UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

BÁRBARA BRANQUINHO DUARTE

**Processo de polpação aplicado às frações interna e externa do bagaço de
cana-de-açúcar**

São Carlos

2013

BÁRBARA BRANQUINHO DUARTE

**Processo de polpação aplicado às frações interna e externa do bagaço de
cana-de-açúcar**

Versão Corrigida
Original na Unidade

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

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

Orientador: Prof. Dr. Antônio Aprigio da Silva Curvelo.

São Carlos

2013

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

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

D812p Duarte, Bárbara Branquinho
Processo de polpação aplicado às frações interna e externa do bagaço de cana-de-açúcar / Bárbara Branquinho Duarte; orientadora Antonio Aprigio da Silva Curvelo. São Carlos, 2013.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos; Instituto de Física de São Carlos; Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, 2013.

1. Cana-de-açúcar. 2. Colmo. 3. Fracionamento. 4. Sacarose. 5. Biomassa. I. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação ao original defendido em 14 de fevereiro de 2013, seguindo as orientações da comissão julgadora, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, abril de 2013.

Bárbara Branquinho Duarte

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Simone e César por todo amor, carinho e apoio incondicional. Minha irmã Victória e minha avó Ignês pelo amor e carinho. Aos familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Aprigio pela amizade, apoio, orientação e incentivo tornando possível a realização deste trabalho.

A Márcia Zambon pela amizade e ajuda nas análises cromatográficas;

Ao Luiz Ramos pela amizade e apoio.

Ao Luisão pela amizade e auxílio no laboratório.

A Maria Evangelina Vallejos pela amizade, apoio e auxílio.

Aos colegas e amigos de trabalho Karen, Lísias, Leandro, Marcelo, Glauco e Jonathan pelo apoio, companheirismo e contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos grandes amigos Leticia, Juliana, Arianne, Jefferson e em especial João Paulo que moram no meu coração.

Aos amigos Carla, Lucíola e Silvio (Juba) pela amizade, apoio e companheirismo.

A Capes pela bolsa concedida.

Ao departamento de Ciência e Engenharia de Materiais e ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC) pela oportunidade.

A minha família que tanto amo.

“Não confunda derrotas com fracasso nem vitórias com sucesso. Na vida de um campeão sempre haverá algumas derrotas, assim como na vida de um perdedor sempre haverá vitórias. A diferença é que, enquanto os campeões crescem nas derrotas, os perdedores se acomodam nas vitórias.”

Roberto Shinyashiki

RESUMO

DUARTE, B. B **Processo de polpação aplicado às frações interna e externa do bagaço de cana-de-açúcar**. 81p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

A produção de etanol de primeira geração já está consolidada em nosso país e a crescente necessidade de aumento de produção tem movimentado pesquisadores da academia e da indústria em direção ao desenvolvimento da tecnologia de etanol de segunda geração a partir do aproveitamento do bagaço e da palha de cana-de-açúcar. O colmo da cana-de-açúcar é constituído de feixes fibrovasculares dispersos em tecido parenquimatoso e envolvido em sua parte externa pela casca. Embora esteja concentrada no tecido parenquimatoso, a extração do caldo é realizada a partir do esmagamento de todo o colmo. Este processo exige o emprego de maiores pressões de esmagamento e fornece um material (bagaço) bastante heterogêneo que dificulta a possível separação das frações fibra e medula. Visando a obtenção de frações mais homogêneas, bem como facilitação do processo de extração, este trabalho propõe a separação prévia das frações externas (casca) e internas (miolo) da cana-de-açúcar e posterior tratamento das mesmas por processos de deslignificação (polpação). A produção das amostras foi realizada a partir de colmos de cana-de-açúcar pela produção de discos de um centímetro de espessura, cortados perpendicularmente à direção do crescimento. A partir dos discos e empregando punções de diferentes diâmetros foram produzidos anéis externos (casca) e discos internos (miolo) com diferentes espessuras/diâmetros. Cada um dos anéis/discos foi esmagado em prensa hidráulica e as frações resultantes submetidas

a dois processos de polpação (Soda e Organossolve). O caldo obtido pelo esmagamento das diferentes frações foi analisado quanto ao volume produzido, concentração de açúcares e presença de extrativos. A prensagem das frações miolo permite a recuperação de um caldo mais claro e na mesma quantidade que a obtida da prensagem da fração integral. A fração casca concentra os extrativos (principalmente ceras) e apresenta baixo teor de umidade (da ordem de 40%) quando comparado às frações integral e miolo. A polpação soda foi realizada a 160°C durante 60 minutos e a polpação organossolve a 190°C durante 150 minutos. Nestas condições, a polpação Soda preservou em maior extensão as hemiceluloses e, como consequência, produziu polpas com maiores rendimentos quando comparado com o processo Organossolve. As polpas obtidas das frações casca e das frações miolo, apresentaram, respectivamente, as maiores e as menores concentrações de lignina residual. A separação prévia das frações casca e miolo podem levar a economia no processo de obtenção de etanol de 1ª geração. Os resíduos da prensagem (bagaço fracionado) podem se constituir de substratos mais adequados para aproveitamento da fração fibrosa (casca) e para produção de etanol de 2ª geração (a partir da fração miolo).

Palavras-chave: Cana-de-açúcar, colmo, fracionamento, sacarose, polpação, biomassa.

ABSTRACT

DUARTE, B. B. **Pulping process applied to internal and external fractions of bagasse from sugarcane.** 81p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

The production of first generation ethanol is already consolidated in our country and the growing need for increased production has moved researchers from academia and industry toward the development of technology for second generation ethanol from sugarcane bagasse and straw. The stalk of sugarcane consists of fibrovascular bundles dispersed parenchymal tissue and involved in their outer hulls. Although concentrated in parenchymal tissue, the extraction of the juice is made from the crushing of the whole stalk. This process requires the use of high pressures and provides a crushed material (bagasse) that is quite heterogeneous and difficult the separation of the fiber and pith fractions. In order to obtain more homogeneous fractions as well as facilitation of the extraction process, this work proposes the previous separation of the external (rings) and internal fractions (core) of sugarcane and the subsequent treatment of the fractions by using delignification (pulping) processes. The production of the samples was made from stalks of raw sugarcane by cutting discs of about one centimeter thick, perpendicular to the direction of growth. The external layer (rings) were separated from the internal one (disks) by using punches with different diameters. Each of the rings / disks were crushed in a hydraulic press and the resulting fractions were submitted to two pulping processes

(Soda and Organosolv). The juice obtained by crushing the different fractions was analyzed by determining the volume produced, sugar concentration and presence of extractives. The pressing of the disks allows the recovery of a lighter juice and the same volume as the obtained from the integral fraction (whole stalk). The bark fraction concentrates the extractives (mainly waxes) and has a low moisture content (around 40%) when compared to the integral and disk fractions. The soda pulping was carried out at 160 °C for 60 minutes and the organosolv pulping at 190 °C for 150 minutes. Under these conditions, soda pulping preserved in a greater extent the hemicelluloses and as a consequence, produced pulps with higher yield when compared to the organosolv process. Pulps obtained from the bark and core fractions showed, respectively, the higher and lower concentrations of residual lignin. The previous separation of the bark and core fractions can lead to savings in the process of obtaining first generation ethanol. The residue from the crushings (fractionated bagasse) may be more appropriate to valorize the fiber fraction (bark) and for production of second generation ethanol (from the core).

