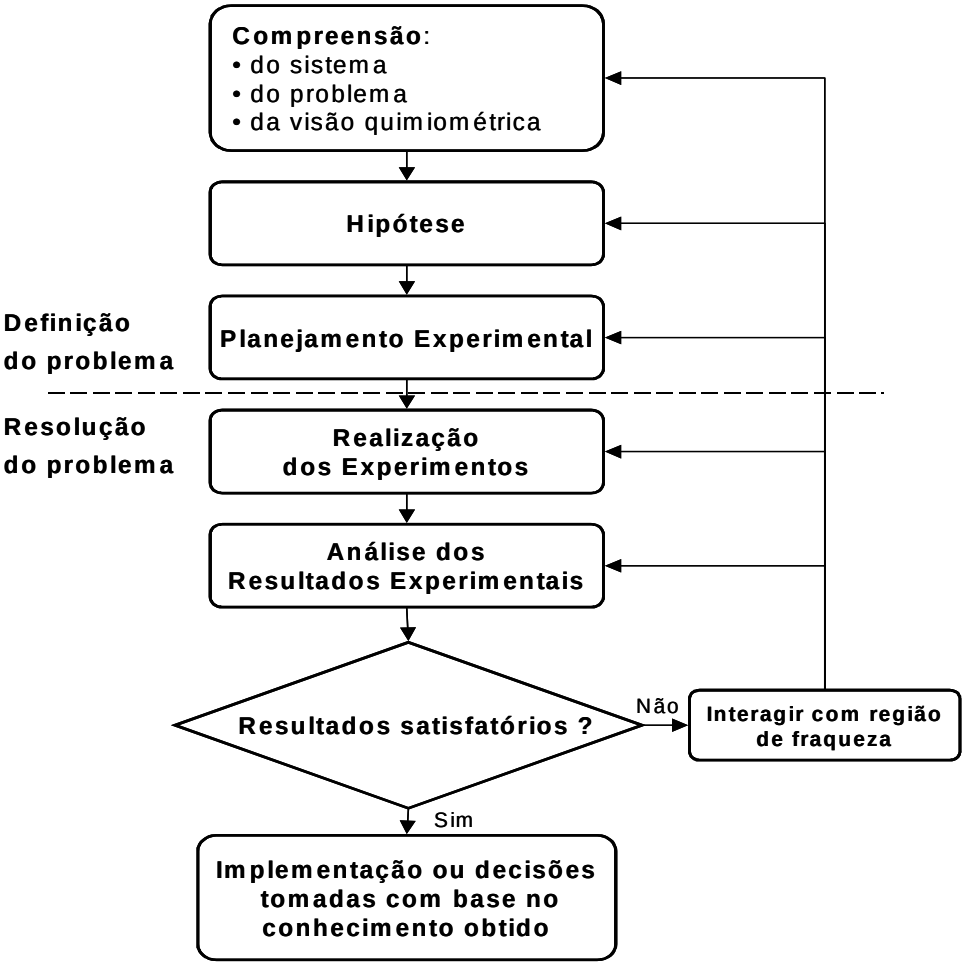

Figura 15. Ilustração do processo de resolução de problemas científicos.

O primeiro passo é a obtenção do conhecimento do contexto do problema, ou seja, o sistema. Somente com a compreensão do sistema me que se dominará todas as condições experimentais que realmente afetam o sistema e conseqüentemente os melhores resultados. Esse entendimento leva à proposição de uma hipótese, ou seja, a definição do problema e proposições de soluções que incluam considerações sobre

como as possíveis ferramentas quimiométricas podem ser usadas na resolução do problema. A etapa de planejamento é o próximo passo e inclui quais dados serão coletados e a forma como isso será feito (Beebe e Seasholtz, 1997).

É comum, seja nas pesquisas acadêmicas ou na indústria, aparecerem problemas em que é preciso estudar uma propriedade de interesse (como o rendimento de uma reação), e na maioria das vezes esta propriedade é afetada por um grande número de fatores experimentais. De acordo com o senso comum, se fixa uma das variáveis (fatores) num certo nível e varia-se a outra até descobrir qual o nível dessa variável em que se produz a melhor resposta da propriedade de interesse. Depois, mantendo essa variável no nível ótimo encontrado, varia-se a outra até se encontrar seu melhor valor, que também produz uma resposta máxima. Contudo, este procedimento apesar de levar a resultados satisfatórios, demanda tempo e os valores máximos de resposta podem não ser facilmente encontrados. Ao contrário do que se poderia esperar, é muito melhor variar todos os fatores ao mesmo tempo, pois as variáveis podem se influenciar mutuamente e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra. Esse comportamento chamado de interação entre os fatores é um fenômeno que ocorre com muita freqüência.

Baseado nesses conceitos, o uso de princípios estatísticos para os planejamentos experimentais, permite extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, realizando-se um número mínimo de experimentos (Barros Neto, Sacarminio e Bruns, 2001).

Os principais passos no desenvolvimento de um planejamento experimental são três: 1) identificação das variáveis; 2) caracterização das variáveis e; 3) determinação do modelo experimental a ser utilizado. (Box, Hunter e Hunter, 1978).

Após a identificação das variáveis potencialmente influentes, a caracterização é realizada por meio de quatro propriedades: a) faixa de medida; b) facilidade de controle; c)facilidade da medida e; d)complexidade. Pela caracterização das variáveis as decisões podem ser tomadas na forma de como se proceder com todas as variáveis identificadas.

Na etapa de determinação de que tipo de modelo experimental pode ser utilizado, deve-se levar em consideração o estágio em que a pesquisa está sendo realizada e disponibilidade dos recursos. Embora se recomende que os modelos clássicos (linear, quadrático) sejam utilizados sempre que possível, eles podem ser adaptados de acordo com o custo requerido pelos experimentos planejados, ou quando algum outro fator impossibilita o uso exato do planejamento (Barros Neto, Sacarminio e Bruns, 2001).

Inicialmente, especialmente quando há pouca informação sobre o sistema, sequer sabem-se quais são as variáveis que influenciam o sistema em estudo. Nessas condições, deve-se realizar uma triagem de variáveis e descartar as não significativas, provocando redução de tempo e dinheiro gastos com elas. Para tanto pode ser utilizada a técnica de planejamento fatorial (fatorial completo 2^n ou fracionário 2^{n-x}), pois são extremamente econômicos e podem ser usados para o estudo de dezenas de fatores de uma só vez.

Quando se requer informações mais detalhadas ainda ou quando as relações a serem modeladas requerem termos quadráticos, faz-se necessária à utilização de

metodologias de superfície de resposta. Por fim, se a necessidade é por previsões mais exatas e possibilidade de extrapolações, planejamentos especiais (geralmente iterativos) podem ser utilizados.

Deste modo, para otimização do processo da polpação do bagaço de cana-de açúcar neste trabalho serão utilizadas amplamente as técnicas quimiométricas, dentre elas o planejamento fatorial completo para triagem das variáveis e metodologia da superfície de resposta para modelagem das respostas.

2- OBJETIVOS

A meta deste trabalho de mestrado foi o estudo exploratório do potencial de extração da lignina da fibra do bagaço de cana-de-açúcar com hidrótropos aromáticos para obtenção de polpas celulósica, monitorados pelos rendimentos obtidos, pelo teor de Lignina Klason e pelo teor de deslignificação.

Os objetivos são:

- Preparação e caracterização da matéria prima.
- Comparar as polpas obtidas nos processos com hidrótropos com as polpas obtidas nos processos soda/antraquinona e organossolve.
- Estudar o efeito de diferentes hidrótropos sobre o rendimento das polpações
- Mapear o processo de deslignificação com estes hidrótropos visando analisar a influência das variáveis temperatura e tempo na polpação do bagaço de cana-de-açúcar
- Verificar a qualidade da celulose obtida no processo de polpação
- Caracterizar as ligninas isoladas nos processos de polpação

3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1- Desmedulamento do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado neste trabalho foi gentilmente cedido pela Usina Ipiranga localizada em São Carlos, São Paulo, na safra de 2007. O bagaço recebido passou por um processo de desmedulamento por peneiramento forçado por jato de água. O bagaço foi adicionado a um recipiente contendo água a 80°C e agitado por cerca de 1 hora, depois foi peneirado, com auxílio de jatos de água fria, em um peneira de 16 mesh. As fibras retidas nesta peneira foram secas e utilizadas nos experimentos. Este procedimento foi realizado a fim de se remover a fração medula (células de parênquima), e obter uma amostra mais homogênea. Este procedimento também serviu para eliminar extrativos solúveis em água, em particular açúcares residuais e compostos inorgânicos.

3.2- Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar

3.2.1- Teor de umidade

O teor de umidade foi determinado em balança OHAUS modelo MB200. Cerca de 1g de bagaço foi colocado na balança que é aquecida a 105^{0}C por cerca

de 180 minutos. A balança mede a porcentagem de perda de massa que é relativa ao teor de umidade do bagaço.

3.2.2- Teor de extrativos solúveis em cicloexano/etanol

O bagaço de cana-de-açúcar (para fins analíticos) e também à parte fibra (matéria prima de trabalho) foram submetidos a uma extração em um extrator soxhlet utilizando uma mistura cicloexano/etanol (1:1, v/v) por um período de 50 horas, conforme norma Tappi T204 cm-97, modificada neste trabalho para o tratamento com bagaço de cana-de-açúcar. Este procedimento foi realizado a fim de se remover os extrativos orgânicos solúveis nesta mistura de solventes. Determinou-se o conteúdo de extrativos com base na diferença em massa do bagaço (ou fibra) seco, antes e depois do processo de extração.

3.2.3- Teor de cinzas

O teor de cinzas do bagaço foi determinado pelo teor de resíduos resultantes da queima completa do bagaço e da fibra conforme norma Tappi T211 om-93 modificada. Cerca de 1g de amostra é adicionado em um cadinho de porcelana de massa conhecida, este cadinho é levado em mufla a um temperatura de 800°C por um período de 2 horas. O cadinho é depois resfriado e pesado com

o resíduo. Determinou-se o conteúdo de cinzas com base na massa do resíduo relativa à massa de bagaço (ou fibra) seco.

3.2.4- Determinação do teor de lignina

3.2.4.1- Teor de lignina Klason insolúvel

A determinação do teor de lignina Klason insolúvel foi realizada seguindo a norma Tappi T222 om-98 modificada. Pesou-se cerca de 1g de amostra seca e transferiu-se para um almofariz com 15,0mL de ácido sulfúrico 72% (d=1,6389g/mL), agitando por 2 horas. Após esse tempo, transferiu-se a mistura para um balão de 1,0L, adicionou-se 560mL de água destilada e aqueceu-se sob refluxo por 4 horas. Em seguida, filtrou-se a lignina insolúvel em um funil de vidro sinterizado M, previamente tarado. Coletou-se o filtrado para análise posterior de lignina Klason solúvel. Secou-se o funil com a lignina insolúvel em estufa a 70°C, a pressão reduzida por 24 horas. Resfriou-se em dessecador até obtenção de massa constante e pesou-se. A porcentagem de lignina Klason insolúvel foi determinada pela equação 2.

$$\%LigninaKlason = \frac{m_1 \times 100}{m_2} \qquad \textbf{(equação 2)}$$

Onde:

%lignina= teor percentual de lignina Klason insolúvel.

m_1 = massa (g) de lignina Klason insolúvel seca.

m_2 = massa (g) de amostra inicial seca.

3.2.4.2- Teor de lignina Klason solúvel

A quantidade de lignina solubilizada em meio ácido foi analisada através da espectroscopia na região do ultravioleta da seguinte maneira: as soluções para as análises foram preparadas a partir do filtrado da etapa anterior e diluindo-o com água até concentração final de ácido sulfúrico de 0,05 mol/L. Preparou-se uma solução de referência, a partir do ácido sulfúrico 72%, de concentração 0,05 mol/L. Foram feitas medidas de absorbância do filtrado nos comprimentos de onda de 280nm e 215nm. A concentração (g/L) de lignina Klason solúvel foi calculada pela seguinte equação.

$$C(g/L) = \frac{(4{,}53 \times A_{215}) - A_{280}}{300} \qquad \textbf{(equação 3)}$$

Onde:

C(g/L)= concentração de lignina Klason solúvel em meio ácido.

A_{215}= valor da absorbância a 215nm.

A_{280}= valor da absorbância a 280nm.

3.3- Polpações

3.3.1- Polpação organossolve

Os experimentos visando à extração da lignina por meio do processo organossolve foram realizados em um reator PARR de 1 litro de capacidade, onde foram colocados aproximadamente 50g (massa seca) de fibra de bagaço de cana-de-açúcar e 650 mL da mistura solvente etanol/água (1:1/v:v), sendo a proporção massa de fibra/solvente de 1:13. O reator é fechado e conectado a um termopar. Instalado o reator, inicia-se o processo de aquecimento da resistência que envolve o reator. Segue-se um período de aproximadamente 1 hora e 40 minutos até que seja atingida a temperatura de 190^0C e após o tempo de 180 minutos o reator é resfriado, despressurizando e aberto. A pressão no interior do reator chega a 300 psi apenas com aquecimento. Com o auxilio de um desfibrador, a polpa é submetida a um processo de desfibração sob agitação de 2.000 rpm, por aproximadamente 3 minutos.

A polpa é então transferida para um funil de büchner, contendo um papel de filtro previamente tarado, e lavada com etanol sob pressão reduzida. Em seguida a amostra é lavada com 500mL de água, pesada e reservada para posteriores análises. Os valores das massas inicial e final são empregados para o cálculo do rendimento percentual. A solução de lavagem foi concentrada sob pressão reduzida até secura, triturada e guardada para posteriores análises.

Os resultados das polpações foram discutidos a partir dos valores de rendimento, do teor de lignina residual, da extensão de deslignificação.

As polpas obtidas foram submetidas à análise do teor de lignina Klason e à composição de polissacarídeos. A extensão de deslignificação foi determinada pelo emprego da equação 4:

$$Deslignificação(\%) = \frac{LK_f - (LK_p \cdot R/100)}{LK_p} \cdot 100 \qquad \textbf{(equação 4)}$$

Onde:

LK_f=Lignina Klason da fibra (%)

LK_p=Lignina Klason da polpa (%)

R= Rendimento do Processo de polpação (%)

3.3.2- Polpação soda-antraquinona

O processo soda foi realizado utilizando solução concentrada de hidróxido de sódio (16 % de álcali ativo como NaOH) em água com antraquinona (0,015%) com catalisador, com proporção sólido liquido de (1:13 m/m), a temperatura de 160°C por 1 hora. Realizados em um reator PARR de 1 litro de capacidade, onde foram colocados aproximadamente 50g (massa seca) de fibra de bagaço de cana-de-açúcar para 650 mL se solução. Leva-se aproximadamente 76 minutos até que seja atingida a temperatura de 160°C, a pressão chega a 70 psi e após o tempo de reação o reator é resfriado, despressurizando e aberto. Após a reação, a polpa foi submetida à desfibração em desfibrador, com agitação de 2.000 rpm, por aproximadamente 3 minutos.

Transferiu-se então a polpa um funil de büchner, contendo um papel de filtro previamente tarado, e utilizando-se de uma solução de NaOH 1% é efetuada

a lavagem da polpa, sob pressão reduzida. Em seguida a amostra é lavada com água destilada para remover resíduos de NaOH, até pH 7. A polpa é pesada e reservada para posteriores análises. Os valores das massas inicial e final são empregados para o cálculo do rendimento percentual.

A lignina contida na solução de lavagem é recuperada para avaliação das modificações proporcionais em sua estrutura durante o processo de polpação. A solução de lavagem é aquecida em torno de 60^0C e então é acidificada com H_2SO_4 até precipitação da lignina, que é então filtrada, seca para posteriores análises.

3.3.3- Polpação Hidrotrópica

Os processos de polpação empregando-se soluções hidrotrópicas foram realizados utilizando-se duas soluções de sais de hidrótopos, benzoato de sódio e xilenossulfonato de sódio. Foi ainda realizada uma polpação empregando-se apenas água, para servir como referência para o efeito dos hidrótropos. A escolha do xilenossulfonato de sódio, bem como os valores de concentração empregados, foram estabelecidas a partir dos resultados descritos na literatura, obtidos em um estudo semelhando realizado com madeira (Korpinen e Fardim, 2009). A escolha do benzoato de sódio foi devido ao fato de ser um reagente hidrotrópico que possuí uma função carboxílato, em oposição ao sulfonato (xilenossulfonato).

Adicionalmente, o custo do benzoato é bastante inferior ao do xilenossulfonato. Utilizou-se intervalo de concentração (MHC), estabelecida por Prieto (2007).

As reações foram realizadas em reatores de aço com capacidade para 150 mL, sendo a massa utilizada de 10g (massa seca) para 130 mL da solução hidrotrópica, relação 1:13. Os reatores foram colocados em banho de glicerina pré-aquecidos na temperatura de trabalho e o tempo inicial de extração registrado a partir deste momento. Ao final das reações, os reatores são retirados e imediatamente transferidos para recipiente contendo gelo, minimizando assim o tempo necessário para o resfriamento. A suspensão de fibras foi filtrada em funil de büchner, contendo um papel de filtro previamente tarado e lavada com 100 mL de solução aquosa do hidrótropo empregado, sob pressão reduzida. Em seguida a amostra foi lavada água destilada para remover resíduos do sal. A polpa obtida foi pesada e reservada para posteriores análises. Os rendimentos das polpações foram determinados a partir massas iniciais (fibras) e finais (polpas). A solução de lavagem foi diluída para precipitação da lignina extraída, que após filtração e secagem foi guardada para posteriores análises.

Foram selecionadas duas variáveis para avaliar a polpação do bagaço de cana-de-açúcar pelo uso de soluções hidrotrópicas: temperatura e tempo de reação. Os valores base foram determinados a partir de experimentos exploratórios. Assim, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central, do qual se fizeram duplicatas paro o cálculo do erro experimental e da variância. Deste modo, o primeiro estágio realizado neste trabalho consistiu na utilização de um planejamento fatorial, objetivando a identificação das variáveis

que são realmente significativas na polpação do bagaço por soluções hidrotrópicas.

Assim, os dois níveis denominados alto (+) e baixo (-), e o ponto central (0) foram definidos para cada variável, como apresentado na tabela 2. A tabela 3 apresenta os planejamentos fatorial 2^2 utilizado neste trabalho.

Tabela 2. Variáveis avaliadas na polpação do bagaço de cana-de açúcar.

Variáveis	Nível baixo (-)	Ponto central (0)	Nível alto(+)
Temperatura (T)	150ºC	170℃	190ºC
Tempo (t)	3 h	6,5 h	10 h

Tabela 3. Matriz do planejamento fatorial 2^2 utilizado.

Variáveis	Número do Experimento				
	1	2	3	4	5
T (ºC)	150	190	150	190	170
t (h)	3	3	10	10	6,5

3.4- Análises das ligninas obtidas nas polpações

As ligninas recuperadas dos licores provenientes das polpações realizadas (organossolve, soda-antraquinona e soluções hidrotrópicas) foram caracterizadas por análises de determinação de massa molar e espectroscopia no infravermelho.

3.4.1- Análise de lignina por Cromatografia de Permeação em Gel – GPC (Distribuição da Massa Molar)

As distribuições de massa molar das ligninas obtidas nos diferentes processos de deslignificação foram realizadas no laboratório do grupo de Físico-Química Orgânica do Instituto de Química de São Carlos em um Cromatógrafo Shimadzu interligado a um analisador de dados tipo Chromatopac (modelo C-R7AE), e foram determinadas nas seguintes condições:

- Colunas: Pré-coluna PLGel + PLGel 500+10^3+10^4Å;
- Temperatura: 35^0C; Pressão: 72kgf/cm^2;
- Eluente: THF; Fluxo: 1,0 mL/min;
- Concentração da amostra: 4,0 mg/mL;
- Volume de injeção: 3,2 mg/2mL;
- Detector: IR e UV/254nm;
- Padrões: Poliestireno com massas molares de 770000, 435500, 330000, 66000, 30300, 22000, 11600, 7000, 5050, 3250, 1700, 1060, 580, 210, 106mg/2mL THF.

3.4.2- Espectroscopia no Infravermelho das ligninas

As análises das ligninas foram realizadas por transmissão em um equipamento FT-IR Bomem, Modelo MB102, empregando-se o método de pastilhas de KBr.

As misturas de KBr:lignina (~100mg:1mg) foram maceradas e secas em estufa à vácuo por um período de 2 horas. As pastilhas foram preparadas por prensagem e os espectros foram registrados a partir de 16 varreduras com resolução de 4 cm^{-1}.

3.5- Análise das polpas obtidas

As polpas obtidas em todas as polpações realizadas foram caracterizadas por análises por HPLC para verificação do teor de sacarídeos nas polpas.

3.5.1- Composição de polissacarídeos nas polpas

O teor de polissacarídeos das polpas foi determinado por análise cromatográfica líquida de alto desempenho (HPLC) do filtrado obtido na determinação do teor de lignina Klason solúvel. Foram empregados como compostos padrões, os seguintes compostos: celobiose, glicose, xilose, arabinose, ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural. A solução contendo os hidrolisados é previamente filtrada em membrana SEP PAK C_{18} (Waters), para a separação da lignina solúvel e demais produtos de degradação. As demais condições de análise foram:

POLIOSES:

Cromatógrafo – SHIMADZU, modelo CR 7A.

Detector – Índice de Refração SHIMADZU R10-6A.

Coluna – Aminex HPX 87 H (300 x 7,8mm BIO-RAD).

Eluente – H_2SO_4 0,005 mol.L^{-1}.

Fluxo – 0,6 mL.min^{-1}.

HIDROXIMETILFURFURAL E FURFURAL:

Cromatógrafo – SHIMADZU, modelo CR 7A.

Detector – UV (245nm) da SHIMADZU, modelo SPD-10A.

Coluna – RP 18 (C_{18}) da HEWLWTTPACKARD.

Eluente – solução de acetonitrila/água 1:8 (v:v), contendo ácido acético 1% (v:v).

Fluxo – 0,8mL.min^{-1}.

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização da fibra de bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar industrial, geralmente vem acompanhado de impurezas como terra, fuligem, e com certa quantidade de açúcar residual. É composto por uma mistura de fibras e medula. Para remover essas impurezas e alguns extrativos solúveis em água, o bagaço passou por um processo de extração em água quente, seguido por desmedulamento úmido a frio. Este procedimento foi realizado a fim de se separar a fração medula (células de parênquima) da fração fibra, material de estudo deste trabalho. Os resultados estão mostrados na tabela 4 abaixo.

Tabela 4. Fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar.

Fibra	72 %
Medula	20 %
Solúveis	8 %

Os dados da composição química da fibra de bagaço estão apresentados a seguir, na tabela 5.

Tabela 5. Composição do bagaço de cana-de-açúcar integral e fração fibra.

Componentes	(%) obtidas bagaço integral	(%) obtidas fração fibra	(%) (ICIDCA 1990)
Holocelulose	79,9	76,7	66,0 – 74,0
Extrativos em cicloexano/etanol	2,9	1,8	5,8 – 14,8
Lignina Klason total (insolúvel e solúvel)	20,7	22,7	18,0 – 23,0
Cinzas	0,93	0,34	2,0 – 3,0

Os valores encontrados experimentalmente de holocelulose e lignina Klason encontram-se próximos dos valores reportados na literatura, (ICIDCA, 1990), já os valores de cinzas e extrativos estão bem abaixo dos valores reportados da literatura, visto os valores são dependentes, especialmente os valores de cinza, da espécie, da localização geográfica da plantação ou mesmo do tempo de cultivo, o método de corte, se a cana foi queimada ou não, a maneira que foi triturada, o método de lavagem, etc.

4.2- Rendimento das polpações soda-antraquinona e organossolve

Visando o estudo do processo de polpação com soluções hidrotrópicas foram realizadas polpações convencionais, soda-antraquinona e organossolve (etanol/água), para comparação dos resultados. Os resultados destas polpações são expressos na tabela 6.

Tabela 6. Comparação dos dados relativos a rendimento, lignina Klason residual, deslignificação, temperatura e tempo com os relatados por outros autores.

Polpação	Neste trabalho		Caraschi (1996)		Esteban (1995)	Alaejos (2006)	Khristova (2006)
	OS	S/A	OS	S/A	OS	S/A	S/A
Rendimento (%)	52,3	58,5	53,8	51,0	57.6	44,2	57,9
L. Klason (%)	3,33	1,96	5,9	1,0	5.1	-	-
Deslignificação (%)	92,32	94,95	-	-	81,3	-	-
Temperatura (^oC)	190	160	190	160	190	165	155
Tempo (h)	2	1	1	1	2	1	1

Onde: OS = organossolve (etanol/água), S/A = soda/antraquinona

O que se deseja em um processo de polpação é uma polpa rica em celulose, ou idealmente só celulose. Como o teor de celulose no bagaço é aproximadamente de 50%, o rendimento desejável seria de 50%, com teores muito baixos de lignina residuais e de polioses. Analisando os resultados obtidos nos processos de polpações utilizando etanol/água (1:1) e soda-antraquinona neste trabalho, observa-se que estes valores de rendimento e lignina residual estão bem próximos aos desejáveis, e estão próximos aos valores encontrados na literatura.

4.3 - Lignina Klason solúvel

A análise UV foi empregada neste trabalho para a análise da lignina solúvel, com o objetivo de sua determinação quantitativa para a determinação do teor de lignina total. Os valores de absorção em 215 e 280 nm e os respectivos teores de lignina solúvel são apresentados na Tabela 13. A concentração (g/L) de lignina Klason solúvel foi calculada pela seguinte equação.

$$C(g/L) = \frac{(4{,}53 \times A_{215}) - A_{280}}{300} \qquad \textbf{(equação 2)}$$

Onde:

C(g/L)= concentração de lignina Klason solúvel em meio ácido.

A_{215}= valor da absorbância a 215nm.

A_{280}= valor da absorbância a 280nm.

Tabela 7. Valores de absorção das ligninas das amostras de polpas da polpação com benzoato de sódio, xilenossulfonato de sódio e água em diferentes temperaturas e tempos e as polpas soda/antraquinona e organossolve.

Amostra	% de lignina solúvel	Amostra	% de lignina solúvel
BS 1 (150° C, 3 h)	0,182	XSS 1 (150° C, 3 h)	0,671
BS 2 (150° C, 10 h)	0,06	XSS 2 (150° C, 10 h)	
BS 3 (170° C, 6,5 h)	0,373	XSS 3 (170° C, 6,5 h)	0,245
BS 4 (190° C, 3 h)	0,937	XSS 4 (190° C, 3 h)	0,658
BS 5 (190° C, 10 h)	0,354	XSS 5 (190° C, 10 h)	0,385
Amostra	**% de lignina solúvel**	**Amostra**	**% de lignina solúvel**
B 1 (150° C, 3 h)	0,506		
B 2 (150° C, 10 h)	0,144	S/A	0,55
B 3 (170° C, 6,5 h)	0,0029		
B 4 (190° C, 3 h)	0,636	OS	0,65
B 5 (190° C, 10 h)	0,484		

Os teores de lignina solúvel obtido das polpas extraídas nos três processos, benzoato de sódio, xilenossulfonato de sódio e água, diminuem com o aumento do tempo. A tendência observada na diminuição dos teores de lignina solúvel com o aumento do tempo pode ser justificada, pois em tempos maiores as reações de condensação da lignina ocorrem em maior extensão. Quando se olha à tabela mantendo a tempo constante e aumentando a temperatura os teores de lignina solúvel aumentam muito, o que pode ser influência da presença de produtos de degradação dos polissacarídeos, como furfural e hidroximetilfurfural, que também possuem o máximo de absorção nesse comprimento de onda.

4.4- Planejamento fatorial 2^2 da polpação da fibra de cana-de-açúcar com hidrótropos

Este grupo de experimentos foi dedicado ao estudo do efeito da temperatura e do tempo de reação e foi realizado seguindo um planejamento fatorial 2^2 como indicado nas tabelas 2 e 3 apresentadas no item 3.3.3.

4.4.1- Polpação com solução de benzoato de sódio

Realizou-se a polpação do bagaço de cana-de-açúcar com dois hidrótropos aromáticos. Nos experimentos planejados para este estudo foi realizada a polpação do bagaço de cana-de-açúcar utilizando uma solução de benzoato de sódio 1 $mol.L^{-1}$, com o tempo de reação iniciando quando o reator é colocado no banho de glicerina e finalizando quando o reator é transferido para o banho de gelo. Para tanto foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 cujas respostas avaliadas foram rendimento da polpação, teor de lignina Klason e porcentagem de deslignificação da polpa, apresentados na tabela 7, com o intuito inicial de realizar um estudo exploratório deste processo de polpação para posteriores aperfeiçoamentos. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 7 e nas figuras 17, 19 e 21 (superfície de resposta).

À mesma temperatura o aumento do tempo produz uma diminuição no rendimento e no teor de lignina residual, e um aumento na extensão de deslignificação. Este efeito foi mais pronunciado para a deslignificação que

acumula o resultado tanto do rendimento quanto do teor de Lignina Klason. O efeito da temperatura mostrou uma tendência mais intensa. Para o mesmo tempo, um aumento na temperatura produz polpas com rendimentos bem menores e menores teores de lignina residual e, como conseqüência, com maiores extensões de deslignificação. O comportamento observado nas reações realizadas a 190ºC e 10 h, experimento 4, leva à uma grande queda do rendimento, com uma pequena redução no teor de lignina residual e uma intensiva degradação da matriz celulósica causada pela alta temperatura empregada no processo e do longo tempo. Essa tendência pode ser comprovada pela análise do gráfico de Pareto, figura 17, 19 e 21, para as respostas analisadas, apresentada abaixo.

Tabela 8. Resultado de planejamento 2^2, com as repostas, rendimento Lignina Klason e deslignificação. Na polpação com benzoato de sódio.

Exp.	T	t	Rendimento (%)	L. Klason (%)	Deslignificação (%)
1	-	-	75,36	16,91	44,02
2	+	-	46,12	10,33	79,02
3	-	+	65,41	15,01	56,72
4	+	+	38,68	9,65	83,55
5	0	0	55,74	11,36	72,06

A figura 16 mostra o gráfico de Pareto para a análise da significância de cada variável na resposta rendimento da polpação utilizando benzoato de sódio. O gráfico de Pareto mostra cada um dos efeitos calculados em ordem decrescente de magnitude. O comprimento de cada barra é proporcional ao efeito padronizado, onde o efeito padronizado é calculado dividindo o efeito pelo desvio padrão. Isto é

equivalente ao cálculo de um Teste t para cada efeito. A linha vertical pode ser usada para julgar quais efeitos são estatisticamente significativos. Qualquer barra que se estenda além da linha corresponde a um efeito significativo ao nível de confiança de 95%.

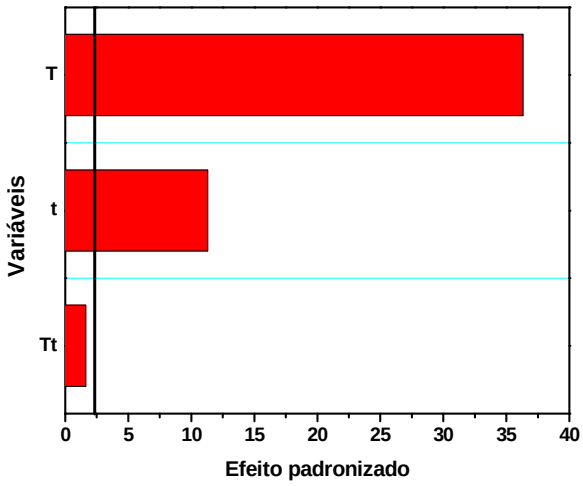

Figura 16. Gráfico de Pareto para análise da resposta rendimento de polpação utilizando benzoato de sódio. Onde T é a temperatura, t é o tempo, e Tt é a interação entre as duas variáveis.

Pode-se observar que os contrastes calculados relativos às variáveis temperatura e tempo possuem influência significativa sobre a resposta rendimento. Já a interação entre as duas variáveis não apresentou influência significativa na resposta. A mudança de temperatura mostrou ser a variável que mais influencia no rendimento de polpação do bagaço de cana-de-açúcar quando se utiliza solução de benzoato de sódio. A análise de variância demonstrou que há uma relação estatisticamente significativa entre a resposta e as variáveis ao nível de confiança de 95%, dado que o valor -P obtido foi de 0,0000 e 0,0001 (< 0,05), como mostrado na tabela 8. O valor de R^2 obtido indica que o modelo explica

99,66% da variabilidade da resposta rendimento. Todos os contrastes calculados para essa resposta apresentaram sinais negativos, indicando que uma diminuição dos valores nos níveis das variáveis provoca um aumento no rendimento de polpação, ou seja, o maior rendimento é obtido com a menor temperatura e o menor tempo, é conseqüência da própria cinética do processo. Assim, um maior rendimento pode ser obtido quando são utilizadas temperaturas mais baixas em tempos mais curtos de polpação como pode ser observado na figura 17.

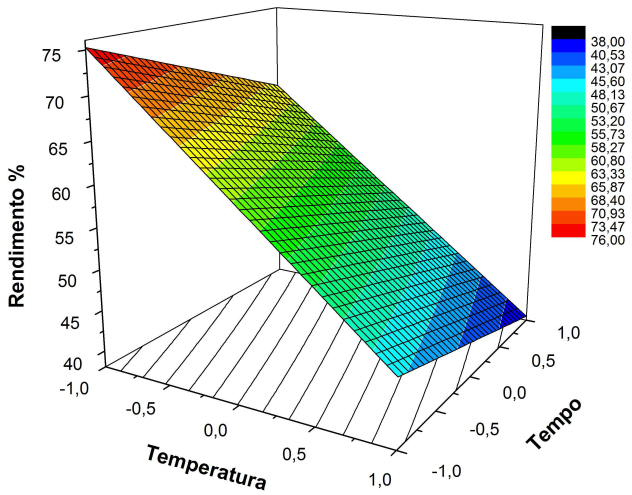

Figura 17. Superfície de Resposta para o efeito da temperatura e do tempo sobre o rendimento da polpação de bagaço de cana-de-açúcar utilizando solucão de benzoato de sódio.

A figura 18 mostra o gráfico de Pareto para a análise da significância de cada variável na resposta Lignina Klason da polpação utilizando solução de benzoato de sódio.

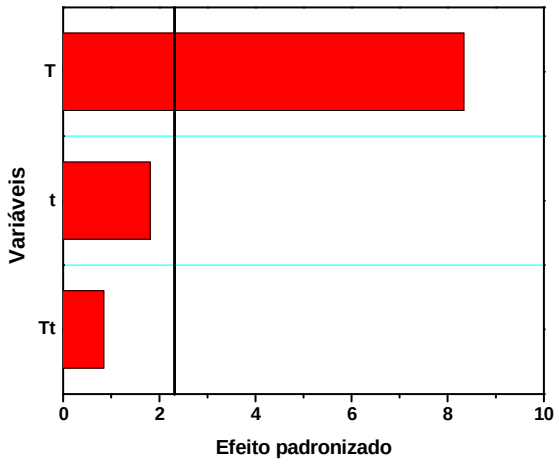

Figura 18. Gráfico de Pareto para análise da resposta Lignina Klason da polpação utilizando solução de benzoato de sódio. Onde T é a temperatura, t é o tempo, e Tt é a interação entre as duas variáveis.

Pode-se observar que somente o contraste relativo à variável temperatura possui influência significativa no teor de Lignina Klason da polpa obtida com solução de benzoato de sódio. Já o contraste relativo a variável tempo e a interação entre as duas variáveis não apresentaram influência significativa na resposta. Os valores calculados para todos os contrastes apresentaram sinais negativos, revelando uma diminuição do teor de Lignina Klason com a mudança dos níveis das variáveis de síntese (do nível mais baixo ao nível mais alto). Assim para se obter uma polpa com menor teor de lignina deve-se aumentar a temperatura de polpação (figura 19). A análise de variância (tabela 8) mostrou que há uma relação estatisticamente significativa entre esta resposta e a variável temperatura ao nível de confiança de 95%, onde valor de R^2 obtido indica que o modelo explica 93,63% da variabilidade.

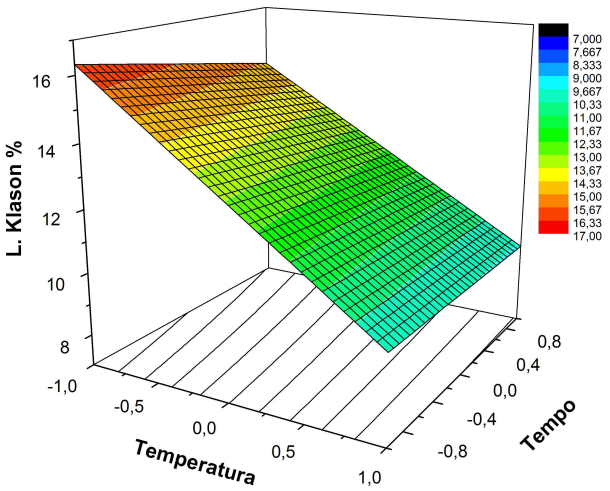

Figura 19. Superfície de Resposta para o efeito da temperatura e do tempo sobre o teor de lignina Klason para polpação de bagaço de cana-de-açúcar utilizando solução de benzoato de sódio.

A figura 20 mostra o gráfico de Pareto para a análise da significância estatística de cada variável na resposta porcentagem de deslignificação da polpação utilizando solução de benzoato de sódio.