Keywords: Sugarcane, culm, fractionation, sucrose, pulping, biomass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Vista de um Canavial	30
Figura 2. Mesa alimentadora, esteiras e moenda de três rolos.....	34
Figura 3. Conjunto de Moagem	35
Figura 4. Colmo da cana-de-açúcar	38
Figura 5. Corte transversal da parte externa do entrenó	40
Figura 6. Bagaço integral de cana-de-açúcar (microscópio ótico, 425 x)	43
Figura 7. Representação da molécula de celulose.....	44
Figura 8. Açúcares componentes das hemiceluloses	46
Figura 9. Precursores primários na formação da molécula de lignina: álcool p-cumarílico (I), álcool coniferílico (II) e álcool sinapílico (III).	47
Figura 10. Modelo estrutural de lignina de folhosa (<i>Fagus sylvatica</i>) proposto por Nimz.	50
Figura 11. Reações na polpação soda. Clivagem da ligação β -O-4 em unidades eterificadas	54
Figura 12. Reações de formação de intermediário metileno-quinona	55
Figura 13. Reações de condensação de ligninas em meio ácido.....	56
Figura 14. Discos com aproximadamente 1 cm de espessura	58
Figura 15. Prensa hidráulica e extrator.	59
Figura 16. Miolo prensado.....	60
Figura 17. Casca prensada	60
Figura 18. Reator de aço inoxidável 304 utilizado nos experimentos.....	63
Figura 19. Tubo com amostra para ser inserido na autoclave	67
Figura 20. (a) Caldo extraído do miolo e (b) Caldo extraído do disco integral	79
Figura 21. Reta de calibração para Sacarose realizada em Refratômetro.	80
Figura 22. Polpa dos anéis (casca)	85
Figura 23. Polpa dos discos sem anéis (miolo)	85
Figura 24. Polpa dos anéis (casca)	89
Figura 25. Polpa dos discos sem anéis (miolo)	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química da cana-de-açúcar madura e sadia (%).....	32
Tabela 2. Volume de caldo extraído (média de 03 medidas) em função da carga aplicada.....	75
Tabela 3. Carga correspondente à leitura da prensa e valor real de pressão aplicada	75
Tabela 4. Quadro resumo do processo de extração: Volume total extraído; massa e umidade do resíduo obtido (bagaço) e relação volume extraído/massa bagaço.....	77
Tabela 5. Análises do caldo realizados em Refratômetro (média de 3 determinações).....	81
Tabela 6. Teor de extrativo dos discos integrais, da casca e do miolo.	82
Tabela 7. Rendimentos do processo de polpação soda/antraquinona.....	87
Tabela 8. Rendimentos do processo de polpação organossolve.	90
Tabela 9. Valores de lignina insolúvel e solúvel presentes nas matérias-primas.....	92
Tabela 10. Teores de cinzas nas polpas obtidas a partir dos discos com anéis, discos sem anéis e anéis.	94
Tabela 11. Composição química dos discos integrais e suas respectivas frações (casca e miolo) - Polpação Soda/Antraquinona.	95
Tabela 12. Composição química dos discos integrais e suas respectivas frações (casca e miolo) - Polpação organossolve.....	96
Tabela 13. Rendimento Depurado e teor de ligninas das polpas soda e organossolve.	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

CNA – Confederação Nacional da Agricultura

ICIDCA - Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar

GEPLACEA - Grupo de Países Latino americanos y del Caribe Exportadores de Azúcar

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

HMF - Hidroximetilfurfural

PTFE - Politetrafluoretileno

LISTA DE SÍMBOLOS

°Brix - Porcentagem em massa de sólidos solúveis contida em uma solução de sacarose.

Mesh - Número de aberturas por polegada linear. As peneiras de granulometria são de diferentes aberturas e padronizadas internacionalmente. Quanto maior o número mesh, menor o tamanho da partícula retida. Ex.: mesh 10 equivale a abertura de 1,7 mm.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	27
1.1 Biomassa	27
1.2 Evolução do programa nacional do álcool – Proálcool.....	28
1.3 A Cana-de-açúcar	30
1.3.1 Composição da cana-de-açúcar	31
1.3.2 Processo de colheita e extração do caldo de cana-de-açúcar.....	33
1.3.3 Morfologia do Caule	36
1.3.4 Anatomia do Caule	39
1.4 O Bagaço da cana-de-açúcar.....	41
1.4.1. Celulose.....	43
1.4.2. Hemiceluloses	45
1.4.3. Lignina	47
1.4.4. Extrativos	50
1.5 Processos de Deslignificação.....	51
1.5.1. Processo Soda	52
1.5.2. Processos Organossolve	54
2. OBJETIVOS.....	57
3. MATERIAIS E MÉTODOS	58
3.1. Matéria-prima	58
3.2. Amostragem.....	59
3.3. Teor de Extrativos	61
3.4. Análise do Caldo de Cana	62
3.5. Processo de Deslignificação Organossolve	62
3.6. Processo de Deslignificação Soda/Antraquinona	64
3.7. Determinação da lignina Klason insolúvel	66
3.8. Determinação da lignina Klason solúvel	68
3.9. Caracterização da Matéria-prima.....	69
3.9.1. Teor de Umidade	69
3.9.2. Teor de Cinzas.....	70
3.9.3. Cromatografia líquida de alta eficiência	71
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	73

4.1 Caracterização da Matéria-prima	73
4.2 Análises da Extração do caldo da Cana-de-açúcar	74
4.2.1. Determinação da concentração de açúcar	79
4.3 Teor de Extrativos	82
4.4 Deslignificação Soda/Antraquinona	84
4.5 Deslignificação Organossolve	88
4.6 Determinação de Lignina Insolúvel e Lignina Solúvel	91
4.7 Determinação das Cinzas	93
4.8. Determinação dos teores de Celulose e Hemicelulose	94
5. CONCLUSÕES.....	99
6. REFERÊNCIAS	101

1. INTRODUÇÃO

1.1 Biomassa

As mudanças climáticas e a elevação nos custos da extração do petróleo, aliadas às necessidades de produção de energia, têm motivado uma corrida pela produção de combustíveis alternativos, preferencialmente de fontes renováveis.

Atualmente, a maioria dos países está promovendo ações para que as energias alternativas renováveis tenham participação significativa em suas matrizes energéticas. A motivação para essa mudança é a necessidade de redução do uso de derivados do petróleo e da dependência energética em relação aos países exportadores de petróleo. Além destes fatos, a redução no consumo dos derivados do petróleo também diminui a emissão de gases causadores do efeito estufa (CORTEZ; LORA; GOMEZ, 2008).

Nesse cenário, o Brasil se destaca como o país com avanços em tecnologias através de políticas públicas em diversas áreas do conhecimento, sendo pioneiro no domínio tecnológico da produção e utilização do etanol obtido da cana-de-açúcar (CORTEZ, 2010). Seguindo este desenvolvimento, o bagaço de cana-de-açúcar apresenta um grande potencial como material lignocelulósico, em particular como fonte dos principais componentes macromoleculares do tecido vegetal: celulose, hemicelulose e lignina. Neste sentido, um grande número de pesquisas vêm sendo realizadas para viabilizar o uso de materiais lignocelulósicos como matéria prima para produção de etanol de segunda geração, tendo como objetivo principal a

diminuição de custos na produção de etanol sem aumentar a área plantada. Diferentes matérias primas lignocelulósicas podem ser empregadas para a produção de açúcares fermentescíveis por hidrólise ácida e/ou enzimática. Dentre os fatores que determinam a escolha da matéria prima destacam-se a disponibilidade e o custo. A utilização do bagaço de cana como matéria-prima para a produção de biocombustíveis apresenta uma série de vantagens, tais como: disponibilidade em grandes quantidades, baixo custo e o fato de ser um subproduto de processo consolidado de produção (CORTEZ; LORA; GOMEZ, 2008; OLIVÉRIO; HILST, 2005).

Outra possível fonte de material celulósico é a folhagem ou palha da cana-de-açúcar, que passaram a ser preservadas da queimada realizada antes da colheita pelo uso de colheitadeiras automáticas. A Lei estadual nº 3.357/2007 estabelece a proibição da queima pré-colheita, tornando a palha uma fonte disponível, que pode ser aproveitada para geração de energia ou como matéria-prima para diferentes aplicações (CORTEZ; LORA; GOMEZ, 2008).

1.2 Evolução do programa nacional do álcool – Proálcool

O Programa Nacional do Álcool foi criado em 1975 por meio da Lei nº 76.593, com o objetivo de estimular a produção do álcool a partir da cana-de-açúcar e atender as necessidades do mercado interno e externo (BIODIESELBR, 2011). Direcionada principalmente para utilização em motores automotivos nas décadas dos anos 70 e 80, o apoio governamental para seu rápido crescimento (projeto

Proálcool) facilitou a obtenção de subsídios para ampliar as indústrias de álcool no país, assim como para a instalação de novas unidades produtoras e assim aumentar a capacidade de produção de álcool (CALLE; BAJAY; ROTHMAN, 2005).

Por outro lado, a decisão de produzir álcool a partir de cana-de-açúcar também foi influenciada pela queda do preço do açúcar no mercado internacional, tornando-se mais vantajosa a produção de álcool em vez de açúcar. Nessa época o menor custo do álcool fez com que se tornasse uma alternativa ao uso da gasolina (devido aos aumentos constantes do preço do petróleo no mercado internacional - crise do petróleo na década de 70), com a consequente redução na quantidade de petróleo importado (BIODIESELBR, 2011).

O Proálcool foi extinto no início dos anos de 1990, este incentivo governamental continua em termos de políticas energéticas para a produção de álcool, porém, sem os subsídios ao financiamento que existiam durante o programa (CALLE; BAJAY; ROTHMAN, 2005).

O investimento necessário para o desenvolvimento do Proálcool foi de aproximadamente 12 bilhões de dólares nas décadas de 70 e 80 e proporcionou ao país uma economia de cerca de 29 bilhões de dólares em divisas. Este investimento resultou na duplicação da produção de etanol por hectare e à redução do custo em média de 3,5% ao ano nos últimos 20 anos. Estima-se ainda que houve uma redução adicional de 23% nos preços como resultado de inovações e melhoramentos nos setores agrícola e industrial (CALLE; BAJAY; ROTHMAN, 2005; CALLE; CORTEZ, 1998).

1.3 A Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar, ilustrada na Figura 1, como na maioria das plantas é constituída por raiz, caule e folhas. O caule é o órgão onde se acumulam a maior quantidade dos açúcares, sendo os mais importantes a glicose, a frutose e a sacarose (ICIDCA, 1990). Este último é o de maior interesse para indústria sucroalcooleira e atinge sua maior concentração nos colmos no estágio de maturação (colheita) (LOPEZ, 2011).

Figura 1. Vista de um Canavial. Fonte: Notícias CNA, 2012.

A Cana-de-açúcar da espécie *saccharum officinarum* é atualmente a principal fonte de sacarose. A história desta planta tem um provável início no sudoeste asiático e Índias Ocidentais. Atualmente estas regiões compreendem a Indonésia, Tailândia, Vietnã, e Camboja. Sua dispersão começou no Egito por volta do ano 600 d.C. e avançou para o Ocidente, chegando na Espanha por volta do ano de 750 d.C (LOPEZ, 2011). Espanha e Portugal, na época de desenvolvimento da exploração

marítima, expandiram o cultivo da cana por todas as regiões tropicais e subtropicais, espalhando esta planta pelas ilhas do oceano atlântico (ilha de Cabo verde, Açores, Madeira e outras), chegando na América Central pela ilha de São Domingos levada por Cristóvão Colombo. No Brasil foi introduzida em 1500 pela coroa portuguesa a fim de garantir a posse da nova terra (SOUZA, 1998).

1.3.1 Composição da cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é formada por uma parte sólida (fibras) e por uma parte líquida (caldo); o caldo constituído por uma solução contendo vários componentes dissolvidos em água, sendo a sacarose o principal composto.

A composição físico-química da cana-de-açúcar pode variar em concentração dos diferentes constituintes por alguns fatores, tais como, variedade da cana-de-açúcar, clima, solo, estágio de desenvolvimento da planta, adubação, entre outros. A Tabela 1 apresenta a variação de composição da cana-de-açúcar (DELGADO; CÉSAR, 1977).

O teor de sacarose (ou porcentagem - %) no caldo de cana é extremamente importante porque se verifica a quantidade e a qualidade de açúcar e álcool que serão produzidos. No estado de São Paulo a porcentagem de sacarose contida no caldo esta na faixa de 13 a 18 % (LOPES, 2011).

Quando a glicose e frutose se encontram em quantidades elevadas no caldo, isto indica que a cana-de-açúcar não está madura, ou que está em processo de degradação por um tempo longo de espera entre o seu corte e processamento.

Atualmente o bagaço de cana-de-açúcar representa um produto de alto valor econômico para as usinas devido ao seu uso como combustível nas caldeiras para a geração de energia para o funcionamento das operações do processo de produção. Algumas unidades agroindustriais alcançam produção de energia suficiente para que o seu excesso seja comercializado para as companhias de distribuição de energia elétrica. Um teor de fibras muito baixo (menor que 12%) pode ocasionar uma baixa produção de bagaço. Um teor de fibras muito elevado (maior que 14%) pode resultar no desgaste excessivo das moendas, prejudicando o rendimento de extração do caldo (LOPES, 2011).

Tabela 1: Composição química da cana-de-açúcar madura e sadia (%).