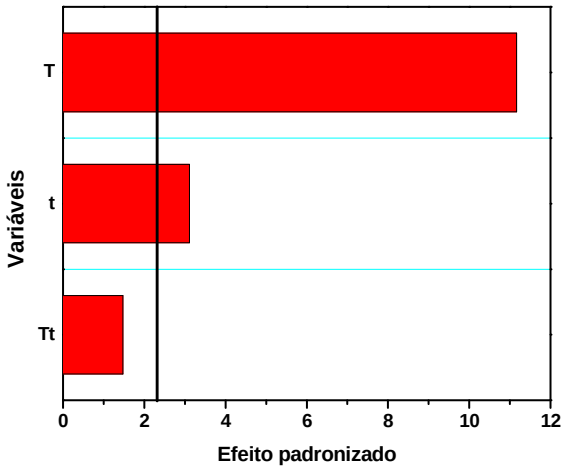

Figura 20. Gráfico de Pareto para análise da resposta deslignificação de polpação utilizando solução de benzoato de sódio. Onde T é a temperatura, t é o tempo, e Tt é a interação entre as duas variáveis.

Pode-se observar que os contrastes calculados relativos às variáveis temperatura e tempo possuem influência significativa sobre esta da resposta. Contudo, a temperatura apresenta-se como a variável que mais influencia na resposta. Novamente, a análise de variância revelou que há uma relação estatisticamente significativa entre a resposta e as variáveis ao nível de confiança de 95% (tabela 8), o valor de R^2 obtido indica que o modelo explica 96,47% da variabilidade da resposta deslignificação. Todos os contrastes calculados para essa resposta apresentaram sinais positivos, indicando que um aumento dos valores nos níveis das variáveis provoca um aumento na percentagem de deslignificação da polpa. Logo, para se obter uma melhor deslignificação da polpa deve-se operar nos valores mais elevados dos parâmetros estudados (temperatura e o tempo de polpação) (figura 21).

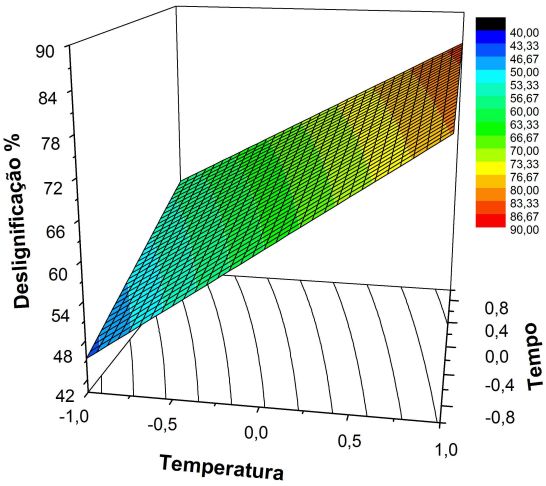

Figura 21. Superfície de Resposta para o efeito da temperatura e do tempo sobre a deslignificação para polpação de bagaço de cana-de-açúcar utilizando solução de benzoato de sódio.

Através da análise estatística para cada resposta obtida dos experimentos descritos no planejamento fatorial foi possível obtenção de uma equação empírica, que dá a informação da relação entre as variáveis independentes e as respostas: rendimento, teor de lignina residual e da extensão de deslignificação. Está equação empírica é criada para descrever o sistema e a sua resposta. As equações abaixo são as equações para polpação com benzoato de sódio.

$$\mathbf{R} = 56{,}26 - 14{,}00\mathbf{T} - 4{,}35\mathbf{t} + 0{,}63\mathbf{Tt}$$

$$\mathbf{L.R} = 12{,}65 - 2{,}99\mathbf{T} - 0{,}65\mathbf{t} + 0{,}30\mathbf{Tt}$$

$$\mathbf{D} = 67{,}07 + 15{,}46\mathbf{T} + 4{,}31\mathbf{t} - 2{,}04\mathbf{Tt}$$

Onde: **R** = Rendimento**,** **L.R** = Lignina residual**,** **D** = Deslignificação, **T** = Temperatura e **t** = tempo.

Examinando individualmente o efeito de cada variável nas equações, pode-se observar:

1. Para o efeito da temperatura em cada resposta houve comportamentos distintos. Por meio da análise da equação para a resposta rendimento de polpação, pode ser observado que a temperatura tem sinal negativo na equação, indicando que com aumento da temperatura há uma diminuição no rendimento, isso se deve ao fato de que as condições drásticas de temperatura degradam a matriz celulósica e conseqüentemente diminuem o rendimento. Observando a equação para a resposta lignina residual, também se pode observar que a variável temperatura apresenta sinal negativo, indicando que o aumento da temperatura diminui o teor de lignina

residual, o que é vantajoso para o processo de polpação. O que está de acordo com o observado na equação para a resposta deslignificação, que apresenta sinal positivo, mostrando que elevando a temperatura há o aumento da deslignificação da reação. Isso se deve ao fato de que, tal como acontece com os tradicionais métodos de polpação, o passo inicial na polpação hidrotrópica envolve fragmentação da lignina, por meio de uma hidrólise aquosa. Posteriormente há a solubilização dos fragmentos da lignina no solvente hidrotrópico. Sendo assim a etapa determinante na porcentagem de deslignificação é a hidrólise da lignina, em que a água atua como agente nucleofílico e com o aumento da temperatura há o aumento da permeabilidade da água nas fibras do bagaço, permitindo uma maior extensão da deslignificação e conseqüentemente um menor teor de lignina residual (Traynard e Eymery, 1955 apud Brauns e Brauns, 1960, p. 105-113; Tan et al, 2009).

2. Analisando a equação para as respostas para a variável tempo pode-se observar a influência deste parâmetro sobre o sistema. Para a resposta rendimento de polpação esta variável apresenta sinal negativo, logo com aumento no tempo de polpação há a diminuição no rendimento, isto se deve ao fato de que assim como para a temperatura, longos períodos de polpação acarretam na degradação da matriz celulósica. Também para a lignina residual a variável tempo apresenta sinal negativo, indicando que com o aumento no tempo de polpação há uma diminuição na lignina residual. Contudo, quando observamos o gráfico de Pareto (Figura 18) esta variável está abaixo da linha de significância, o que indica que o tempo de

polpação possui pouca influência no teor de lignina residual nos tempos estudados. Já para a resposta deslignificação o tempo possui sinal positivo na equação, indicando que quanto maior o tempo de polpação maior a deslignificação do bagaço. Com o aumento do tempo de polpação há uma maior exposição das fibras ao meio reacional, possibilitando uma maior extração da lignina.

3. A interação das duas variáveis tem um efeito positivo para as respostas rendimento e lignina residual e um efeito negativo para a deslignificação, contudo por meio das análises dos gráficos de Pareto pode-se verificar que para a polpação com benzoato de sódio as interações não apresentaram significados estatísticos. Assim, não influenciam significativamente nas respostas.

Após a interpretação isolados dos efeitos das variáveis nas equações das respostas, pode-se observar que a melhor condição de polpação do bagaço utilizando o benzoato de sódio foi a condição intermediária de tempo e temperatura, ou seja, a polpação realizada à 170℃ e 6,5 horas.

A figura 22 mostra o ajuste do modelo proposto para o rendimento de polpação, o teor de lignina residual e a deslignificação para a polpação utilizando benzoato de sódio. Por meio da correlação (R^2) verificou-se que para todas as respostas a equação teve um bom ajuste e os coeficientes gerados pela regressão são confiáveis, produzindo uma boa correlação entre os valores observados e os valores calculados.

Tabela 9. Análise de variância para cada resposta da polpação do bagaço de cana-de-açúcar utilizando solução de benzoato de sódio.

Resposta	Efeito	Valor-P	R^2
Rendimento	T: -27,987 t: -8,792 Tt: 1,25	0,0000 0,0001 0,1635	0,9966
L. Klason	T: -5,975 t: -1,295 Tt: 0,605	0,0004 0,1303 0,4367	0,9363
Deslignificação	T: 30,912 t: 8,617 Tt: 4,077	0,0001 0,0265 0,2001	0,9647

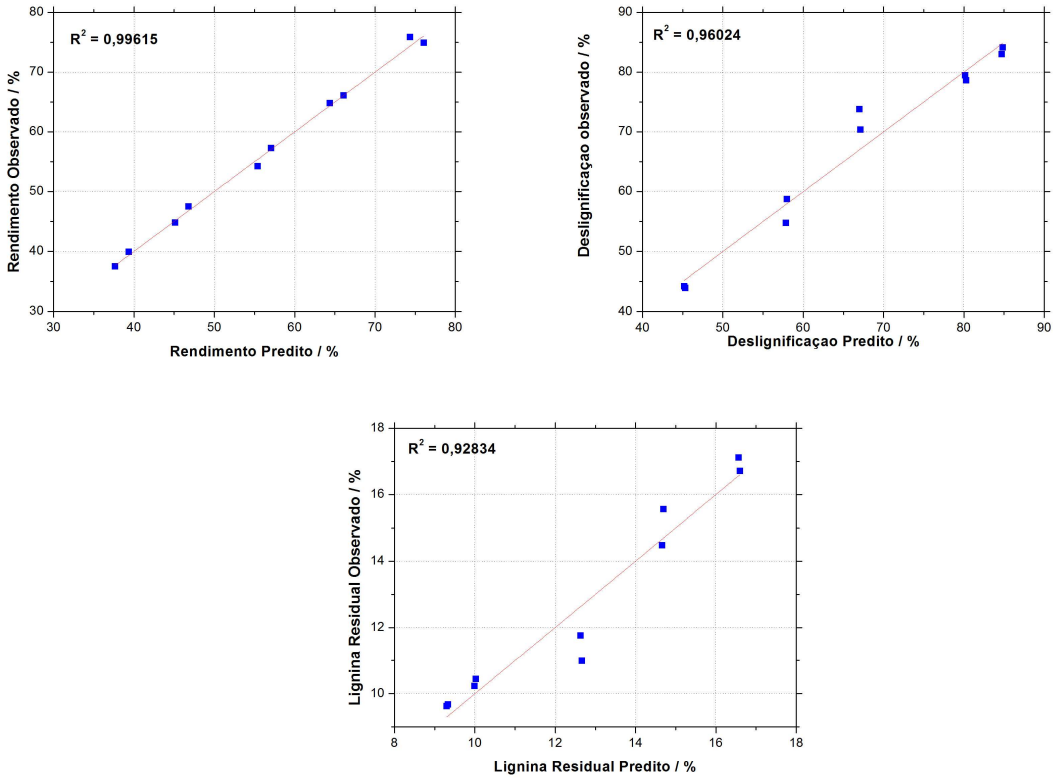

Figura 22. Valores observados versus predito pelo modelo desenvolvido para a polpação com benzoato de sódio.

4.4.2- Polpação com solução de xilenossulfonato de sódio

Nos experimentos planejados para este estudo foi empregada uma solução de xilenossulfonato de sódio 30 %, o tempo de reação foi computado a partir da colocação do reator no banho de glicerina e finalizando quando o reator foi transferido para o banho de gelo. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 9 e nas figuras 24, 26 e 28 (superfícies de resposta), também foi utilizado o planejamento fatorial 2^2 cujas respostas avaliadas foram rendimento da polpação, teor de lignina Klason das polpas obtidas e porcentagem de deslignificação e que são, apresentados na tabela 9. Este primeiro estudo exploratório teve o objetivo de permitir o conhecimento deste processo de polpação e será aplicado em estudos posteriores.

Tabela 10. Matriz de planejamento 22, com as repostas, rendimento Lignina Klason e deslignificação. Na polpação com solução de xilenossulfonato de sódio.

Exp.	T	t	Rendimento (%)	L. Klason (%)	Deslignificação (%)
1	-	-	58,02	10,06	64,44
2	+	-	44,61	11,66	77,08
3	-	+	51,05	9,9	77,73
4	+	+	45,68	31,73	36,12
5	0	0	48,50	10,64	77,2

Podemos observar na tabela 9 e também nas figuras 25, 27 e 29 (superfícies de resposta) que a alteração (aumento) na temperatura, para o menor tempo de reação, afeta em grande extensão os valores de rendimento, mas com

ligeiro aumento no conteúdo de lignina Klason residual. Para o maior tempo de reação, o aumento da temperatura leva a um elevado valor de lignina residual. Para a menor temperatura, o aumento do tempo de reação promove apenas uma pequena queda nos valores de rendimento e teor de lignina residual, indicando a ocorrência de degradação da fração de polissacarídeos. No experimento 4 onde utilizou-se a temperatura de 190 ^{0}C e 10 horas de reação notou-se um grande aumento da lignina residual que poderia ser explicado pela promoção de condensação entre fragmentos de lignina e entre estes mesmos fragmentos e a matriz de polissacarídeos. Estas ligações são difíceis de serem rompidas e promovem um aumento do conteúdo de lignina residual na polpa. E maiores tempos de reação podem permitir uma maior redeposição de lignina sobre a polpa. Essas ligninas são mais difíceis de serem removidas.

A Figura 23 apresenta o gráfico de Pareto para a análise da significância estatística de cada variável para a resposta rendimento de polpação.

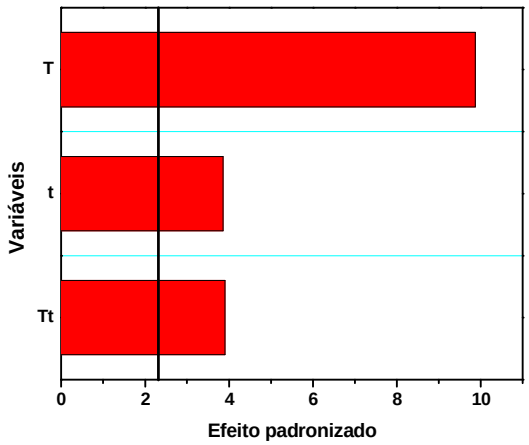

Figura 23. Gráfico de Pareto para análise da resposta rendimento de polpação utilizando solução de xilenossulfonato de sódio. Onde T é a temperatura, t é o tempo, e Tt é a interação entre as duas variáveis.

Pode-se observar que os contrastes calculados relativos às variáveis temperatura e tempo possuem influência significativa sobre esta resposta, e, além disso, a interação entre as variáveis também possui influência significativa. Ao contrário do observado para a polpação com solução de benzoato de sódio, na qual a interação entre as variáveis temperatura e tempo não era significativa. Para a polpação com solução de xilenossulfonato de sódio a interação temperatura-tempo possui importância semelhante à da variável tempo, isto indica que modificar as duas variáveis (tempo e temperatura) ao mesmo tempo leva a uma melhor resposta. Entretanto, a variável de maior importância foi à temperatura. Os contrastes relativos às variáveis tempo e temperatura calculados para essa resposta apresentaram sinais negativos, indicando que um aumento dos valores nos níveis das variáveis provoca uma queda no rendimento de polpação, como pode ser observado no gráfico da superfície de resposta mostrado na figura 24. A análise de variância mostrou que há uma relação estatisticamente significativa entre a resposta rendimento e as variáveis ao nível de confiança de 95%, tabela 10. O valor de R^2 obtido indica que o modelo explica 96,29% da variação dos dados.

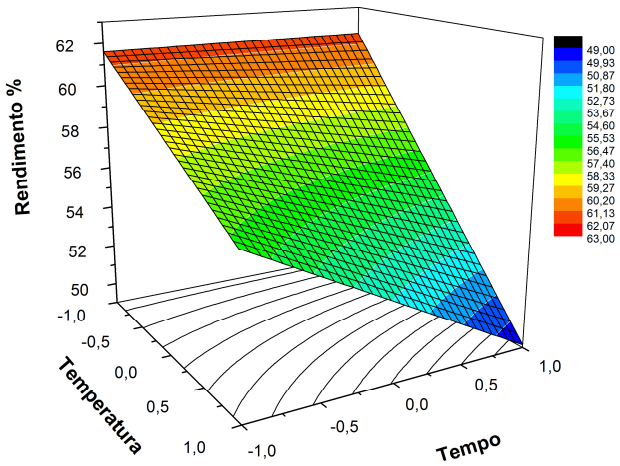

Figura 24. Superfície de Resposta para o efeito da temperatura e do tempo sobre o rendimento para polpação de bagaço de cana-de-açúcar utilizando solução de xilenossulfonato de sódio.

A figura 25 mostra o gráfico de Pareto para a análise da significância de cada variável na resposta Lignina Klason da polpação utilizando solução de xilenossulfonato de sódio.

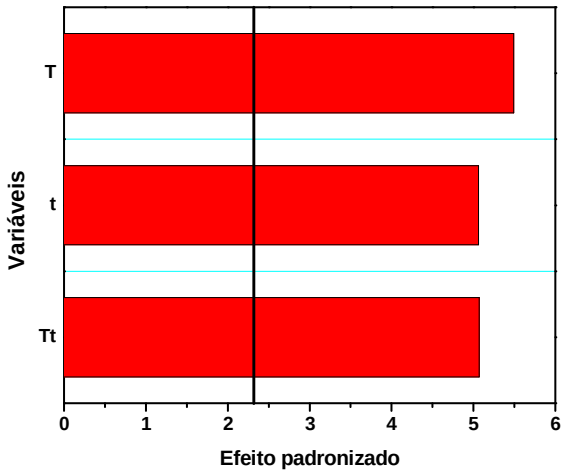

Figura 25. Gráfico de Pareto para análise da resposta lignina Klason da polpação utilizando solução de xilenossulfonato de sódio. Onde T é a temperatura, t é o tempo, e Tt é a interação entre as duas variáveis.

Nota-se que todos os contrastes calculados apresentaram importância significativa e muito semelhantes entre si. Além disso, apresentaram resultados positivos indicando que a mudança das variáveis do nível mais baixo para o mais alto resulta no aumento do da lignina Klason. Todavia, como a interação entre as variáveis tempo e temperatura apresentou importância semelhante à das variáveis separadas, o menor teor de lignina Klason na polpa será obtido então diminuindo concomitantemente as variáveis tempo e temperatura, como pode ser observado na figura 26, que mostra o gráfico de superfície de resposta para o teor de lignina Klason. Comportamento diferente encontrado para o benzoato de sódio, que o teor de lignina Klason residual diminui do nível mais baixo ao nível mais alto que pode ser explicado devido ao foto de que o xilenossulfonato pode estar sendo mais agressivo ao sistema do que o benzoato de sódio. A análise de variância verificou que há uma relação estatisticamente significativa entre a resposta e as variáveis ao nível de confiança de 95% (tabela 10), o valor de R^2 obtido indica que o modelo explica 94,23% da variabilidade da resposta lignina Klason.

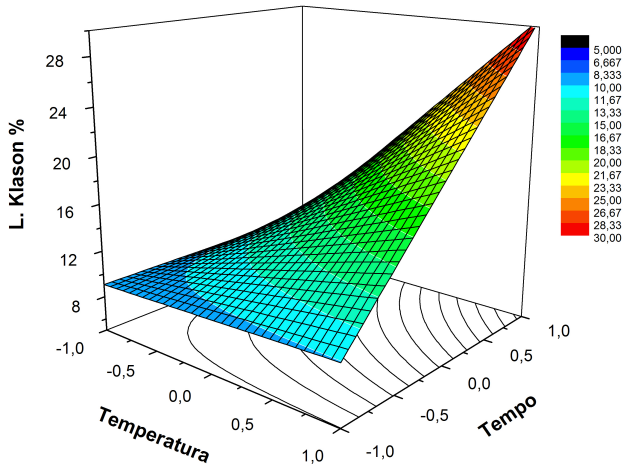

Figura 26. Superfície de Resposta para o efeito da temperatura e do tempo sobre o teor de lignina Klason para polpação de bagaço de cana-de-açúcar utilizando solução de xilenossulfonato de sódio.