Água	74,5 (65 a 75)
Açúcares	14,0 (12 a 18)
Sacarose	12,5 (11 a 18)
Glicose	0,9 (0,2 a 1,0)
Frutose	0,6 (0,0 a 0,6)
Fibras	10 (8 a 14)
Celulose	5,5
Lignina	2,0
Pentosana	2,0
Arabana (goma)	0,5
Cinzas	0,5 (0,4 a 0,8)
SiO ₂	0,25
K ₂ O	0,12
P ₂ O ₅	0,07
CaO	0,02
SO ₃	0,02
NaO	0,01
MgO	0,01
Materiais nitrogenados	0,4 (0,3 a 0,6)
Gorduras e Ceras	0,2 (0,15 a 0,25)

Fonte: Tecnologia de produção de açúcar de cana. LOPES, 2011.

Baixos teores de cinzas (material mineral) influenciam nas operações de clarificação do caldo, na evaporação e na sua cristalização. Elevados teores de cinzas podem ocasionar uma baixa qualidade do açúcar produzido (LOPEZ, 2011; DELGADO; CÉSAR, 1977; RIPOLI; RIPOLI, 2004).

1.3.2 Processo de colheita e extração do caldo de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar após atingir seu estágio de maturação é colhida manualmente ou mecanicamente e transportada em caminhões para a usina onde é pesada para um maior controle agrícola e industrial. Em seguida esta mesma cana é analisada em laboratório para verificação do teor da sacarose, com o objetivo de obter um balanço de massa e realizar o cálculo de rendimento industrial assim como a realização do pagamento ao fornecedor de cana (LOPES, 2011).

A Figura 2 apresenta de forma ilustrativa o processo industrial de extração do caldo. A cana-de-açúcar é descarregada sob a mesa alimentadora, que passa por uma etapa de lavagem, realizada na própria mesa, onde é disposta uma tubulação em toda sua extensão longitudinal, com bicos aspersores por meio dos quais é aplicada a água sob pressão. Dessa forma são eliminadas as partículas de terra, argila, palha e matérias estranhas (LOPES, 2011; RIBEIRO, 2003). A cana depositada na mesa alimentadora alimenta a esteira metálica em fluxo contínuo e conduz a cana para o preparo. Primeiramente é picada (picadores) e em seguida desfibrada (desfibradores), sendo que a função destas etapas é promover a quebra da estrutura da cana e provocar a abertura das células, garantindo assim uma

melhor moagem e possibilitando a extração da sacarose com mais eficiência. A cana desfibrada é conduzida para uma esteira de borracha que possui um eletroímã com a função de eliminar materiais metálicos. (LOPES, 2011; RIBEIRO, 2003).

Figura 2. Mesa alimentadora, esteiras e moenda de três rolos. Fonte: Automação para indústria sucroalcooleira - modulo II. RIBEIRO, 2003.

A Figura 3 apresenta o esquema do conjunto de moagem. A moenda possui de 4 a 7 unidades de moagem, que são chamados de ternos, onde cada terno possui 3 rolos. Numa moenda convencional esses 3 rolos são montados em triângulos tal que a cana desfibrada seja esmagada duas vezes (rolo de entrada e rolo de saída). A cana é conduzida de um terno para o outro através de esteiras intermediárias, cada terno pode ser acionado individualmente, em dupla ou todos de uma única vez. O acionamento dos ternos pode ser realizado por turbinas a vapor, por motores elétricos ou por motores hidráulicos (RIBEIRO, 2003).

Figura 3. Conjunto de Moagem. Fonte: Automação para indústria sucroalcooleira - modulo II. RIBEIRO, 2003.

A embebição composta é a mais utilizada no processo de extração do caldo. Neste processo, se aplica água ao bagaço no último terno, o caldo extraído no último terno é aplicado no penúltimo, e assim sucessivamente até o segundo terno. O primeiro terno extrai o caldo da cana-de-açúcar (extração no primeiro terno deve ser de 50 a 70%), chamado de caldo primário ou caldo rico (caldo concentrado), do segundo terno em diante os caldos são chamados secundários ou pobres (caldo misto). A média de extração de caldo para uma moenda deve ser de 96 a 98 % e a umidade do bagaço deve ser de 48 a 50%.

A quantidade de água aplicada na embebição varia de acordo com a região da usina, com a capacidade da moenda, com a característica da cana (sobretudo seu conteúdo de fibra). A porcentagem de fibra na cana-de-açúcar é um parâmetro difícil de ser medido, por isso geralmente aplica-se de 25 à 30% de água contra o

peso total da cana (RIBEIRO, 2003). A porcentagem de fibra na cana é um fator importante a ser analisado, pois na prática a moenda processa a fibra e não a cana, sendo assim, quanto maior a porcentagem de fibras, mais trabalho será exigido da moenda, e por consequência menor a sua capacidade e maior o desgaste dos equipamentos (LOPES, 2011).

1.3.3 Morfologia do Caule

O caule é o órgão onde se armazenam os açúcares produzidos pelo processo de fotossíntese da planta, sendo considerado o órgão de maior importância do ponto de vista econômico (RUIZ, 1995).

No processo de plantio (cultivo) a cana-de-açúcar se propaga assexuadamente através de seus colmos inteiros, distribuídos e seccionados em pedaços contendo de duas a quatro gemas, que são chamados de toletes. Cada gema pode desenvolver um colmo primário, e também formar colmos secundários, e após certo grau de desenvolvimento da planta se formam suas próprias gemas, da mesma maneira que seus antecessores, esta intensa multiplicação de colmos é conhecida como perfilhamento (DILLEWIJN, 1951). Os caules representam vários colmos, sendo que um colmo se situa entre nós e entrenós, que constitui a menor unidade morfológica da planta (SOUZA et al, 1998). Em uma cana com dimensão de corte, o colmo começa com entrenós muito curtos (pequenos) na base do caule e aumenta gradativamente em comprimento até atingir um máximo e depois passa a decrescer próximo às ponteiros e folhas. Sendo assim, as seções da ponta e da

base do caule se caracterizam pela presença de um maior número de entrenós curtos, onde cada colmo possui uma gema e a presença de tantas gemas permite a formação de muitos brotos que geram posteriormente novas canas (DILLEWIJN, 1951).

A Figura 4 ilustra um colmo de cana-de-açúcar, onde se verifica que o nó apresenta como limite superior, situados acima das gemas, uma fina estrutura conhecida como anel de crescimento. Em seu limite inferior, na base ou abaixo da gema, encontra-se a cicatriz foliar. Nessa mesma figura são indicadas as subdivisões do caule, comentados a seguir (SOUZA et al, 1998):

- O nó se define como a parte do caule onde se insere a folha, que ao cair deixa a cicatriz foliar;
- A gema é considerada como um broto embrionário, constituído de um caule em miniatura, com pequenas folhas, tendo a mais externa a forma de escamas protetoras. Sob estas existe um pequeno orifício denominado poro germinativo, através do qual emerge um novo colmo por ocasião da brotação da gema;

Figura 4. Colmo da cana-de-açúcar. Fonte: Morfologia do cultivo: Talo. NETAFIM.

- Banda de raiz ou zona radical é a área que está localizada entre o anel de crescimento e a cicatriz foliar. Nesse ponto se encontram os primórdios de raiz que tecnicamente correspondem a raízes adventícias, onde a largura e a forma desta área são variáveis. Geralmente os primórdios de raiz permanecem em repouso até serem colocados no solo úmido. Em condições de alta umidade é possível observar uma grande proliferação das raízes aéreas sobre toda a base do colmo (RUIZ, 1995). Os primórdios de raiz podem estar dispostos em fileiras ou distribuídos de forma irregular, sendo que os primórdios inferiores se desenvolvem mais rapidamente que os superiores (DILLEWIJN, 1951);
- Anel de crescimento é uma área fina que está situada entre a parte superior da banda de raiz e a parte inferior do entrenó, que corresponde a uma região meristemática que permite o alongamento do entrenó (RUIZ, 1995);
- O entrenó é o espaço compreendido entre dois nós. Pode possuir formas variadas, forma cilíndrica, de barril, côncavos e convexos. Os diâmetros e os comprimentos

estão associados à variedade, mas os fatores externos podem influenciar bastante, em especial no comprimento (RUIZ, 1995);

- Rachaduras de crescimento se apresentam em más condições do crescimento do colmo que podem acarretar em rachaduras na superfície, isso pode ocorrer devido a fatores externos (excesso de adubação nitrogenada) e ambientais (RUIZ, 1995).

1.3.4 Anatomia do Caule

A Figura 5 apresenta uma seção transversal do entrenó que apresenta os seguintes tecidos: Epiderme, casca, feixes vasculares e tecido parenquimático (ICIDCA, 1990).

Figura 5. Corte transversal da parte externa do entrenó. Fonte: Botánica de la caña de azúcar. DILLEWIJN, 1951.

A epiderme é uma camada fina que recobre todo o colmo e o protege, sendo constituída de componentes químicos não essenciais para cana-de-açúcar, por exemplo, as ceras, os taninos entre outros que aparecem classificados como extrativos. Anatomicamente, na epiderme se alternam as células alongadas, retangulares, e as células curtas. As células alongadas constituem a maior parte do tecido epidérmico e as células curtas se classificam como células de cortiça ou células de sílica (ICIDCA, 1990).

A casca é composta por fibras muito lignificadas onde algumas das principais características são a largura da parede celular, seu comprimento e sua rigidez. Estas características são essenciais para proteger o colmo de efeitos externos e sua função principal é servir de sustentação para a planta. As fibras da casca se

agrupam em camadas concêntricas predominando a esclerenquimática, sendo esta fração a mais adequada para indústria de papel e celulose (ICIDCA, 1990).

Feixes Vasculares se distribuem por toda região do colmo, aumentando em quantidade do interior para a periferia. Diminuem de tamanho nesta mesma direção e se encontram tão unidos que formam um anel contínuo. O feixe é formado por uma bainha esclerenquimática que contem o xilema e o floema. O xilema é constituído por um protoxilema com uma cavidade adjacente (tubo de ar) e dois grandes vasos; rodeados de células parenquimáticas achatadas cuja função é conduzir a água e seus minerais dissolvidos, da raiz até as folhas.

O floema é formado por vasos crivados e células companheiras, cuja função é o transporte de nutrientes produzidos pela planta no sentido do caule até a raiz (ICIDCA, 1990).

1.4 O Bagaço da cana-de-açúcar

O bagaço é um produto fibroso que resulta da passagem da cana-de-açúcar pelas moendas ou da extração do caldo por difusores, no processo de extração do caldo para a produção de açúcar e de etanol. Durante muito tempo o bagaço foi considerado como produto secundário, no entanto, com os avanços tecnológicos da indústria sucroenergética que buscam a produção de energias alternativas, o bagaço passou a ser queimado em caldeiras, gerando energia para própria usina, tornando-se assim um produto de maior valor econômico (SOUZA, 1998).

Estudos realizados industrialmente demonstraram ser viável satisfazer as demandas energéticas nas usinas apenas com metade da quantidade de bagaço produzido. O restante do bagaço (50%) pode ser empregado em diversas aplicações, como por exemplo, geração de energia elétrica, produção de celulose (para produção de papel), etanol, ração animal, furfural e outros (ICIDICA, 1990). O bagaço industrial (tal como sai das moedas) é constituído por 45% de estruturas celulares, 5% de extrativos e componentes inorgânicos e cerca de 50% de água. Os componentes celulares dividem-se em cerca de 55-60% de fibras (células de esclerênquima), 30-35% de medula (células de parênquima), 15 % de vasos e 5% de epiderme (ICIDICA, 1990). Estas estruturas celulares são constituídas de compostos macromoleculares e de baixa massa molar. Entre os componentes macromoléculas destacam-se a celulose, as hemiceluloses e a lignina. Em base seca, estes componentes representam, respectivamente, 40 a 44%; 25 a 27% e 20 a 22%. O compostos de baixa massa molar representam a aproximadamente 10% da massa seca do bagaço e são constituídos de compostos inorgânicos e orgânicos (MAREBEZI, 2009). As macromoléculas presentes na parede celular se encontram intimamente ligadas, sendo necessário que se realizem processo de pré-tratamento para promover a separação das mesmas e assim permitir o seu aproveitamento integral (MARABEZI, 2009).

Na safra 2011/2012 a produção brasileira de cana-de-açúcar foi de cerca de 559,2 milhões de toneladas gerando cerca de 178,8 milhões de toneladas de bagaço contendo em média 50% de umidade, ou seja, aproximadamente 28% da massa de cana-de-açúcar produzida (UNICA, consulta em abril 2013).

A Figura 6 apresenta uma micrografia (foto) onde podem ser observadas as células de parênquima com formato poliédrico e uma fina parede celular, uma vez

que são células com função de armazenamento. Também se observam as células de esclerênquima (fibras), alongadas e que apresentam paredes celulares mais espessas.

Figura 6. Bagaço integral de cana-de-açúcar (microscópio ótico, 425 x). Fonte: Atlas del bagazo de la caña de azucar. México: ICIDCA, p.57, 1990.

1.4.1. Celulose

A Figura 7 apresenta uma representação do polissacarídeo celulose que é um dos principais constituintes da parede celular das plantas, as moléculas de glicose unidas entre si através de ligações glicosídicas do tipo β (1 $\rightarrow$ 4) resultam em um polímero de alto peso molecular com fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$ (CHRISTOFOLETTI, 2010; MARABEZI, 2009). As cadeias celulósicas apresentam

um arranjo bastante compacto, onde as fibras de celulose exibem regiões cristalinas, devido ao um grande número de hidroxilas, o que permite uma grande interação através de ligações de hidrogênio. (GURGEL, 2010; KLEMM, 2005; MARABEZI, 2009, NOVO, 2012).

Figura 7. Representação da molécula de celulose. Fonte: FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood : chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: W. de Gruyter, 1984. (Adaptado).

Os grupos OH presentes nas moléculas de celulose formam dois tipos de ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio intramolecular ocorrem entre grupos OH de uma mesma cadeia e tornam a molécula de celulose mais rígida. As ligações intermoleculares envolvem grupos OH de moléculas vizinhas, e assim permitem a formação de uma estrutura tridimensional (CHRISTOFOLETTI, 2010; FENGEL; WEGENER, 1984; MARABEZI, 2009).