A figura 27 mostra o gráfico de Pareto para a análise da significância de cada variável na resposta deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar utilizando solução de xilenossulfonato de sódio.

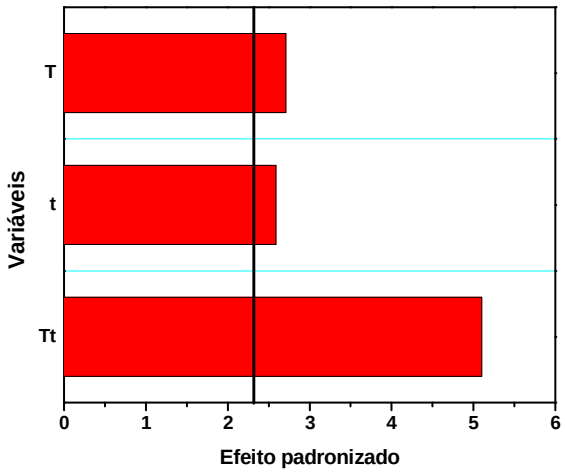

Figura 27. Gráfico de Pareto para análise da resposta deslignificação da polpação utilizando solução de xilenossulfonato de sódio. Onde T é a temperatura, t é o tempo, e Tt é a interação entre as duas variáveis.

Pode ser observado que o somente o contraste relativo à interação entre as variáveis possui influência significativa sobre esta reposta, e que os outros contrates possuem importâncias semelhantes, cujos valores padronizados estão no limite da linha de julgamento de significância, considerando-se um nível de confiança de 95%. Entretanto, com a realização de uma análise mais rigorosa, ou seja, com o aumento do nível de confiança de 99%, essas variáveis passarão a não ter mais influência sobre o processo, uma vez que o valor da linha de julgamento de significância estatística se deslocaria para 3,169. Assim, para uma melhor deslignificação da polpa deve-se variar conjuntamente o tempo e a temperatura de polpação, quando do uso de solução de xilenossulfonato. Todos os contrastes calculados para essa resposta apresentaram sinais negativos, indicando que uma diminuição dos valores nos níveis das variáveis provoca um aumento na percentagem de deslignificação da polpa (figura 28), ao contrário do observado para a polpação com solução de benzoato de sódio em que o aumento nos níveis das variáveis aumentava a deslignificação. A análise de variância mostrou que há uma relação estatisticamente significativa entre a resposta polimerização e as variáveis ao nível de confiança de 95%, tabela 10. O valor de R^2 obtido indica que o modelo explica 88,91% da variação dos dados.

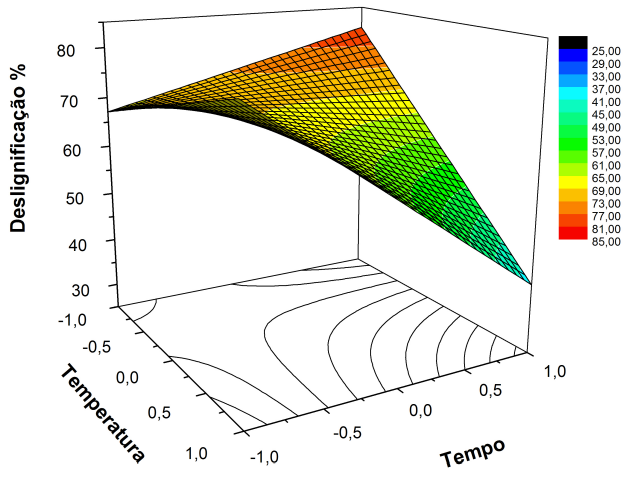

Figura 28. Superfície de Resposta para o efeito da temperatura e do tempo sobre a deslignificação para polpação de bagaço de cana-de-açúcar utilizando solução de xilenossulfonato de sódio.

Baseando-se nos valores das respostas obtidas para os experimentos descritos no planejamento fatorial, uma relação entre as variáveis independentes e cada resposta (rendimento, teor de lignina residual e deslignificação) foi estabelecida. Assim, uma equação empírica foi modelada baseando-se na análise estatística para a cada resposta na polpação utilizando xilenossulfonato de sódio, estas equações são mostradas a seguir:

$$\mathbf{R} = 50{,}14 - 4{,}48\mathbf{T} - 1{,}75\mathbf{t} + 1{,}77\mathbf{Tt}$$

$$\mathbf{L.R} = 14{,}68 + 5{,}61\mathbf{T} + 5{,}18\mathbf{t} + 5{,}18\mathbf{Tt}$$

$$\mathbf{D} = 66{,}57 - 7{,}23\mathbf{T} - 6{,}91\mathbf{t} - 5{,}18\mathbf{Tt}$$

Onde: **R** = Rendimento**,** **L.R** = Lignina residual**,** **D** = Deslignificação, **T** = Temperatura e **t** = tempo.

Examinando individualmente o efeito de cada variável nas equações, pode-se observar:

1. Por meio da análise da equação para a resposta rendimento de polpação quando se utiliza o xilenossulfonato de sódio, pode-se verificar que a temperatura tem sinal negativo na equação, indicando que com aumento da temperatura há uma diminuição no rendimento, isso se deve ao fato de que elevadas temperaturas degradam a matriz celulósica e diminuem o rendimento de polpação. Observando a equação para a resposta lignina residual, pode-se observar que a variável temperatura apresenta sinal positivo, indicando que o aumento da temperatura aumenta o teor de lignina residual. O que concorda com o observado na equação para a resposta deslignificação, que apresenta sinal negativo, mostrando que elevando a temperatura há a diminuição na deslignificação da polpa. Sabe-se que a polpação hidrotrópica envolve fragmentação da lignina, por meio de uma hidrólise aquosa seguida da solubilização dos fragmentos da lignina no solvente hidrotrópico. Contudo o aumento da temperatura para esta polpação ocasiona a degradação da matriz celulósica por meio da hidrólise de polissacarídeos celulósicos, processo este que compete com a hidrólise da lignina ocasionando a diminuição na extensão da deslignificação. Pois, como a deslignificação é relativa à quantidade de polpa celulósica, com a degradação da matriz celulósica há um aumento na percentagem de lignina na mesma. (Korpinen e Fardim, 2009; Tan et al, 2009).
2. Analisando a variável tempo na equação empírica para as respostas pode-se observar a influência deste parâmetro sobre o sistema. Para a resposta

rendimento de polpação esta variável apresenta sinal negativo, logo com aumento no tempo de polpação há a diminuição no rendimento, isto se deve ao fato de que assim como para a temperatura, longos períodos de polpação acarretam na degradação da matriz celulósica. Já para o teor de lignina residual a variável tempo apresenta sinal positivo, indicando que com o aumento no tempo de polpação há um aumento na lignina residual, assim como o observado para a temperatura. Já para a resposta deslignificação o tempo possui sinal negativo, indicando que quanto maior o tempo de polpação menor a deslignificação do bagaço. Corroborando com o observado para o aumento da temperatura, de que com a degradação da matriz celulósica há um aumento percentual da lignina na polpa.

3. A interação das duas variáveis tem um efeito positivo para as respostas rendimento e lignina residual e um efeito negativo para a deslignificação. E por meio das análises dos gráficos de Pareto pode-se verificar que para a polpação com xilenossulfonato de sódio que a interação entre as variáveis apresentam acentuada importância na otimização do processo de polpação. Indicando que se deve variar ao mesmo tempo ambas as variáveis tempo e temperatura.

Através do planejamento fatorial e com a interpretação dos efeitos isolados das variáveis nas equações das respostas, pode-se observar que a melhor condição de polpação do bagaço utilizando o xilenossulfonato de sódio foi a condição de menor tempo e temperatura, ou seja, a polpação realizada à 150℃ e 3 horas.

Tabela 11. Análise de variância para cada resposta da polpação do bagaço de cana-de-açúcar utilizando solução de xilenossulfonato de sódio.

Resposta	Efeito	Valor-P	R^2
Rendimento	T: -8,9625 t: -3,5075 Tt: 3,5425	0,0002 0,0119 0,0114	0,9629
L. Klason	T: 11,2275 t: 10,3525 Tt: 10,3675	0,0027 0,0039 0,0039	0,9423
Deslignificação	T: -14,4675 t: -13,8175 Tt: -27,2525	0,0423 0,0490 0,0038	0,8891

A figura 29 mostra o ajuste do modelo proposto para o rendimento de polpação, o teor de lignina residual e a deslignificação para a polpação utilizando xilenossulfonato de sódio. Por meio da correlação (R^2) verificou-se que para as respostas rendimento e lignina residual a equação teve um bom ajuste e os coeficientes gerados pela regressão são confiáveis, produzindo uma boa correlação entre os valores observados e os valores calculados. Já para a resposta deslignificação o coeficiente de correlação foi relativamente menor levando a uma correlação razoável entre os valores observados e os valores obtidos.

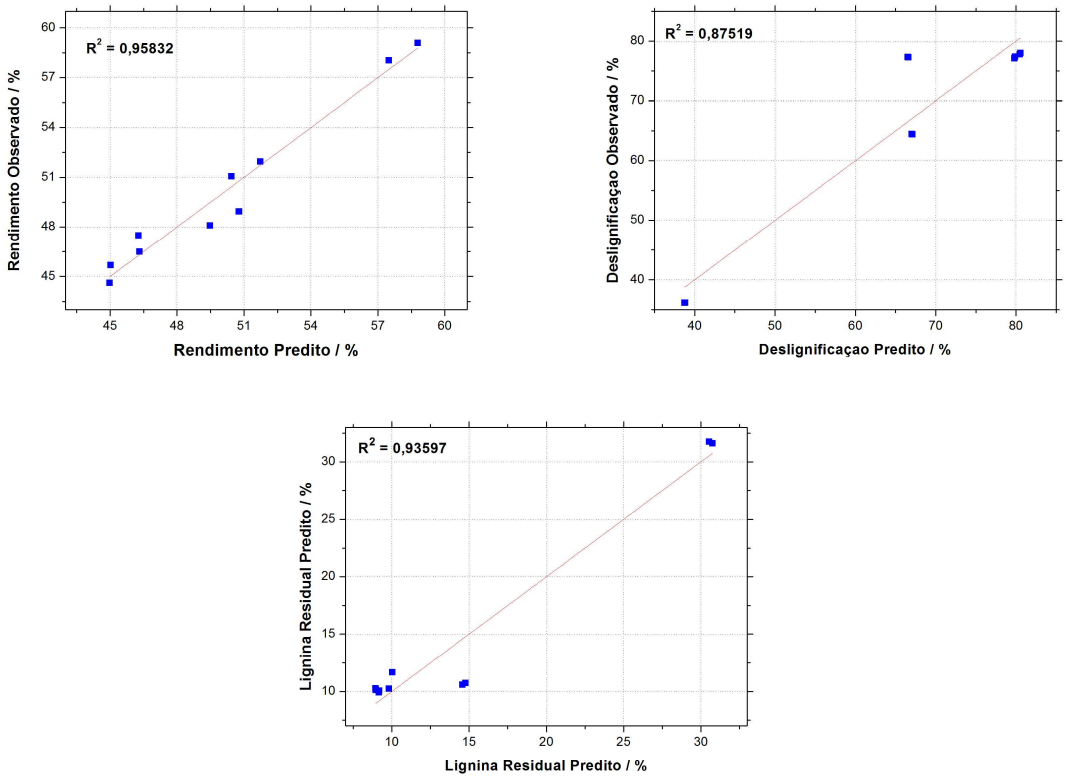

Figura 29. Valores observados versus predito pelo modelo desenvolvido para a polpação com xilenossulfonato de sódio.

4.4.3- Polpação com água

Nestes experimentos planejados para servir como referência, utilizou-se água como solvente no processo de polpação. Foi empregado um planejamento fatorial 2^2, com as mesmas respostas avaliadas, rendimento da polpação, teor de lignina Klason e porcentagem de deslignificação da polpa. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 11 e nas figuras 31, 33 e 35 (superfície de resposta). A

polpação com água teve como principal objetivo avaliar a contribuição efetiva dos hidrótropos, já que existem poucos estudos relatados na literatura.

Tabela 12. Matriz de planejamento 22, com as repostas, rendimento Lignina Klason e deslignificação. Na polpação com água.

Exp.	T	t	Rendimento (%)	L. Klason (%)	Deslignificação (%)
1	-	-	70,11	19,59	39,47
2	+	-	51,21	21,37	51,77
3	-	+	57,27	17,73	55,25
4	+	+	55,99	37,79	6,75
5	0	0	54,41	17,03	59,02

A figura 30 mostra o gráfico de Pareto para a análise da significância de cada variável na resposta rendimento da polpação utilizando água.

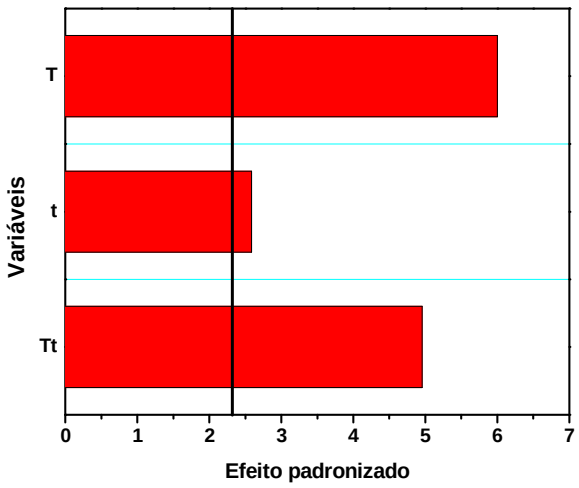

Figura 30. Gráfico de Pareto para análise da resposta rendimento de polpação utilizando água. Onde T é a temperatura, t é o tempo, e Tt é a interação entre as duas variáveis.

Pode-se observar que todos os contrastes relativos às variáveis temperaturas e a interação entre as variáveis tempo e temperatura possuem influência significativa no rendimento de polpação quando se utiliza água. Já o contraste relativo à variável tempo apresenta pouca influência, cujos valores padronizados estão no limite da linha de julgamento de significância, considerando-se um nível de confiança de 95%. Entretanto, com a realização de uma análise mais rigorosa, ou seja, com o aumento do nível de confiança de 99%, essa variável passará a não ter mais influência sobre o rendimento de polpação. Os valores calculados para todos os contrastes apresentaram sinais negativos, revelando uma diminuição do rendimento de polpação com a mudança dos níveis das variáveis (do nível mais baixo ao nível mais alto). Assim, o rendimento de polpação é aumentado em condições que apresentem menor temperatura e menor tempo, visto que a interação entre as variáveis também apresenta acentuada importância (figura 31). A análise de variância mostrou que há uma relação estatisticamente significativa entre esta resposta e as variáveis ao nível de confiança de 95% (tabela 12), onde valor de R^2 obtido indica que o modelo explica 93,08% da variabilidade da resposta.

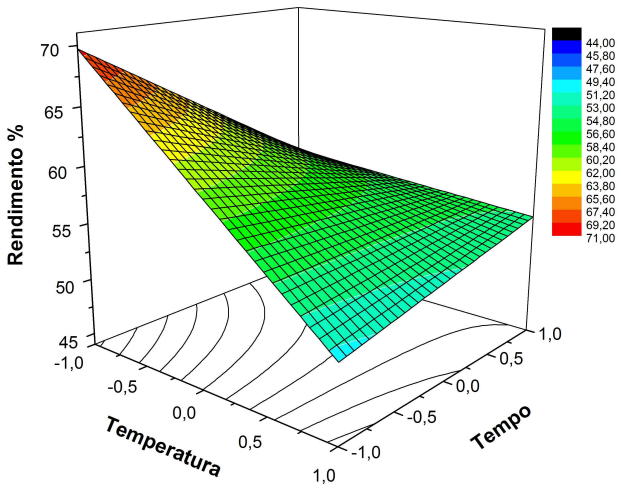

Figura 31. Superfície de Resposta para o efeito da temperatura e do tempo sobre o rendimento para polpação de bagaço de cana-de-açúcar utilizando água.

A figura 32 mostra o gráfico de Pareto para a análise da significância estatística de cada variável na resposta lignina Klason da polpação utilizando água.

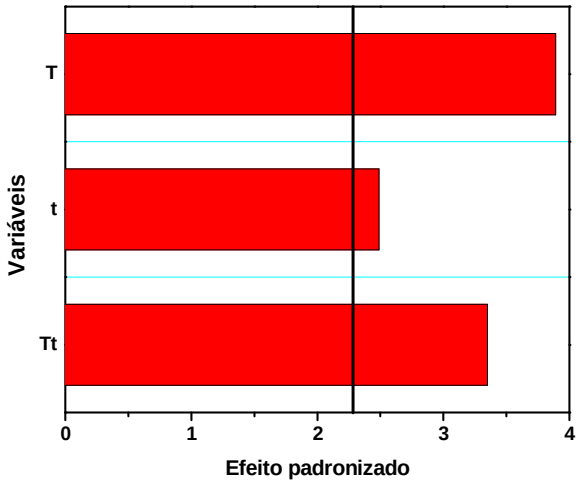

Figura 32. Gráfico de Pareto para análise da resposta lignina Klason da polpação utilizando água. Onde T é a temperatura, t é o tempo, e Tt é a interação entre as duas variáveis.

A partir do gráfico de Pareto nota-se que todos os contrastes calculados apresentaram pequena importância na resposta lignina Klason, visto que todos os

contrastes estão próximos à linha de julgamento de significância, além disso, a variável tempo passará a não ter mais influência sobre o teor de lignina Klason com o aumento do nível de confiança de 99%. Portanto, as variáveis de maior importância foram à temperatura e a interação entre as variáveis. Todos os dados apresentaram resultados positivos indicando que a mudança das variáveis do nível mais baixo para o mais alto resulta no aumento da lignina Klason na polpa. Assim, para a obtenção de uma polpa com menor teor de lignina deve-se utilizar as variáveis em níveis mais baixos, ou seja, em menores temperaturas e tempo de polpação (figura 33). Novamente, a análise de variância mostrou que há uma relação estatisticamente significativa entre a resposta lignina Klason e as variáveis ao nível de confiança de 95%, tabela 12. O valor de R^2 obtido indica que o modelo explica 86,98% da variação dos dados.

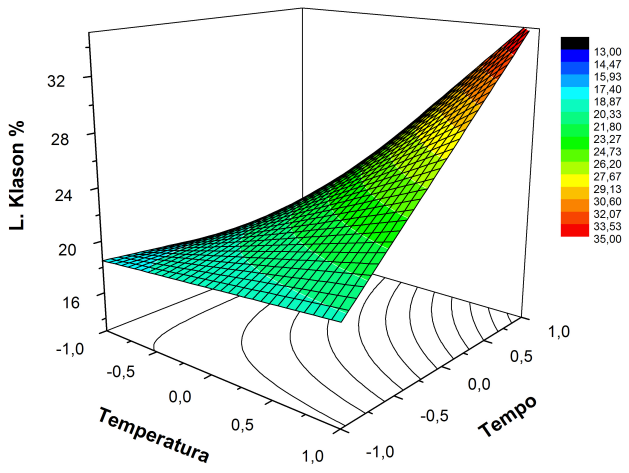

Figura 33. Superfície de Resposta para o efeito da temperatura e do tempo sobre o teor de lignina Klason para polpação de bagaço de cana-de-açúcar utilizando água.

A figura 34 mostra o gráfico de Pareto para a análise da significância estatística de cada variável na resposta porcentagem de deslignificação da polpação utilizando água.

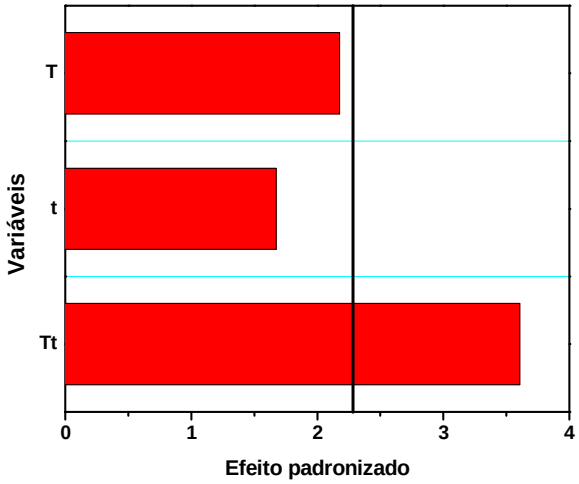

Figura 34. Gráfico de Pareto para análise da resposta deslignificação da polpação utilizando água. Onde T é a temperatura, t é o tempo, e Tt é a interação entre as duas variáveis.

Pode ser observados que somente o contraste relativo à interação entre as variáveis possui influência significativa sobre esta reposta, os demais contrastes relativos às variáveis tempo e temperatura não possuem influência sobre a deslignificação da polpa. Deve-se ressaltar que apesar da interação influenciar na resposta, seu valor está próximo a linha de julgamento de significância, indicando ser relativamente pequena sua influência. E como os contrastes apresentaram resultados negativos, para uma melhor deslignificação deve-se varia concomitantemente a temperatura e o tempo dos níveis mais altos para os mais baixos (figura 35). Sabe-se que este resultado se deve ao fato da água não contribuir para deslignificação significativa da polpa, ao contrário do observado

quando se utiliza o benzoato ou o xilenosulfonato, a queda nos rendimentos pode estar associada com a maior degradação de polissacarídeos como conseqüência da ação de hidrólise ácida do meio reacional, que é mais acentuada para tempos de reação mais longos. A análise de variância mostrou que somente há uma relação estatisticamente significativa entre a resposta deslignificação e a interação entre as variáveis ao nível de confiança de 95%, tabela 12. O valor de R^2 obtido indica que o modelo explica 80,43% da variação dos dados.

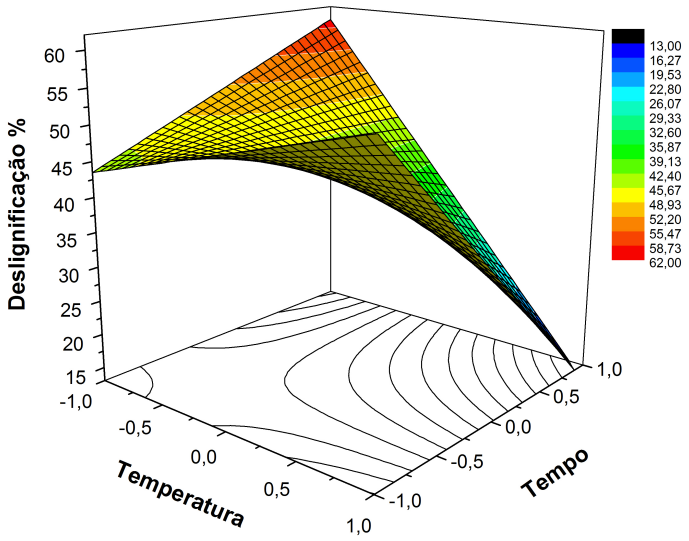

Figura 35. Superfície de Resposta para o efeito da temperatura e do tempo sobre a deslignificação para polpação de bagaço de cana-de-açúcar utilizando água.

Baseando-se nos valores das respostas obtidas para os experimentos descritos no planejamento fatorial, uma relação entre as variáveis independentes e cada resposta (rendimento, teor de lignina residual e deslignificação) foi estabelecida. Assim, uma equação empírica foi modelada baseando-se na análise

estatística para a cada resposta na polpação com água, estas equações são mostradas a seguir:

$$\mathbf{R} = 57{,}86 - 5{,}26\mathbf{T} - 2{,}26\mathbf{t} + 4{,}34\mathbf{Tt}$$

$$\mathbf{L.R} = 22{,}81 + 5{,}22\mathbf{T} + 3{,}67\mathbf{t} + 4{,}50\mathbf{Tt}$$

$$\mathbf{D} = 42{,}45 - 9{,}27\mathbf{T} - 7{,}13\mathbf{t} - 15{,}35\mathbf{Tt}$$

Onde: **R** = Rendimento**,** **L.R** = Lignina residual**,** **D** = Deslignificação, **T** = Temperatura e **t** = tempo.

Examinando individualmente o efeito de cada variável nas equações, pode-se observar:

1. Por meio da análise da equação para a resposta rendimento de polpação utilizando somente água, verifica-se que a temperatura tem sinal negativo na equação, indicando que com aumento da temperatura há uma diminuição no rendimento, indicando que assim como nas demais polpações com o aumento da temperatura há uma degradação da matriz celulósica. Para a resposta lignina residual, nota-se que a variável temperatura apresenta sinal positivo, indicando que o aumento da temperatura aumenta o teor de lignina residual. O que está de acordo com o observado na equação para a resposta deslignificação, que apresenta sinal negativo, mostrando que elevando a temperatura há uma diminuição na deslignificação da polpa. Isso se deve ao fato de que, como neste caso a polpação ocorre somente na presença de água o aumento na temperatura aumenta a velocidade da hidrólise da lignina. Contudo, como

não há a presença do hidrótropo na solução, mesmo com aumento na velocidade de hidrólise na há a solubilização da lignina, assim os valores de lignina residual final e de deslignificação são bem inferiores que os obtidos para as polpações hidrotrópicas.

2. Para a resposta rendimento de polpação a variável tempo apresenta sinal negativo, logo com aumento no tempo de polpação há a diminuição no rendimento, isto se deve ao fato de que assim como para a temperatura, longos períodos de polpação acarretam na degradação da matriz celulósica, como o observado para as polpações hidrotrópicas. Já para a lignina residual a variável tempo apresenta sinal positivo, indicando que com o aumento no tempo de polpação há um aumento na lignina residual. Já para a resposta deslignificação o tempo possui sinal negativo na equação, indicando que quanto maior o tempo de polpação menor a deslignificação do bagaço. Isto se deve ao fato da matriz celulósica degradar com o maior tempo de polpação, e como a deslignificação é uma resposta relacionada a quantidade de celulose, com a degradação há o aumento percentual da lignina na polpa.
3. A interação das duas variáveis tem um efeito positivo para as respostas rendimento de polpação e lignina residual e um efeito negativo para a deslignificação. E por meio das análises dos gráficos de Pareto pode-se verificar que para a polpação com água que a interação entre as variáveis apresentam acentuada importância na otimização do processo de polpação. Indicando que deve-se variar ao mesmo tempo ambas as variáveis tempo e temperatura.

Após a interpretação dos efeitos isolados das variáveis nas equações das respostas, pode-se observar que a melhor condição de polpação do bagaço utilizando somente água foi a condição menor tempo e temperatura, ou seja, a polpação realizada à 150℃ e 3 horas.

Tabela 13. Análise de variância para cada resposta da polpação do bagaço de cana-de-açúcar utilizando água.

Resposta	Efeito	Valor-P	R^2
Rendimento	T: -10,5175 t: -4,5275 Tt: 8,6875	0,0018 0,0492 0,0043	0,9308
L. Klason	T: 10,445 t: 7,13 Tt: 8,995	0,0115 0,0451 0,0203	0,8698
Deslignificação	T: -18,54 t: -14,25 Tt: -30,70	0,0814 0,1550 0,0154	0,8891

A figura 36 mostra o ajuste do modelo proposto para o rendimento de polpação, o teor de lignina residual e a deslignificação para a polpação utilizando água. Por meio da correlação (R^2) verificou-se que para o rendimento a equação teve um bom ajuste e os coeficientes gerados pela regressão são confiáveis, produzindo uma boa correlação entre os valores observados e os valores calculados. Já para a resposta deslignificação e lignina residual o coeficiente de correlação foi relativamente menor levando a uma correlação razoável entre os valores observados e os valores obtidos.

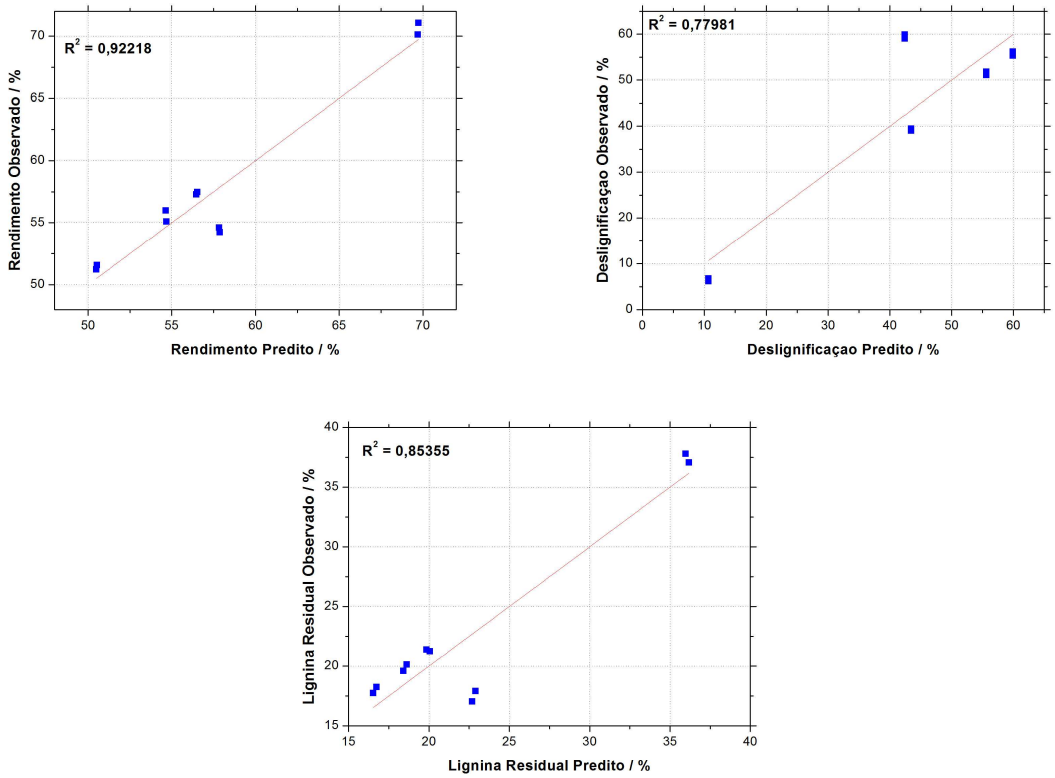

Figura 36. Valores observados versus predito pelo modelo desenvolvido para a polpação com água.

Pode ser observado quando se comparou o processo de polpação hidrotrópica com a polpação utilizando somente água, que para a polpação com água ainda restou elevados teores de lignina residual, indicando que a água não foi eficiente na solubilização da lignina. Já quando há a presença dos hidrótropos, os valores baixos de lignina residual são um indicativo de que os hidrótropos estão auxiliando na solubilização da lignina, por meio da formação de estruturas auto-organizadas em torno dos fragmentos de lignina possibilitando sua maior extração das fibras do bagaço de cana-de-açúcar.

A partir dos resultados obtidos do planejamento fatorial observou-se que o xilenossulfonato de sódio mostrou-se o hidrótropo mais promissor para polpação

do bagaço de cana-de-açúcar que o benzoato de sódio, nas condições de estudo. Para o benzoato de sódio a condição central (170℃ e 6,5h) foi a melhor condição, contudo, o teor de lignina residual na polpa foi relativamente alto. Para o xilenossulfonato de sódio a melhor condição de polpação foi a condição mais branda (150℃ e 3h), possibilitando a obtenção de u ma polpa de boa qualidade. Entretanto, é necessário mais estudos para buscar uma condição ótima de polpação, que associe elevado rendimentos, baixos teores de lignina residual, sem que ocorra degradação da matriz celulósica.

4.5 - Análise de massa molécula pela cromatografia de permeação em gel (GPC).

Para determinação das massas molares das ligninas isoladas utilizou a cromatografia de permeação em gel (GPC), cromatografia de exclusão por tamanho. Nesta técnica, as macromoléculas em solução são deixadas eluir através de uma coluna contendo gel ocorrendo uma separação cromatográfica; moléculas de baixa massa molar (moléculas que possuem um pequeno volume hidrodinâmico) penetram facilmente dentro dos poros das partículas do gel, mas as grandes moléculas (moléculas com volume hidrodinâmico maior) são excluídas dos poros e passam diretamente através da coluna. Conseqüentemente, as moléculas maiores eluem primeiro e as menores por último.

Esta técnica tem sido largamente usada para determinação de massa molar de ligninas. Vale ressaltar que embora a técnica de GPC seja bastante empregada suas informações referem-se apenas ao volume molecular, não permitindo nenhuma conclusão a respeito da composição da lignina. Essa técnica também fornece informações sobre a polidispersividade da lignina estudada. A polidispersividade é calculada através dos valores da massa molar média em número (M_N) e da massa molar média em massa (M_W), obtidas partir da curva de distribuição de massas moleculares, e é expressa pela relação (M_W/M_N).

A técnica de determinação de massa molecular também fornece informações sobre o processo de deslignificação, fornecendo informações sobre alterações de massa molar ocorridas durante a deslignificação.

Os valores de massa molar média em massa (M_W) e em número (M_N) e a polidispersividade (M_W/M_N) obtidos por GPC, para todas as ligninas obtidas nas polpações realizadas com benzoato de sódio, xilenossulfonato de sódio e água são mostrados nas tabelas 14, 15 e 16.

No processo de polpação ocorre primeiramente a hidrólise com posterior remoção de uma parcela da fração de polissacarídeos, para depois ocorrer a remoção da lignina. As ligninas solubilizadas no início dos processos de deslignificação apresentam menores massas molares, sendo que a remoção de ligninas com maiores massas molares somente ocorrerá após o aumento da permeabilidade da parede celular, promovida pela remoção das polioses (Pimenta, 2005).

As reações de condensação que podem ocorrer entre unidades de lignina levam a um aumento da massa molar das ligninas. Portanto, quanto maior a

concentração de lignina no meio reacional e/ou quanto maior for o tempo de permanência da lignina em solução, maior a extensão da condensação.

A análise cromatográfica foi acompanhada por detectores de índice de refração e de ultravioleta. Os cromatogramas obtidos por detecção de ultravioleta são apresentados na figura 37.

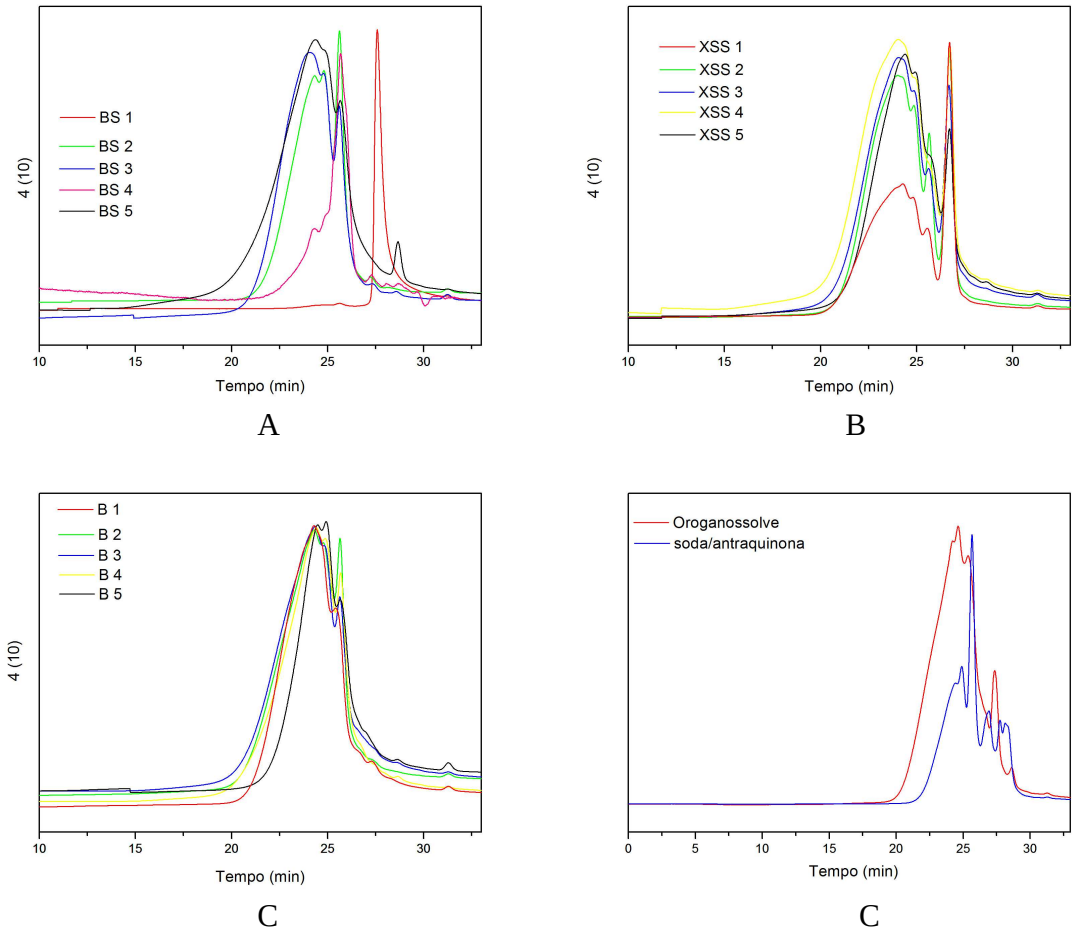

Figura 37. Cromatogramas de análise de GPC das ligninas obtidas do precipitado do licor das polpações. Detector de UV -254 nm. A = Benzoato de sódio, B = Xilenossulfonato de sódio, C = Água e D = Organossolve e Soda/antraquinona.

A solubilização das ligninas extraídas foi parcial nos solventes empregados na análise por GPC (THF), portanto nos cromatogramas são mostrados apenas o

comportamento da fração solúvel. Eventuais condensações podem levar à insolubilidade das ligninas extraídas nos processos de polpação.

As intensidades relativas dos sinais nos cromatogramas é função da concentração das amostras e das características próprias do sistema de detecção. Os valores obtidos representam apenas valores relativos aos padrões de poliestireno empregados na curva de calibração, devendo, portanto, serem analisados de forma comparativa e não absoluta.