As moléculas de celulose podem produzir derivados solúveis em conversões heterogêneas, como na formação de ésteres de celulose (nitrato de celulose e

acetato de celulose) e éteres de celulose (metilceluloses, caboximetilceluloses). Por outro lado, reações com ácidos concentrados, promovem a degradação das fibras e estruturas fibrilares, resultando na formação de glicose e produtos derivados de glicose (MARABEZI, 2009; FENGEL; WEGENER, 1984).

1.4.2. Hemiceluloses

As hemiceluloses ou polioses são polissacarídeos que designam uma mistura de polímeros de açúcar de menor massa molar em comparação com as cadeias celulósicas. As hemiceluloses diferem da celulose em relação à composição química, uma vez que na celulose apenas unidades de glicose são utilizadas para a formação do polímero. A Figura 8 apresenta a estrutura dos açúcares que podem aparecer em proporções variadas nas cadeias de hemiceluloses (CHRISTOFOLETTI, 2010; FENGEL; WEGENER, 1984).

As unidades de açúcares que contêm cinco átomos de carbono são chamadas de pentoses e as que possuem seis átomos de carbono de hexoses. Polímeros formados pela condensação de pentoses são denominados de pentosanas e os formados por hexoses de hexosanas. As hemiceluloses não são um composto químico definido e sim uma classe de compostos poliméricos presentes nos vegetais fibrosos em que cada uma possui diferentes propriedades (CHRISTOFOLETTI, 2010; MARABEZI, 2009; D'ALMEIDA, 1988).

Figura 8. Açúcares componentes das hemiceluloses. Fonte: FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood : chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: W. de Gruyter, 1984. (Adaptado)

As hemiceluloses possuem cadeia mais curtas e com diversas ramificações e diferem da celulose que possui cadeias longas e sem ramificações. As similaridades químicas e estruturais entre os diferentes polissacarídeos são os responsáveis pela associação entre a celulose e as hemiceluloses; o caráter amorfo das hemiceluloses e sua menor massa molar permitem uma melhor associação com as moléculas de lignina (CURVELO, 1992; NOVO, 2012).

A xilose é o principal constituinte das hemiceluloses presentes na cana-de-açúcar, as quais apresentam também elevada quantidade de grupos acetila, da mesma forma que o observado para as madeiras folhosas. No entanto, madeiras de coníferas apresentam uma maior quantidade de unidade de manose e galactose (FENGEL; WEGENER, 1984; MARABEZEI, 2009).

1.4.3. Lignina

A lignina é um dos principais constituintes da biomassa vegetal, possuem uma estrutura aromática complexa e estão presentes em muitas espécies vegetais em quantidades que podem variar de 10 a 36 %, com características particulares em função da própria espécie e da região morfológica onde se encontram (MARABEZI, 2009).

A Figura 9 apresenta unidades fenilpropânicas (unidades-C9) que sofrem polimerização desidrogenativa para produzir a lignina nas plantas. Estas unidades C9 são álcoois denominados: *p*-cumarílico (unidade *p*-hidroxifenila), coniferílico (unidade guaiacila) e sinapílico (unidade siringila) (FENGEL; WEGENER, 1984; MARABEZI, 1990).

Figura 9. Precursores primários na formação da molécula de lignina: álcool *p*-cumarílico (I), álcool coniferílico (II) e álcool sinapílico (III).

A lignina é uma estrutura amorfa que se encontra na lamela média (em maior concentração) e nas paredes celulares (em maior quantidade). Sendo a lignina o último componente incorporado na parede celular durante o crescimento celular, conferindo rigidez e ao mesmo tempo protegendo o vegetal dos ataques por microrganismos. A lignina promove sustentabilidade para as fibras e para os vasos (ou tecidos vegetais) que transportam água, nutrientes e metabólitos (FENGEL; WEGENER, 1984; EK et al., 2009, NOVO, 2012).

Devido a sua complexa estrutura aromática, a lignina é ainda considerada principalmente como uma fonte de energia. Também são utilizadas em composições dispersantes e adesivas, aplicadas como dispersantes em pigmentos, produtos cerâmicos, emulsificantes de óleos e látex, aditivos em concreto, entre outras aplicações (MAREBEZI, 2009).

Os estudos voltados para determinar a estrutura da lignina empregam métodos suaves de isolamento, procurando preservar as ligações presentes na protolignina (LIN; DENCE, 1992; MARABEZI, 2009).

As ligninas são classificações em função das espécies vegetais e dos padrões aromáticos de substituição. O padrão de substituição do álcool coniferílico caracteriza a denominada lignina Guaiacila (G), que se encontra presente nas madeiras de coníferas (gimnospermas). As ligninas guaiacila-siringila (GS) se encontram em madeiras folhosas (angiospermas) e se caracterizam por possuírem unidades com padrões de substituição de álcool coniferílico e de álcool sinapílico. As ligninas (HGS) são características de plantas anuais e gramíneas (Ex. cana-de-açúcar) e contém além de unidades G e S, unidades derivadas do álcool *p*-cumarílico (unidades H). As gramíneas possuem maiores quantidades de unidades *p*-hidroxifenila do que observado em madeiras (coníferas ou folhosas), mas sempre

em proporção menor que as outras unidades (FENGEL; WEGENER, 1984; MARABEZI, 2009).

A Figura 10 ilustra o modelo estrutural da lignina proposto por Nimz (NIMZ, 1974) que apresenta diferentes grupos funcionais encontrados na macromolécula, com destaque para a presença de éteres (alifáticos e aromáticos), álcoois alifáticos e benzílicos, fenóis e em menor proporção, grupos carbonila de aldeídos, cetonas e ésteres. Diferentes padrões de ligações entre as unidades constituintes da lignina, como ligações do tipo éter ou tipo carbono-carbono, determinam a escolha das condições experimentais a serem utilizadas para seu isolamento, na caracterização e estudo das propriedades químicas das ligninas (CURVELO, 1992; FENGEL; WEGENER, 1984; MARABEZI, 2009).

Figura 10. Modelo estrutural de lignina de folhosa (*Fagus sylvatica*) proposto por Nimz.

1.4.4. Extrativos

Os extrativos são substâncias orgânicas de baixa massa molar produzidos pelo metabolismo da planta e incluem diferentes classes de compostos, dentre os principais podem ser citados compostos aromáticos (fenólicos), terpenos, ácidos graxos saturados e insaturados, proteínas e flavonoides (BALOGH, 1989; MARABEZI, 2009; NOVO, 2012). Nas madeiras, o conteúdo de extrativos pode variar de 2 e 5 %, podendo alcançar 15 % em algumas espécies. Embora os

extrativos contribuam com uma pequena porcentagem na composição total da madeira, eles têm influências em suas propriedades, tais como: cor, odor, sabor, densidade e resistência à demanda biológica, sendo que a qualidade da madeira pode ser afetada pela quantidade e tipo de extrativos (SHEBANI; REENEN; MEINCKEN, 2008; SILVA, 2012).