Tabela 14. Dados obtidos na análise GPC para as ligninas extraídas no processo de polpação com benzoato de sódio nas diferentes condições de estudo.

Amostras (benzoato de sódio)	**M_W**	**M_N**	**M_W/M_N**
BS 1 (3 h e 150°C)	146	115	1,27
BS 2 (10h e 150°C)	950	638	1,49
BS 3 (6,5 h e 170°C)	1013	651	1,56
BS 4 (3 h e 190°C)	617	494	1,25
BS 5 (10 h e 190°C)	1980	558	3,55

Os dados da tabela 14 evidenciam que o processo de polpação com benzoato de sódio produziu fragmentos de lignina com massas bastante variadas (M_W) e com polidispersividade baixa para a maior parte das amostras. As amostras BS 1 e BS 4 (obtidas com menor tempo de reação/extração) apresentam padrão de eluição distinto com apenas um sinal intenso em massa molar baixa para a BS 1. Os valores obtidos para BS 1 são muito pequenos e pode ser devida a presença de unidades com um único anel aromático, indicando a presença de resíduos de benzoato de sódio, que podem absorver no UV e aparecerem no

cromatograma. Para a BS 5, a massa molar é maior e o sinal já apresenta a fragmentos de maior massa molar dos observados para as amostras BS 2, BS 3 e BS 4. As amostras BS 3 e 5 apresentam o mesmo padrão de eluição, sem o sinal agudo distinto (apenas como "ombro") em massa molar menor. O sinal mais intenso para estas amostras apresenta padrão bimodal. A amostra BS 5, apresentou ligninas com massas molares maiores (M_W) e maior número de fragmentos de ligninas com massas molares diferentes que é evidenciado pelo aumento na polidispersividade, devido ao maior tempo de extração. Na amostra BS 1 o menor M(w) que pode ser justificado pela menor extração de lignina, como conseqüência da extração preferencial de polioses e esta extração de polioses é necessária para a posterior remoção de ligninas. Nas condições intermediárias uma mistura de fragmentos liberados de diversos tamanhos foram solubilizados. Os cromatogramas podem ser divididos em dois grupos em função do tempo de extração.

Tabela 15. Dados obtidos na análise GPC para as ligninas extraídas no processo de polpação com xilenossulfonato de sódio nas diferentes condições de estudo.

Amostras (xilenossulfonato de sódio)	**M_w**	**M_N**	**M_w/M_N**
XSS 1(3h e 150ºC)	1078	517	2,08
XSS 2 (10h e 150ºC)	1093	579	1,89
XSS 3 (6,5h e 170ºC)	1237	573	2,16
XSS 4 (3h e 190ºC)	1619	584	2,77
XSS 5 (10h e 190ºC)	971	497	1,95

Para as ligninas das amostras de polpação com xilenossulfonato de sódio todas as amostras apresentam padrão bimodal (com pequeno “ombro”) e sinal “agudo” em região de baixa massa molar podendo ser haver contaminação com xilenossulfonato residual (que possui baixa massa molar) e absorve no UV. A análise da tabela 15 indica que os valores de M_N e M_w aumentam gradativamente, observar que com o aumento da condição, o meio reacional favorece a ocorrência de reações de condensação de lignina, em tempos mais longos. Para a XSS 4 os valores mais altos de M_w indica a remoção de fragmentos de lignina com altos valores de massa molecular, pois foi realizada a extração em tempo mais curto, onde o meio não favorece a recombinação de fragmentos de menor massa molecular. Mas para o experimento XSS 5 onde se utilizou maior tempo, em relação ao experimento XSS 4, o valor de M_w e da polidispersividade não aumentaram e sim diminuiram, este fato pode ser explicado pela ocorrência de condensação da lignina e também pela uma possível redeposição das ligninas, pois quanto maior for o tempo de permanência da lignina em solução, maior a extensão da condensação. Nos processos realizados em batelada, os fragmentos de lignina liberados permanecem em solução durante todo o tempo de extração. Assim aumentando a possibilidade dessa lignina se condensar e/ou se depositar novamente na polpa.

Tabela 16. Dados obtidos na análise GPC para as ligninas extraídas no processo de polpação com água nas diferentes condições de estudo.

Amostras (branco, água)	M_w	M_N	M_w/M_N
B 1 (3h e 150ºC)	1104	607	1,82
B 2 (10h e 150ºC)	1198	679	1,76
B 3 (6,5h e 170ºC)	1319	612	2,15
B 4 (3h e 190ºC)	1287	592	2,17
B 5 (10h e 190ºC)	808	478	1,69

O padrão de eluição das amostras obtidas em água é diferente. Apresentam o padrão bimodal com “ombro”, mas sem os picos “agudos” na região de menor massa molar. Indicando que estes picos “agudos” sejam resíduos dos hidrótropos. Os valores apresentados na tabela 16 mostram que as ligninas obtidas nas polpações com água (branco) apresentam comportamento não semelhante quando analisadas pelo detector de ultravioleta.

Tabela 17. Dados obtidos na análise GPC para as ligninas extraídas no processo de polpação organossolve e soda-antraquinona nas diferentes condições de estudo.

Amostras	M_w	M_N	M_w/M_N
Organossolve	1086	516	2,11
Soda-antraquinona	643	339	1,89

O padrão de eluição das amostras obtidas nos processos organossolve soda-antraquinona é bimodal com “ombro” e sem picos “agudos” na região de menor massa molar. Outro indicativo de que os picos “agudos” sejam resíduos dos hidrótropos. Os valores apresentados na tabela 17 mostram que as ligninas

obtidas nas polpações apresentam valores de M_w e de polidispersividade medianos.

Comparando as ligninas obtidas no processo benzoato de sódio com as obtidas nos processos xilenossulfonato de sódio e no com água é observado que as primeiras apresentam fragmentos com massas molares inferiores (M_w), o que se justifica pelo elevado teor de lignina residual presente nas amostras na condição mais suave, especialmente no caso do benzoato de sódio uma vez que as ligninas solubilizadas no início dos processos de deslignificação apresentam menores massas molares, sendo que a remoção de ligninas com maiores massas molares somente ocorrerá pela remoção de polioses.

4.6- Análise das ligninas obtidas nos processos de polpação por espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR tem sido muito empregada na caracterização estrutural de ligninas. Esta técnica também permite acompanhar mudanças sofridas estruturalmente pela lignina em função de diferentes métodos de deslignificação de materiais lignocelulósicos e de branqueamento de polpas celulósicas.

As absorções mais freqüentes em ligninas são as deformações axiais e angulares das ligações O−H, C−H, C=C (aromático), C=O e C-O-C. As diferenças espectrais das ligninas são devidas principalmente ao resultado da variação nas razões entre as quantidades de grupos H (hidroxifenila), G (Guaiacila) e S

(Siringila) e de modificações introduzidas durante o processo de deslignificação [LIN; DANCE, 1992].

Os espectros de infravermelho das ligninas isoladas neste trabalho foram analisados de acordo com os valores característicos das bandas de absorção de ligninas de madeiras e de plantas anuais, estudados por (Lin e Dence, 1992). Estes autores comparam os espectros de absorção de infravermelho e classificam as ligninas em guaiacila (G), guaiacila-siringila (GS) e hidroxifenila-guaiacila-siringila (HGS), conforme apresentado na tabela 18. As principais bandas utilizadas para esta comparação estão localizadas em 1600 cm^{-1}, 1510 cm^{-1}e 1460 cm^{-1}.

As tabelas 19, 20, 21 e 22 apresentam as bandas de absorção e as respectivas atribuições, para as amostras obtidas nos experimentos de polpação convencionais (organossolve e soda) e nos tratamentos com sistemas hidrotrópicos (benzoato de sódio e xilenossulfonato de sódio). São reportados também os dados obtidos com o sistema de referência (água). As figuras 38, 39 e 40 apresentam os espectros relativos a essas amostras.

Na faixa de 2700 – 3700 cm^{-1}, as intensidades são similares para as ligninas dos três tipos (G, GS e HGS) (Lin e Dence, 1992), esse picos também são similares paras as ligninas obtidas para as polpas obtidas neste trabalho.

Tabela 18. Atribuição das bandas de absorção no infravermelho para as ligninas isoladas de Conífera (G - guaiacila), Folhosa (GS - guaiacila-siringila) e Bambu (HGS - hidroxifenila-guaiacila-siringila) (Lin e Dence, 1992).

Atribuição (e observação)	**N^0 de onda (cm^{-1})**		
	Conífera	*Folhosa*	*Bambu*
Estiramento O-H	3412	3460	3428
Estiramento C-H em metila e/ou metileno	3000 2937 2879 2840	3000 2940 2880 2840	3002 2940 2879 2840
Estiramento C=O em cetonas não conjugadas, carbonilas em grupos éster. Aldeídos conjugados e ácidos carboxílicos absorvem próximo e abaixo de 1700cm^{-1}	1722	1735	1709
Estiramento C=O em arilcetonas conjugadas para-substituídas	1663	1658	-
Vibração de anel aromático em associação com C=O; S>G; G condensada > G eterificada	1596	1593	1601
Vibração de anel aromático; G>S	1510	1505	1511
Deformação C-H; assimétrica em $–CH_3$ e $–CH_2$-	1464	1462	1462
Vibração de anel aromático combinado com deformação CH no plano	1423	1422	1423
Deformação C-H em CH_3 (não em OMe);	1367	1367	-
Anel siringila mais anel guaiacila substituído em C_5	1326	1329	1329
Anel guaiacila em associação com estiramento C=O	1269	1266	1267
Estiramento C-C e estiramento C-O em associação com estiramento C=O; condensado>G eterificado	1221	1227	1229
Típico para lignina HGS: C-O em grupo éster (conj.)	-	-	1166
Deformação C-H aromática no plano; típica para unidades guaiacila; G condensado > G eterificado	1140	-	-
Deformação C-H aromática no plano (típica para unidades siringila) mais álcool secundário mais estiramento C-O	-	1126	1127
Deformação C-O em álcoois secundários e éteres alifáticos	1086	-	-
Deformação C-H aromática no plano (G>S); mais deformação C-O em álcoois primários mais estiramento C-O não conjugado	1032	1033	1032
Deformação C-H aromática fora do plano	919	925	-
Deformação C-H aromática fora do plano, nas posições 2, 5 e 6 de unidades guaiacila	858	-	-
Deformação C-H aromática fora do plano, nas posições 2 e 6 de unidades siringila e em todas as posições de unidades p-hidroxifenila	-	835	834
Deformação C-H aromática fora do plano, nas posições 2, 5 e 6 de unidades guaiacila	-	817	-

A figura 38 e a tabela 19, mostradas abaixo apresentam os espectros e as atribuições das bandas de absorção para as ligninas do processo de polpação com benzoato de sódio.

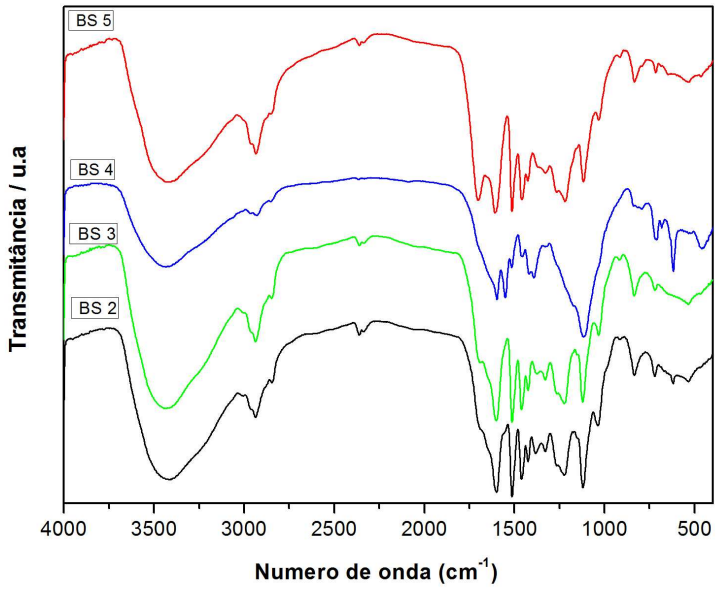

Figura 38. Espectros de infravermelho relativos às ligninas obtidas na polpação com benzoato de sódio de fibra de bagaço de cana-de-açúcar a partir de diferentes tempos e temperaturas de trabalho. Onde, Benzoato 2 = BS 2 (150°C, 10h), Benzoato 3 = BS 3 (170°C, 6,5h), Benzoato 4 = BS 4 (190°C, 3h) e Benzoato 5 = BS 5 (190°C, 10h).

Tabela 19. Atribuição das bandas de absorção no infravermelho para as ligninas do processo de polpação com benzoato de sódio.

Lignina processo				atribuições
BS 2 (150°C, 10h)	BS 3 (170°C, 6,5h)	BS 4 (190 °C, 3h)	BS 5 (190°C, 10h)	
3416	3435	3435	3423	Estiramento O-H em pontes de hidrogênio
2937	2937	2926	2935	Estiramento assimétrico C-H alifático
2847	2850	2852	2850	Estiramento simétrico C-H alifático
-	-	-	1701	Estiramento C=O de ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos
1599	1600	1597	1606	Vibração do anel aromático
1514	1514	1514	1514	Vibração do anel aromático
1462	1462	1457	1460	Deformação assimétrica C-H alifáticas
1425	1423	1419	1427	Vibração do anel aromático
1384	1379	1392	-	Vibração do anel aromático
1328	1329	1321	1331	Anel siringila mais anel guaiacila substituído em C_5
-	1261	-	1263	Deformação do anel guaiacila
1222	1223	-	1219	Estiramento C-C e estiramento C-O em associação com estiramento C=O
1039	1034	-	1034	Deformação C-H aromáticas no plano e deformação C-O de álcool primário
916	920	-	918	Deformação C-H aromática fora do plano
835	837	841	835	Deformação C-H aromática fora do plano

As amostras referentes às ligninas extraídas na polpação com benzoato de sódio: BS 2, BS 3 e BS 5, são semelhantes entre si apresentando os picos característicos para ligninas obtidas a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Dentre os quais se destacam: as bandas na região de 1325 a 1330 cm^{-1} e na região 1115 cm^{-1}, as quais, segundo Lin e Dence (1992), são características às deformações de anel siringila e anel guaiacila substituído em C_5 e às deformações C-H aromático de unidades siringila no plano. As bandas 1514 e 1600 cm^{-1} são referentes às vibrações do anel aromático das unidades guaiacila e siringila respectivamente, e a razão entre as suas intensidades estão relacionadas ao teor destas unidades na amostra (Sarkanen; Lai, 1971; Lin e Dence, 1992). A amostra BS 5 apresenta também uma banda em 1700 cm^{-1}, nas amostras BS 2 e BS 3 esta presente apenas um ombro nesta região, referente ao estiramento de grupos carbonila, indicando uma possível maior oxidação da lignina nesta condição de polpação. Já o espectro da amostra BS 4 mostra-se diferente das demais, indicando que esta amostra pode estar contaminada com benzoato de sódio em maior extensão que as outras, o que também pode ser notado nos espectros de GPC com uma massa molar média (Mw = 617).

Comparando os espectros das ligninas obtidas das diferentes frações de polpação com benzoato de sódio podemos também observar que, as bandas por volta de 1460 e 830 cm^{-1} são de intensidades próximas para as lignina, com exceção da amostra 4, as bandas nesta região ficaram pouco resolvidas devido a baixa intensidade dos picos. Como essas bandas são referentes a vibrações de

anel aromático e C-H aromático, quanto mais substituídos os anéis menores são as intensidades das vibrações.

A figura 39 apresenta os espectros de infravermelho relativos às amostras de ligninas obtidas por meio da polpação utilizando o xilenossulfonato de sódio. A tabela 20 a seguir apresenta as bandas de absorção observadas nos espectros das ligninas obtidas.

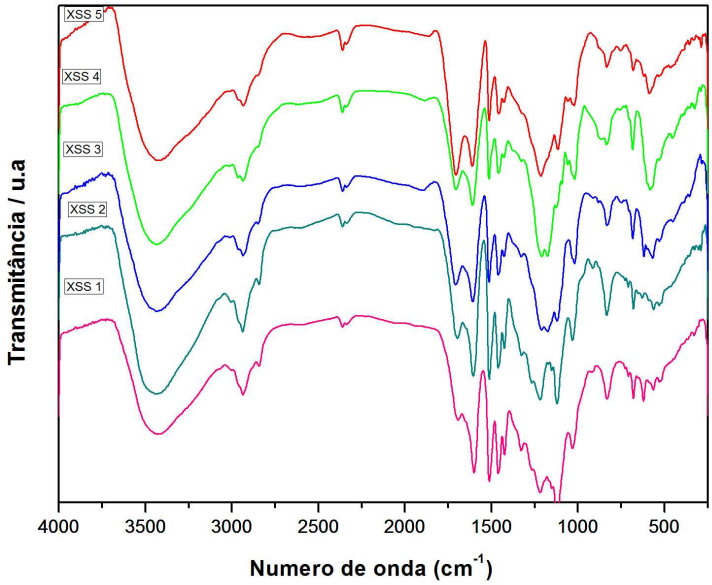

Figura 39. Espectros de infravermelho relativos às ligninas obtidas na polpação com xilenossulfonato de sódio de fibra de bagaço de cana-de-açúcar a partir de diferentes tempos e temperaturas de trabalho. Onde: xileno 1 = XSS 1 (150°C, 3h), xileno 2 = XSS 2 (150°C, 10h), xileno 3 = XSS 3 (170°C, 6,5h), xileno 4= XSS 4 (190°C, 3h) e xileno 5 = XSS 5 (190°C, 10h).

Comparando os espectros das ligninas obtidas pela polpação com xilenossulfonato de sódio podemos observar que os espectros das amostras XSS 1 e XSS 2 foram semelhantes. Da mesma forma, os espectros XSS 3 e XSS 4 são semelhantes entre si. Já a amostra XSS 5 apresentou-se diferente das demais. Todas as amostras apresentaram a banda na região de 1166 cm^{-1}, nas amostras 3

e 4 aparece com grande intensidade e na amostra 5 aparece apenas como um ombro. Esse pico, segundo Lin e Dence (1992), é típico de lignina do tipo HGS referentes ao estiramento da ligação C=O de grupos ésteres.

Tabela 20. Atribuição das bandas de absorção no infravermelho para as ligninas do processo de polpação com xilenossulfonato de sódio.

Amostras:					**Atribuições**
XSS 1 (150°C, 3h)	**XSS 2** (150°C, 10h)	**XSS 3** (170°C, 6,5h)	**XSS 4** (190°C, 3h)	**XSS 5** (190°C, 10h)	
3431	3427	3431	3435	3418	Estiramento O-H em pontes de hidrogênio
3007	3003	3614	3016	-	Estiramento C-H em metila e/ou meitleno
2937	2939	2937	2937	2933	Estiramento assimétrico C-H alifático
2845	2845	2849	-	-	Estiramento simétrico C-H alifático
1693	1697	1711	1707	1707	Estiramento C=O de ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos
1601	1605	1608	1610	1610	Vibração do anel aromático
1512	1512	1514	1514	1514	Vibração do anel aromático
1460	1460	1462	1458	1460	Deformação assimétrica C-H alifáticas
1425	1427	1427	1429	1429	Vibração do anel aromático
1329	1325	1331	1329	-	Anel siringila mais anel guaiacila substituído em C_5
1267	1267	-	-	-	Deformação do anel guaiacila
1219	1217	1211	1209	1213	Estiramento C-C e estiramento C-O em associação com estiramento C=O
1151	1153	1174	1174	-	Típico para ligninas HGS, C=O nos grupos Ester.
1122	1122	1122	1126	1119	Deformação C-H aromática no plano mais álcool secundário mais estiramento C-O
1032	1032	1020	1018	1020	Deformação C-H aromáticas no plano e deformação C-O de álcool
918	914	910	-	-	Deformação C-H aromática fora do plano
833	833	833	835	833	Deformação C-H aromática fora do plano

Outra informação que podemos obter através dos espectros é com relação à banda da carbonila que aparece entre 1690 cm^{-1} e 1710 cm^{-1}. Verifica-se que aparece com muita intensidade em todas as amostras obtidas com o uso de xilenossulfonato de sódio, com exceção da amostra 1. Estas bandas são um indicativo da quantidade de grupos carbonila presentes na lignina ou formadas

durante a extração, por meio da oxidação da lignina ocasionada durante o processo de polpação.

Comparando-se as bandas 1600 cm^{-1}e 1514 cm^{-1}, pode-se verificar que a banda 1514 cm^{-1} é maior que a banda em 1600 cm^{-1} para ligninas das amostras XSS1 e XSS 2. Já para as amostras XSS 3, XSS 4 e XSS 5 a banda em 1600 cm^{-1} é maior que a banda em 1514 cm^{-1} para as amostras, que não é esperado para ligninas do tipo HGS. Contudo, Sabatier e colaboradores (Sabatier et al., 1985) em seus estudos observaram esta inversão também para ligninas extraídas de bagaço de cana-de-açúcar, ligninas do tipo HGS. Comparando-se agora as bandas 1512-1514 cm^{-1} e 1460 cm^{-1}, verificamos que todas as ligninas apresentaram a banda 1514 cm^{-1} mais intensa, e se enquadram dentro dos padrões estabelecidos para lignina do tipo HGS por Lin e Dence. Os valores obtidos para as ligninas também são concordantes com os valores das ligninas estudadas por Sabatier e colaboradores (Sabatier et al., 1985).

A figura 40 mostra os espectros de infravermelho relativos às ligninas obtidas pelo processo de polpação utilizando somente água. A tabela 21 apresenta as bandas de absorção e as respectivas intensidades, para as amostras de ligninas obtidas nos experimentos realizados nos processos utilizando apenas água (como referência) com solvente de polpação.

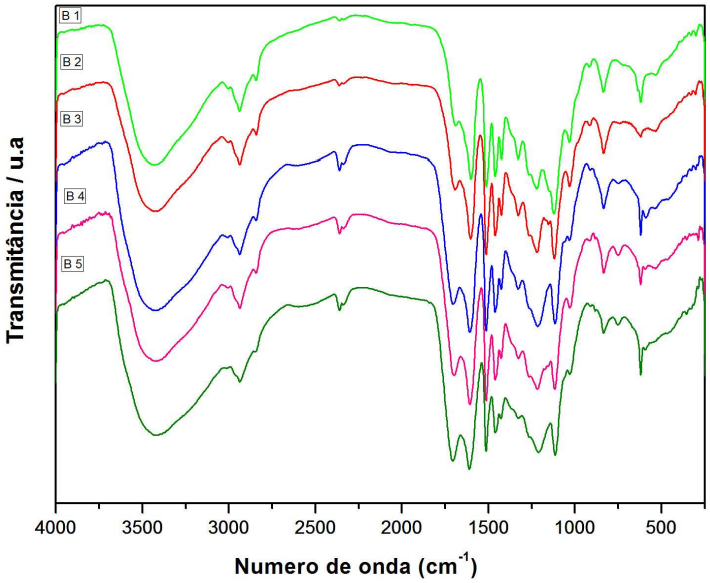

Figura 40. Espectros de infravermelho relativos às ligninas obtidas na polpação com água (branco) de fibra de bagaço de cana-de-açúcar a partir de diferentes tempos e temperaturas de trabalho. Onde: branco 1 = B 1 (150°C, 3h), branco 2 = B 2 (150°C, 10h), branco branco 3 = B 3 (170°C, 6,5h), branco 4 = B 4 (190°C, 3h) e branco 5 = B 5 (190°C, 10h).

Tabela 21. Atribuição das bandas de absorção no infravermelho para as ligninas do processo de polpação com água.

Ligninas processo					Atribuições
B 1 (150°C, 3h)	**B 2** (150°C, 10h)	**B 3** (170°C, 6,5h)	**B 4** (190°C, 3h)	**B 5** (190°C, 10h)	
3431	3431	3423	3427	3423	Estiramento O-H em pontes de hidrogênio
3003	2999	3007	3009	-	Estiramento C-H em metila e/ou meitleno
2939	2937	2935	2939	2939	Estiramento assimétrico C-H alifático
2843	2841	2841	2845	2847	Estiramento simétrico C-H alifático
1691	1691	1705	1701	1707	Estiramento C=O de ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos
1603	1605	1606	1606	1610	Vibração do anel aromático
1512	1514	1514	1514	1514	Vibração do anel aromático
1462	1460	1462	1462	1460	Deformação assimétrica C-H alifáticas
1425	1425	1427	1427	1427	Vibração do anel aromático
1327	1329	1327	1327	1329	Anel siringila mais anel guaiacila substituído em C_5
1221	1219	1215	1217	1213	Estiramento C-C e estiramento C-O em associação com estiramento C=O
1122	1119	1115	1119	1114	Deformação C-H aromáticas no plano e deformação C-O de álcool
1034	1032	1034	1030	1032	Deformação C-H aromáticas no plano e deformação C-O de álcool primário
918	914	912	914	910	Deformação C-H aromática fora do plano
835	835	835	835	835	Deformação C-H aromática fora do plano

Observando os espectros para as amostras obtidas na polpação com água, pode-se observar que todas as amostras apresentaram espectros semelhantes entre si e as amostras obtidas com xilenossulfonato de sódio. Os espectros das ligninas de polpação com água apresentaram bandas características das ligninas destacando-se 1600 cm^{-1}e 1514 cm^{-1} relativos a vibração do anel aromático das unidades guaiacila e siringila e a banda em 1325 cm^{-1} relativa as deformações do anel siringila e anel guaiacila substituído em C_5. Assim como o observado para as amostras de ligninas obtidas nas polpações utilizando o xilenossulfonato de sódio, todas as amostras apresentaram a banda relativa a C=O em 1700 cm^{-1} que aparecem em todas as amostras, mas, com menos intensidade na amostra B1.

Foram realizadas também análise das ligninas obtidas nas polpações com soda-antraquinona e polpação organossolve, os espectros de infravermelho das ligninas obtidos nestas polpações estão apresentados na figura 41. A tabela 22 apresenta as bandas de absorção e as respectivas intensidades, para as amostras de ligninas obtidas nos experimentos.

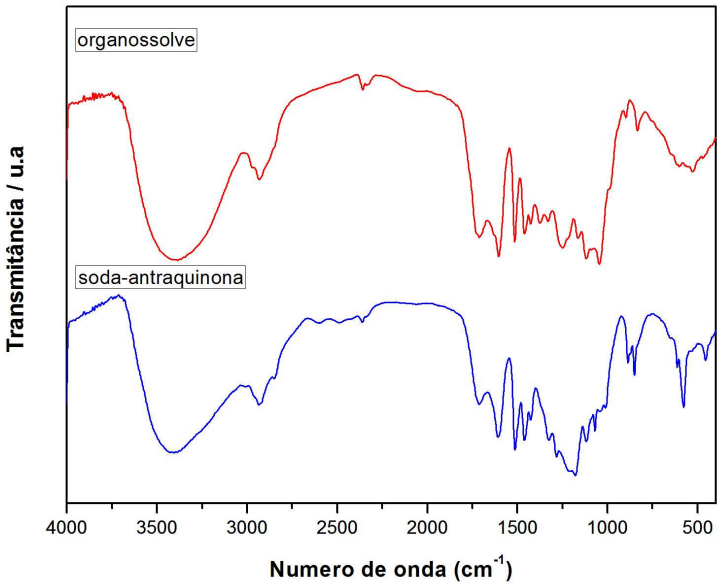

Figura 41. Espectros de infravermelho relativos às ligninas obtidas na polpação organossolve e polpação soda-antraquinona.

Tabela 22. Atribuição das bandas de absorção no infravermelho para as ligninas do processo de polpação soda-antraquinona e polpação organossolve.

Lignina processo		Atribuições
OS	SA	
3385	3404	Estiramento O-H em pontes de hidrogênio
-	3008	Estiramento C-H em metila e/ou meitleno
2935	2937	Estiramento assimétrico C-H alifático
1713	1714	Estiramento C=O de ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos
1604	1608	Vibração do anel aromático
1516	1514	Vibração do anel aromático
1462	1462	Deformação assimétrica C-H alifáticas
1425	1427	Vibração do anel aromático
1333	1327	Anel siringila mais anel guaiacila substituído em C_5
-	1284	Anel G adicionado com estiramento C=O.
1165	1178	Típico para lignina HGS: C-O em grupo éster conjugado.
1119	1117	Deformação C-H aromática no plano (típica para unidades siringila) mais álcool secundário mais estiramento C-O
-	1074	Deformação C-O em álcoois secundários e ésteres alifáticos
1045	1039	Deformação C-H aromáticas no plano e deformação C-O de álcool primário
835	850	Deformação C-H aromática fora do plano

Comparando os espectros das ligninas obtidas nos dois processos de polpação, observa-se que eles são semelhantes em sua maior parte, mostrando as bandas características para ligninas. A principal diferença, no entanto, pode ser observada na razão entre as intensidades das bandas em 1600 cm^{-1}e 1514 cm^{-1}, pode-se verificar que a banda em 1600 cm^{-1} é mais intensa que a banda em 1514 cm^{-1} na polpação organossolve, indicando que esta lignina possui maiores quantidades de unidades guaiacila, como o observado para algumas amostras para polpação com xilenossulfonato de sódio. E se enquadram dentro dos padrões estabelecidos para lignina do tipo HGS por Lin e Dence. As intensidades dessas bandas podem ser influenciadas pela presença de grupos C=O, íons carboxilato e carboidratos. Esses compostos tendem a aumentar a intensidade da banda de 1600 em relação à de 1514 cm^{-1}. Já para a polpação soda/antraquinona observa-se que a banda 1514 cm^{-1} é mais intensa que a banda em 1600 cm^{-1}, e se enquadram no esperado para lignina obtida do bagaço de cana-de-açúcar.

4.7- Composição de polissacarídeos nas polpas

As polpas obtidas no estudo de deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar tiveram a composição de polissacarídeos determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Para tanto os polissacarídeos foram submetidos a um tratamento ácido que promove a hidrólise tanto da celulose quanto das polioses, método da Lignina Klason, de maneira a obter uma solução de açúcares

que, uma vez quantificados por análise cromatográfica, permite a determinação dos teores originais de celulose e polioses na polpas.

Neste procedimento, as massas de glicose e celobiose, proporcionais às áreas obtidas nos cromatogramas dos padrões, são convertidas em celulose. Da mesma forma, as massas de xilose e arabinose são convertidas em polioses e as massas de ácido acético em grupos acetila. Da mesma forma, foram também determinados os teores de furfural e hidroximetilfurfural, os quais foram convertidos para polioses e celulose respectivamente, e a massa de ácido acético foi convertidas em grupos acetila.

As massas que foram obtidas foram divididas pela massa seca do material inicial e multiplicadas pelos fatores de conversão para celulose são, 0,90, 0,95 e 1,37 para a glicose, celobiose e hidroximetilfurfutal respectivamente. Já os fatores de conversão de xilose e arabinose para polioses é 0,88 e para furfural é de 1,29, do ácido acético a grupo acetila é 0,72. A figura 42 apresenta os cromatogramas de padrões utilizados nas análises.

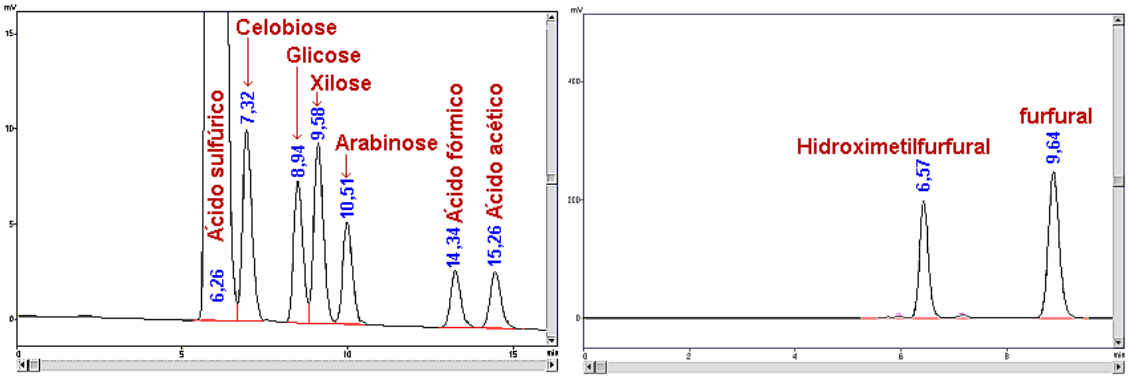

Figura 42. Cromatogramas de padrões utilizados na análise dos hidrolisados das polpas.

As tabelas 23, 24 e 25 apresentam a composição química das polpas obtidas nos processos realizados.

Tabela 23. Composição química das polpas obtidas do planejamento fatorial utilizando o processo com benzoato de sódio.

Amostra	Lignina total (%)	Celulose (%)	Polioses (%)	Total (%)
BS 1	16,91	51,43	23,70	93,0
BS 2	15,01	65,68	18,10	99,7
BS 3	11,36	76,82	12,03	101,1
BS 4	10,33	81,14	5,76	98,2
BS 5	9,65	74,22	2,28	87,1

Tabela 24. Composição química das polpas obtidas do planejamento fatorial utilizando o processo com xilenossulfonato de sódio.

Amostra	Lignina total (%)	Celulose (%)	Polioses (%)	Total (%)
XSS 1	10,06	70,87	11,95	93,8
XSS 2	9,9	75,53	7,97	94,3
XSS 3	10,64	80,07	3,88	95,5
XSS 4	11,66	80,40	0,78	93,8
XSS 5	31,73	63,45	0,74	96,9

Tabela 25. Composição química das polpas obtidas do planejamento fatorial utilizando o processo com água (branco).

Amostra	Lignina total (%)	Celulose (%)	Polioses (%)	Total (%)
B 1	19,52	55,82	10,60	86,9
B 2	17,73	71,22	8,64	98,5
B 3	17,03	74,68	3,84	96,5
B 4	21,37	78,08	0,46	100,8
B 5	37,79	53,54	0,56	92,8

Os valores de lignina total apresentados nas tabelas 23, 24 e 25 são referentes aos teores de lignina Klason insolúvel mais os teores de lignina Klason solúvel. Os teores de lignina solúvel foram obtidos a partir da técnica de

espectroscopia na região do ultravioleta, conforme a seção 3.3. O emprego desta técnica foi possível à obtenção dos valores de lignina solúvel para as amostras de polpas.

Como pode ser observado nas tabelas o balanço de massa não alcança 100% para a maioria das polpas, o que pode ser justificado pelo tempo de refluxo empregado durante a hidrólise das polpas. Com o aumento do tempo de polpação quantidades de açúcares não hidrolisados podem ter permanecido junto com a lignina insolúvel e, além disso, alguns trímeros de celulose e polioses podem ter sido formados, os quais não são detectados durante a análise cromatográfica, e podem também provocar a diminuição nos valores dos açúcares. Os valores que estão acima de 100% das amostras BS 3 e B 4 pode ser atribuído a margem de erro da análise.

Comparando-se os valores obtidos para os açúcares nas polpas (tabelas 23, 24 e 25) pode-se observar que nas polpações em condições de maiores temperaturas e tempos (BS 4, BS 5, XSS 3, XSS 4, XSS 5, B 3, B 4 e B 5) houve extensiva perda da fração de polioses, o que indica a acentuada ocorrência de reações de hidrólise do que nas outras polpas, as reações de hidrólise ocorrem preferencialmente com o envolvimento de polioses. A redução das polioses ocorreu de forma menos acentuada nas polpas de benzoato de sódio, ocorrendo de forma severa nas amostras com xilenossulfonato de sódio e água.

Observando as condições XSS 5 e B 5 observa-se baixos teores de celulose e baixíssimos teores de polioses com teores de lignina muito altos. Além disso, o teor de lignina obtido para fibra de bagaço de cana-de-açúcar que foi de 23,04%, evidenciando que essas polpas podem ter lignina residual fortemente

adsorvida nas fibras, lignina que foi redepositada, pois os tempos e temperatura de reação dessas amostras foram altos, 10 horas e 190°C, aumentando o teor de lignina residual e também que durante o processo de polpação a fração celulósica tenha sido degradada em grandes extensões. Essas condições agressivas podem favorecer a condensação da lignina e a degradação dos polissacarídeos, evidenciados pelo baixo teor de celulose.

Tabela 26. Composição química das polpas obtidas do planejamento fatorial utilizando o processo com soda/antraquinona e organossolve.

Amostra	Lignina total (%)	Celulose (%)	Polioses (%)	Total (%)
S/A	1,72	70,99	24,88	97,59
O S	3,32	85,20	10,57	99,09

Observando os valores obtidos para as polpações Soda/antraquinona e a organossolve, mostrados na tabela 26 e comparando os com os valores obtidos para as polpações utilizando os hidrótropos (tabelas 23 e 24), pode-se observar que os teores de celulose e polioses são ambos altos, indicando que esses processos foram mais seletivos na hidrólise da lignina do que os processos de polpação hidrotrópica, nas condições utilizadas. Sendo que as polpações hidrotrópicas se assemelharam aos processos organossolve nas condições de menores temperaturas e tempo de polpação, fortalecendo o observado pelo planejamento fatorial de que condições mais brandas de temperatura e tempo levam a uma melhor polpa.

5- CONCLUSÕES

A busca por novos processos de polpação visa à obtenção de bons rendimentos de polpa e elevada extensão de deslignificação. A utilização de agentes hidrotrópicos para a deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar foi realizada com esta perspectiva em mente. O planejamento experimental realizado indicou que o uso de benzoato de sódio levou a um máximo de 83,55% de deslignificação, com correspondente teor de lignina igual a 9,65% e rendimento de polpa de 38,68%. Para a polpação com xilenossulfonato de sódio os resultados foram obtidos corresponderam a rendimentos de polpa situados entre 44,61 a 58,02%, com teor de lignina residual no intervalo de 9,9 a 31,73% e correspondente extensão de deslignificação da ordem de 77%. O processo conduzido apenas com água resultou em polpas com elevados teores de lignina residual (17 a 37,8%) e com extensões de deslignificação sempre inferiores a 59%. Nestas condições os rendimentos de polpa se situaram entre 51 e 70%. Nestes experimentos, realizados a título de referência, ocorreu remoção preferencial de hemiceluloses.