Os extrativos podem ser obtidos através de extrações com água quente ou solventes orgânicos, por exemplo, etanol, ciclo-hexano, benzeno, entre outros. Os materiais solúveis em água incluem sais, açúcares simples, polissacarídeos, e algumas substâncias fenólicas. Os extrativos que são solúveis em solventes orgânicos incluem ácidos graxos, ésteres, gorduras, entre outros. (KLOCK, 2005; SILVA, 2012).

1.5 Processos de Deslignificação

Os processos de deslignificação são empregados para a remoção total ou parcial da lignina e são etapas fundamentais para a obtenção de polpas celulósicas para a indústria de celulose e papel. Nos processos que visam a obtenção de etanol celulósico, constituem importante etapa para minimizar a recalcitrância da biomassa frente às etapas de hidrólise enzimática. A realização de um pré-tratamento nos materiais lignocelulósicos são adotados e consolidados na literatura especializada como uma das etapas mais importantes para melhorar o rendimento da hidrólise da celulose (LEE, 1997; MOSIER et al., 2005; CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008). O pré-tratamento tem como objetivo principal remover a lignina e as hemiceluloses, reduzir

a cristalinidade da celulose, aumentar a porosidade e área superficial do material. Consequentemente deve atender os seguintes requerimentos: melhorar a formação de açúcares por hidrólise; evitar degradação ou perda de carboidratos; evitar a formação de co-produtos que sejam inibitórios para a hidrólise enzimática.

Industrialmente, os principais processos de polpação empregados para remoção da lignina são os processos Kraft, Soda, Sulfito e Organossolve. Outros métodos utilizam processos físico-químicos, como por exemplo, o método de explosão a vapor, onde o material lignocelulósico é tratado com vapor saturado a alta pressão, seguindo-se uma rápida despressurização que promove uma descompressão explosiva da matéria (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008). Nos processos físico-químicos é geralmente necessária a realização de uma etapa de extração com solventes orgânicos ou com solução aquosa de hidróxido de sódio para retirar a lignina já liberada no processo (BALOGH, 1989; CURVELO, 1992; NOVO, 2012; PEREZ, 1996; PASQUINI, 2004).

1.5.1. Processo Soda

A Polpação Soda foi inicialmente utilizada industrialmente em 1853, (INGRUBER; KOCUREK; WONG, 1985) desde então vem sendo empregada para o tratamento de gramíneas, tais como bagaço de cana-de-açúcar, linho, entre outros (MARABEZI, 2009). Neste tipo de polpação pode ser introduzida a antraquinona, catalisador orgânico com grande capacidade de aumentar a taxa de deslignificação seletiva de materiais lignocelulósicos. Considera-se que a antraquinona é eficiente

não só em acelerar a velocidade da deslignificação, como também em aumentar o rendimento da polpação através da estabilização de carboidratos (CARASCHI; CAMPANA; CURVELO, 1996).

No processo de polpação soda, o bagaço é tratado com uma solução aquosa de hidróxido de sódio em temperaturas que podem chegar até 160°C. A remoção da lignina durante a polpação soda também ocorre pela clivagem de ligações éter, em primeiro lugar em unidades fenólicas e, em uma fase posterior da deslignificação, nas unidades fenólicas eterificadas. A geração de grupos fenólicos livres nessas reações resulta em fragmentos de lignina que são solúveis em meio alcalino.

No processo soda se sucedem reações como clivagem de ligações lignina-carboidrato e despolimerização e condensação da lignina. Estruturas metileno quinona provenientes de grupos fenólicos livres são formados durante a polpação soda. Na polpação soda a despolimerização da lignina ocorre principalmente em unidades β aril éter eterificadas, conforme ilustra a Figura 11. Neste contexto, a formação das estruturas metileno quinona não se formam, porém, os grupos hidroxila nos carbonos α e γ auxiliam a eliminação do grupo arilóxi, com a formação de um epóxido intermediário, que em condições alcalinas se abre para formar um glicol (GANDINI; BELGACEM, 2008; MARABEZI, 2009).

Figura 11. Reações na polpação soda. Clivagem da ligação β -O-4 em unidades eterificadas.
(Fengel e Wegener, 1984).

1.5.2. Processos Organossolve

Os processos organossolve são realizados pela utilização de solventes orgânicos que funcionam na solubilização de fragmentos de lignina (BALOGH, 1989; CURVELO, 1992; NOVO, 2012; PEREZ, 1996; PASQUINI, 2004). Estes processos não empregam reagentes inorgânicos nos licores de cozimento e, como consequência, permitem o aproveitamento de hemiceluloses e lignina nas etapas de recuperação de solventes. Diferentes solventes orgânicos foram empregados nos processos organossolve, com destaque especial para os álcoois de baixa massa molecular. A utilização destes solventes leva a utilização de temperaturas e pressões mais elevadas, permitindo adequadas operações de reciclagem e recuperação das ligninas e hemiceluloses (CARASCHI; CAMPANA; CURVELO, 1996).

Nos processos organossolve, os solventes orgânicos solubilizam diretamente os fragmentos de lignina, sendo utilizados, em associação com água em

quantidades que variam desde 10% até 50%. Para a maioria dos processos organossolve, quando realizados em altas temperaturas (185 – 210°C), não há a necessidade de adição de ácido como catalisador, pois o ácido acético liberado pela hidrólise dos grupos acetilas presentes nas hemiceluloses, responde pela necessária acidez do meio reacional (DUFF; MURRAY, 1996; CARASCHI; CAMPANA; CURVELO, 1996; MARABEZI, 2009).

As Figura 12 e Figura 13 apresentam reações que podem ocorrer nos processos organossolve de deslignificação. A Figura 12 ilustra a quebra de uma ligação β -O-4 em unidade não eterificada e consequente formação do intermediário metileno-quinona. A Figura 13 descreve a formação de ligação carbono-carbono (reação de condensação) que ocorre em situações de elevada concentração de lignina e na presença de ácido (FENGEL; WEGENER, 1984; AZIZ; SARKANEN, 1989; PASQUINI, 2004; NOVO, 2012).

Figura 12. Reações de formação de intermediário metileno-quinona. Fonte: Fengel e Wegener, 1984 (Adaptado).

Figura 13. Reações de condensação de ligninas em meio ácido. Fonte: AZIZ, S.; SARKANEN, K. Organosolv Pulping - A Review. Tappi Journal, v. 72, n. 3, p. 169-175, 1989. (Adaptado).