A análise das condições experimentais emrpregadas nas polpações revelaram que o uso de Xilenossulfonato e de Água foram menos sensíveis às variações de tempo e temperatura, sendo as condições extremas, níveis e (+) (+), as menos eficientes, a melhor condição estudada para o xilenossulfonato de sódio comparando rendimento e teor de deslignificação foi a menor condição, níveis (-) (-), em que foi utilizada a temperatura de 150°C durante 3 horas. Por outro lado, a utilização de benzoato de sódio foi mais efetiva nas condições mais extremas de

tempo e de temperatura a condição que obteve o maior rendimento e maior deslignificação foi à condição central, na qual se utilizou temperatura de 170°C durante 6,5 horas.

Foi observado que tempos de reação muito longos levam a uma possível degradação da matriz celulósica e com um provável aumento nos teores de lignina Klason residual. A escolha correta da temperatura é de grande importância para obter grandes extensões de deslignificação. Temperaturas muito elevadas (190ºC) degradam a matriz celulósica acarretando uma queda no rendimento e aumento da lignina residual.

Através da análise dos efeitos das variáveis sobre a polpação com benzoato de sódio podemos verificar que a variável temperatura tem influência preferencial sobre os valores das respostas de rendimento, lignina residual e teor de deslignificação, a interação entre as variáveis tempo e temperatura não é significativa , podemos verificar então que o ponto central é uma condição ótima e que se caminharmos em qualquer direção de valores dentro do intervalo de valores estudados, haverá uma modificação da resposta muito pequena. O efeito na polpação com xilenossulfonato de sódio a variável de maior importância foi à temperatura sobre o rendimento e o teor de lignina residual, já para o teor de deslignificação a interação das duas variáveis foi mais significativa, sendo que a interação entre as variáveis teve influência em todas as respostas da polpação com xilenossulfonato de sódio, indicando que uma diminuição dos valores das variáveis provocaria uma melhora das três respostas estudas.

Os resultados apresentados nas análises de GPC mostraram que as ligninas solubilizadas em benzoato de sódio possuem, em geral, menores massas

molares menores e maior número de fragmentos de ligninas com massas molares diferentes, quando comparada com as ligninas obtidas na polpação com xilenossulfonato de sódio e água.

A interpretação dos espectros de FT-IR mostrou espectros similares para as ligninas das diferentes amostras, com pequenas variações de intensidade entre alguns picos. A absorção mais intensa observada na região de 1514 cm^{-1} é característica para ligninas do tipo HGS.

O processo de polpação com agentes hidrotrópicos mostrou-se menos eficiente na promoção de deslignificação quando comparado com os processos organossolve e soda/antraquinona tradicionais, demonstrando que mais estudos devem ser realizados para verificar a real limitação deste processo, em particular a possibilidade de reutilização dos licores em polpações subsequentes.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKERHOLM, M.; HINTERSTOISSER, B.; LENNART, S. Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 339, p. 569–578, 2004.

AKIA M.; FEYZI F. Thermodynamic modeling of hydrotrope solutions. **AIChE Journal,** v. 52, n. 1, p. 333-341, 2006.

ALAEJOS, J.; LO´PEZ, F.; EUGENIO, M. E.; TAPIAS, R. Soda–anthraquinone, kraft and organosolv pulping of holm oak trimmings. **Bioresource Technology,** v. 97, p. 2110–2116, 2006.

ALLAM, G. G. Modification reactions. In: SARKANEN, K. V.; LUDWING, C. H. **Lignins:** ocurrence, formation, structure and reactions. New York: John Wiley, 1971. cap 13, p. 52.

ASSUMPÇÃO, R. M. V.; PINHO, M. R. R.; CAHEN, R.; PHILIPP, P. Polpação química. In: D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel:** tecnologia de fabricação de pasta celulósica. 2.ed. São Paulo, IPT, 1988. v.1.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de energia elétrica do Brasil.** 3. ed. Brasília : ANEEL, 2008. 236 p.

AZIZ, S.; SARKANEN, K. V. Organosolv pulping – a review. **TAPPI Journal**, v. 72 , n. 3 , p.169-175 , 1989.

BALOGH, Débora Terezia. **Efeito de variáveis do processo de deslignificação organossolve de *Eucalyptus grandis***. 1993. 110f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.

BALOGH, Débora Terezia. **Efeito de solvente na obtenção de ligninas pelo processo organosolv**. 1989. 110f. Dissertação (Mestrado em Físico-Químico) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.

BALOGH, D. T.; CURVELO, A. A. S.; DE GROOTE, R. A. M. C. Solvent effects on organosolv lignins from *Pinus caribaea hondurensis.* **Holzforschung,** v. 46, p. 343-348, 1992.

BARROS NETO, B.; SACARMINIO, I. S.; BRUNS. R. E. **Como fazer experimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001. 480p.
BARTON, A. F. M. Solubility parameters. **Chemistry Review**, v. 75, p. 731-753, 1975.

BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. **Chemometric:** a practical guide. New York: John Wiley, 1997. 341p.

BOTARO, V. R. **Análise e caracterização por métodos físico-químicos da lignina de bagaço de cana-de-açúcar obtida pelo processo acetossolve.** 1992. 104f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters.** New York: John Wiley, 1978. 645p.

BRAUNS, F. E.; BRAUNS, D. A. **The chemistry of lignin.** New York: Academic Press, 1960. 381p.

BROWNING, L. **Methos of wood chemistry.** New York :Interscience Publishers, 1967. 439p.

CARASCHI, J. C.; CAMPANA, S. C. F; CURVEVELO, A. A. S. Preparação e caracterização de polpas para dissolução obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. Jul/Set, p.24-29, 1996.

CHEN, X.; MICHAEL, J. C. Hydrotrope-induced autocatalysis in the biphasic alkaline hydrolysis of aromatic esters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 249, p. 172 – 179, 2002.

CHIANG, V. L.; FUNAOKA, M. The formation and quantity of diphenylmethane type structures in residual lignin during kraft delignification of Douglas Fir. **Holzforschung**, v. 42, p. 385-391, 1988.

COLOM, X.; CARRILLO, F. Crystallinity changes in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatment. **European Polymer Journal,** v. 38, p. 2225–2230, 2002.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Safra 2007/2008, terceiro levantamento, acompanhamento da safra brasileira cana-de-açúcar.** Brasília: CONAB, 2007. 13p.

COSTA NETO, P. R., ROSSI, L. F. S., ZAGONEL, G. F., RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleos diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, p. 531-537, 2000.

CURVELO, A. A. S. **Processos de deslignificação organossolve.** 1992. 94f. Tese (Livre Docência) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel:** tecnologia de fabricação de pasta celulósica. 2.ed. São Paulo: IPT, 1988. v.1, p. 45-105.

EKMAN, K. H.; LINDBERG, J. J. Notes on the solubility of lignins in binary organic solvent mixtures. **Suomen Kemi,** v. B39, p. 89-96, 1996.

ESTEBAN, R., P. **Polpação estanol-água de bagaço de cana-de-açúcar. Estudo cinético e derivatização da polpa obitida.** 1995. 124 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.

EVANS, R.; NEWMAN, R. H.; ROICK, U. C.; SUCKLING, I. D.; WALLIS, A. F. A. Changes in cellulose crystallinity duryng kraft pulp. **Holzforschung,** v. 49, p. 498-504, 1995.

FENGUEL, D.; WEGENER, G. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions.** Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 613p.

FERNANDEZ, N.; MORCK, R.; JOHNSRUD, S.C.; KRINGSTAD, K.P. C-13 NMR-study on lignin from bagasse. **Holzforschung**, v. 44, n. 1, p. 35-38, 1990.

FRIBERG, S. E.; LOCHHEAD, R. V.; BLUTE, I.; WÄRNHEIM T. Hydrotropes - performance chemicals. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 25, n. 3, p. 243–251, 2004.

FRIBERG, S. E.; YANG, J.; HUANG, T. A reversible extraction process of phenethyl alcohol, a fragrance. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. *35*, p. 2856 – 2859, 1996.

FRIBERG, S. E.; BRANCEWICZ, C.; MORRISON D.S. O/W Microemulsions and hydrotropes: the coupling action of a hydrotrope. **Langmuir,** v. 10, p. 2945 – 2949, 1994.

GONÇALVES, R. A .; BENAR, P.; COSTA, S. M.; RUZENA, D. S.; MORIYA, R. Y.; LUZ, S. M.; FERRETTI, L. P. Integrated processes for use of pulps and lignins obtained from sugarcane bagasse and straw". **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 121-124, p. 821-836, 2005.

HODGDON T. K., KALER E. W. Hydrotropic solutions. **Current Opinion in Colloid and Interface Science,** v. 12*,* p. 121–128, 2007.

HON, D.N.S. Chemical modification of cellulose. In: HON, D.N.-S. (Ed.) **Lignocellulosic materials chemical modification of lignocellulosic materials.** Hong Kong: Marcel Dekker, 1996. p. 384.

INSTITUTO CUBANO DE INVESTIGACIONES DE LOS DERIVADOS DE LA CAÑA DE AZUCAR. (ICIDCA). **Manual de los derivados de la caña de azucar**. México:GEPLACEA, 1990. 447p.

KADLA, J. F.; GILBERT, R. D. Cellulose structure: a review. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 34, p. 197-216, 2000.

KLOCK, H.; MUÑIZ, G. I.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira.** 3 .ed. Paraná: UFPR, Setor de Ciências Agrárias, Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, 2005. Disponível em: <http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimicadamadeira/quimicadamadeira.pdf>. Acesso em: 12 set. 2007.

KORPINEN, R.; FARDIM, P. Extração de lignina de biomassa de madeira mediante uma solução hidrotrópica. **O Papel**, v. 70, p. 69-82, 2009.

KHRISTOVA, P.;KORDSACHIA, O.; PATT,R.; KARAR, I.; KHIDER, T. Environmentally friendly pulping and bleaching of bagasse. **Industrial Crops and Products,** v. 23, p. 131–139, 2006.

KUMAR, S.; PARVEEN, N.; KABIR-UD-DIN. Additive-induced association in unconventional systems: a case of the hydrotrope. **Journal of Surfactants and Detergents,** v. 8*,* p. 109–114, 2005.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry.** Berlin/New York: Springer-Verlag, 1992. 578p.

LINDNER, A.; WEGENER, G. Characterization of lignins from organosolv pulping according to organocell process. Part 2. Residual lignin. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 9, p. 443-465, 1989.

LIU, C. F.; REN, J. L.; XU, F.; LIU, J. J.; SUN, J. X.; SUN, R. C. Isolation and characterization of cellulose obtained from ultrasonic irradiated sugarcane bagasse. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v. 54, p. 5742-5748, 2006.

McDONOUGH, T. J. The chemistry of organosolv delignification. **TAPPI Journal**, v. 76, n. 8, p.186-193, 1993.

MANSFIELD, S. D.; MEDER, R. Cellulose hydrolysis the role of monocomponent cellulases in crystalline cellulose degradation. **Cellulose**, v. 10, p. 159-169, 2003.

MCKEE R. H. Use of hydrotropic solutions in industry. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. *38*, n. 4, p. 382-384, 1946.

MCKEE R. H. **Recovery of cellulose and lignin from wood.** US n. P.I. 2308564, 19 jan. 1943.

MARTÍN,C.; LÓPEZ, Y.; PLASENCIA, Y.; HERNÁNDEZ, E.; Characterization of agricultural and agro-industrial residues as raw materials for ethanol production. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 20, n. 4, p. 443-447, 2006.

MEIRELES, C. S. **Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados.** 2007. 80 f. Disertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

MELO, S.Q.S.; FRANÇA, A.F.S.; LIMA,M.L.M.; RBEIRO, D.S.; MIYAGI, E.S.; REIS, J.G. Parâmetros do valor nutritivo de nove variedades de cana-de-açúcar cultivadas sob irrigação. **Ciência Animal Brasileira**, v. 7, n. 4, p. 373-380, 2006.

MONTANARI, S. **Processos de deslignificação organossove: efeito da concentração de catalisador e do tempo de reação; utilização de ligninas na preparação de uretanas e poliuretanas.** 1994. 169 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos , 1994.

MORAIS, S. A. L., NASCIMENTO, E. A., MELO, D. C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I – estudo dos constituintes macromolecualres e extrativos voláteis. **Revista Árvore,** v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005.

MORIYA, R.Y.; DUARTE, M.M.C.; MEDEIROS, M.B.; GONÇALVES, A.R. Obtenção de polpa etanol-água de palha de cana-de-açúcar e branqueamento enzimático da polpa obtida, In: VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, 6., 2006, p. 2438-2441, 2006. Disponível em: <http://www.scribd.com/doc/10280694/Polpa-Etanol-agua>. Acesso em: 07 jun 2009.

NEUBERG C. Hydrotropic phenomena. **Journal of the Chemical Society**, v. 110, p. 555-559, 1916.

NEUMANN M. G.; SCHMITT C. C.; PRIETO K. R.; GOI B. E. The photophysical determination of the minimum hydrotrope concentration of aromatic hydrotropes. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 315, p. 810–813, 2007.

NIMZ, H. Beech lignin – proposal of a constitutional scheme. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 13, p. 313-321, 1974.

NIMZ, H. H. **Lignin-based wood adhesives, em wood adhesives:** chemistry and techonology. New York : Marcel Dekker, 1983. cap, 5; p. 247-288.

OH, S. Y.; YOO, D. I.; SHINB, Y.; SEOC, G. FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. **Carbohydrate Research**, v. 340, p. 417–428, 2005.

ORLANDO, U.S.; BAES, A.U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 195-198, 2002.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane Bagasse. **Bioresource Technology**, v.74, p. 69-80, 2000.

PASZNER, L.; CHO, H. J. Organosolv pulping - acidic catalysis options and their effect on fiber quality and delignification. **TAPPI Journal**, v. 72, n. 2, p. 135-142, 1989.

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

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

PATURAU, J.M. **By-products of the cane sugar industry**; New York:Elsevier; 1969. 274 p.

PEARL, I. Annual review of lignin chemistry. **Tappi**, v. 51, p. 83A-102A, 1968.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v. 16, n. 5, p. 435 – 448, 1993.

PIMENTA, M. T. B. **Utilização no estado sub/supercrítico na polpação de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda.*** 2005. 178 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos , 2005.

PRIETO, K. R. **Determinação da concentração hidrotrópica mínima de hidrótropos aromáticos.** 2007. 118 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos , 2007.

RAMESH N.; JAYAKUMAR C.; GANDHI N. N. Effective separation of petro products through hydrotropy. **Chemical Engineering and Technology**, v. 32, n. 1, p. 129–133, 2009.

REIS, O. P. N. **Fundamentos para viabilização econômica da utilização de matérias-primas de fontes renováveis na fabricação de bens de consumo.** 2003. 116 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento e Gestão Estratégica da Manufatura) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SABATIER, J.; FERNANDEZ, N.; ROMERO, N.; SARDIÑAS, O. Structural-changes in bagasse lignin by chemimechanical and kraft pulping processes. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 19, n. 5, p. 543-548, 1985.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas – Método de obtenção e caracaterização química. **Ciência Rural**, v.31, n.5, p.917-928, 2001.

SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins:** occurrence, formation, structure and reactions. New York: John Wiley, 1971. 916p.

SARKANEN, K. V. Chemistry of solvent pulping. **TAPPI Journal**, v. 65, n. 3, p. 215-222, 1990.

SCHUERCH, C. The solvent properties of liquids and their relation to the solubility, swelling, isolation and fractionating of lignin. **Journal of american chemical society**, v. 74, p. 5061-5067, 1952.

SENE, L.; CONVERTI, A.; FELIPE, M. G. A.; ZILLI, M. Sugarcane bagasse as alternative packing material for biofiltration of benzene polluted gaseous streams: a preliminary study. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 153–157, 2002.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry:** fundamentals and applications. New York: Academic Press, 1981. 223p.

SUNDQUIST, J. The multiform nature of residual lignin in chemicals pulps. **Wood and Pulping Chemistry Symposium Proceedings**, v. 1, p. 23-25, 1985.

SUZUKI H.; SUNADA H. Mechanistic studies on hydrotropic solubilization of nifedipine in nicotinamide solution. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin,** v. 46, n. 1, p. 125-130 1998.

TATSUMI, D.; ZAIMA, N.; MATSUMOTO, T.; SUGIYAMA, H.; TAKAHASHI, H. Hydrotropic Pulping and Biobleaching of Kenaf. **Journal of Society of Materials Science of Japan,** v. 55, n. 4, p. 363-366, 2006.

TAN, S. S. Y.; MACFARLANE, D. R.; UPFAL, J.; EDYE, L. A.; DOHERTY, W. O. S.; PATTI, A. F.; PRINGLE, J.M.; SCOTT, J. L. Extraction of lignin from lignocellulose at atmospheric pressure using alkylbenzenesulfonate ionic liquid. **Green Chemistry**, v. 11, p. 339–345, 2009.

TRAYNARD, P.; EYMERY, A. Delignification des vegetaux par les solutions hydrotropiques. I - mecanisme de la delignification. **Holzforschung**, v. 9, p.172-177, 1955.

TRIANA, O.; LEONARD, M.; SAAVEDRA, F.; FERNÁNDEZ, N.; GÁLVEZ, G.; PEÑA, E. **Atlas del bagazo de la caña de azucar of sugarcane bagasse.** GEOPLACEA, 1990, 143 p.

WAGLE, V. B.; GAIKAR, V. G. Vapor Pressure Osmometry and Conductivity Studies of Aqueous Solutions of Sodium Alkyl Glycol Sulfates and Sodium Alkyl Carbitol Sulfates as Hydrotropes. **Journal of Chemical and Engineering Data,** v. 54, p. 1775–1781, 2009.

WALLIS, A. F. A. Solvolysis by acids and bases. In: SARKANEN, K. V.; LUDWING, C. H. **Lignins:** ocurrence, formation, structure and reactions. New York: John Wiley, 1971. cap. 9, p. 345.

XU, F.; SUN, J. X.; LIU, C. F.; SUN, R. C. Comparative study of alkali- and acidic organic solvent-soluble hemicellulosic polysaccharides from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Research**, v. 341, p. 253–261, 2006.

ZANDERSONS, J.; GRAVITISB, J.; KOKOREVICSA, A.; ZHRINSHA, A.; BIKOVENSA, O.; TARDENAKAA, A.; SPINCEA, B. Studies of the Brazilian sugarcane bagasse carbonisation process and products properties. **Biomass and Bioenergy**, v.17, p. 209-219, 1999.

ZYKWINSKA, A. W.; RALET, M. C. J.; GARNIER, C. D.; THIBAULT, J. F. J. Evidence for vitro binding of pectin side chains to cellulose. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 139, p. 397-407, 2005.