2. OBJETIVOS

Considerando-se as características morfológicas do colmo da cana-de-açúcar, em particular a presença de uma camada externa rígida (casca) e uma parte interna (miolo) que concentra o tecido parenquimatoso contendo o caldo de sacarose, os objetivos deste trabalho são os seguintes:

- Desenvolver uma metodologia para a separação das frações casca e miolo, em escala de laboratório, com a possibilidade de variação da espessura da casca e diâmetro do miolo;
- Quantificar o conteúdo e a qualidade do caldo em função da espessura da casca e diâmetro do miolo;
- Avaliar o efeito da pressão de esmagamento e da recuperação de caldo em função da espessura da casca e diâmetro do miolo;
- Avaliar o comportamento das frações (integral, casca e miolo) frente a dois diferentes processos de polpação (Soda e Organossolve).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Matéria-prima

As canas-de-açúcar utilizadas neste trabalho foram gentilmente cedida pela Usina Iacanga de Açúcar e Álcool Ltda, localizada em Iacanga (São Paulo), tendo sido colhida na safra de 2010/2011. Foram coletadas 7 canas-de-açúcar que passaram por um processo de limpeza para remoção de impurezas, principalmente terra. Assim, procedeu-se a uma limpeza preliminar, a retirada da palha e da ponteira e a separação dos colmos. A partir dos colmos foram cortados, perpendicularmente à direção do crescimento, discos de aproximadamente um centímetro de espessura (Figura 14), que foram armazenados em freezer para uma posterior análise do caldo e do resíduo sólido (bagaço).

Figura 14. Discos com aproximadamente 1 cm de espessura

3.2. Amostragem

Os discos de cana-de-açúcar foram divididos em 4 conjuntos, sendo cada um dos conjuntos exceto o primeiro (disco integral), tratados com punções de diâmetro especificado para produzir os discos internos (miolo) e anéis externos (casca). Cada um dos discos integrais, casca e miolo foram esmagados em prensa hidráulica e o volume de caldo determinado.

Figura 15. Prensa hidráulica e extrator.

A Figura 15 mostra a prensa hidráulica e o conjunto extrator e as Figura 16 e Figura 17 ilustram o produto obtido após as prensagens. O caldo obtido a partir da prensagem dos discos internos (miolo) apresentou coloração bem clara, enquanto que o obtido pela prensagem das cascas apresentou-se muito mais escuro.

Figura 16. Miolo prensado

Figura 17. Casca prensada

O teor de sacarose foi determinado para todas as frações empregando-se medidas de índice de refração.

3.3. Teor de Extrativos

A matéria-prima utilizada foi fracionada obtendo-se discos internos (miolo), anéis externos (casca). As frações foram submetidas ao processo de extração em extratores soxhlet. Utilizou-se o n-hexano como solvente para as extrações dos anéis externos (casca) e dos discos integrais. O procedimento foi realizado a fim de remover os compostos orgânicos solúveis. Foram necessários 8 ciclos de aproximadamente 30 minutos cada para remoção da cera localizada na superfície da casca. Após as extrações, o solvente foi removido pela evaporação em um rotaevaporador da marca Fisatom modelo 801.

Em relação aos discos internos (miolo) a extração foi realizada apenas com água para remoção da sacarose não retirada no processo de prensagem (prensa hidráulica). Nesse procedimento também foi utilizado um soxhlet, onde foram necessários de 4 a 5 ciclos para extração total da sacarose. A remoção completa da sacarose foi avaliada pela determinação do valor de °Brix nos extratos antes de cada “viragem”. O teor de extrativos foi calculado com base na diferença em massa do disco interno seco antes e depois da extração (MARABEZI, 2009).

3.4. Análise do Caldo de Cana

A análise do caldo de cana foi realizada a partir de medidas em refratômetro Abbe de Bancada (Quimis – modelo Q767B) à temperatura ambiente, empregando-se soluções padronizadas de sacarose de diferentes concentrações.

3.5. Processo de Deslignificação Organossolve

O processo de deslignificação Organossolve foi realizado em reatores de aço inoxidável 304 com tampa de rosca, de volume de 195 cm³ (4,0 cm de diâmetro x 15.5 cm de comprimento e 0,5 cm de espessura), equipados com “o-rings” de poli(tetrafluoretileno) (PTFE), resistente a elevadas temperaturas (> 250°C), como sistema de vedação (BALOGH, 1989; NOVO et al, 2011; NOVO, 2012). A Figura 18 ilustra o reator utilizado para realização das polpações Organossolve e Soda/Antraquinona.

Figura 18. Reator de aço inoxidável 304 utilizado nos experimentos.

Foram utilizados aproximadamente 10 gramas de material em massa seca (disco integral, casca e miolo) junto a 100 mL de uma mistura etanol/água (1:1 v/v).

Os reatores foram aquecidos dentro de um banho térmico contendo glicerina, com sistema de agitação e controle de temperatura. Com esse método é possível colocar os reatores somente quando o banho alcançar a temperatura desejada. Os reatores permaneceram dentro do banho de glicerina por um período de 150 minutos a uma temperatura de 190°C. Após o tempo reacional, resfriaram-se os reatores num banho de água com gelo.

Em seguida com os reatores já resfriados, as polpas foram separadas dos licores de polpação através de filtração à pressão reduzida. Os licores foram descartados (não foram utilizados no trabalho) e as polpas passaram por um processo de desfibramento (desfibrador de pás de 3L) para que ocorra uma separação das fibras celulósicas, junto a esta polpa desfibrada é adicionada uma

solução hidróxido de sódio a 1%, para remoção de fragmentos de lignina adsorvidos nas fibras de bagaço (PASQUINI et al, 2005; NOVO, 2012).

Na etapa de desfibramento, utilizou-se um desfibrador de pás de 3L, sob agitação mecânica por 5 minutos, em seguida as polpas desfibradas foram filtradas à pressão reduzida em um funil de Buncher e lavadas com água até a obtenção de um filtrado com pH neutro.

Após esse procedimento as polpas foram colocadas em placas de Petri para secar à temperatura ambiente até atingirem uma umidade menor que 10%. Com os valores da polpa seca realizam-se os cálculos de rendimento (BALOGH, 1989; NOVO et al, 2011; NOVO, 2012).

Nas polpações realizadas nos discos integrais e nas cascas houve uma pequena parte do material que não sofreu total liberação de fibras. Após o tratamento no desfibrador de pás (agitação mecânica por 15 minutos), a polpa contendo os rejeitos foi peneirada (peneiras de 60, 200 e 250 mesh), separando-se os rejeitos e a polpa isenta de rejeitos. Após essa etapa o material foi secado na estufa a uma temperatura de 32°C até obtenção de massa constante em seguida foi pesado e novamente foi realizados cálculos para obtenção do rendimento depurado (polpa isenta de rejeitos) e o rendimento bruto (polpa com rejeitos).

3.6. Processo de Deslignificação Soda/Antraquinona

A polpação soda antraquinona foi realizada nos mesmos reatores descritos para a polpação organossolve. Colocaram-se 10g de material seco (discos integrais,

casca e miolo) juntamente com 16% de álcali ativo expressos como Na_2O equivalente a 2,06g de NaOH e 0,15% de antraquinona, razão sólido/líquido de 1:10 (GURGEL, 2010).

Da mesma maneira que o realizado para a polpação Organossolve, os reatores foram aquecidos em um banho térmico contendo glicerina, com sistema de agitação e controle de temperatura. Os reatores permaneceram dentro do banho de glicerina por um período de 1 hora a uma temperatura de 160°C. Após o tempo reacional resfriou-se os reatores num banho de água com gelo.

Em seguida com os reatores já resfriados, as polpas foram separadas dos licores de polpação através de filtração à pressão reduzida. Os licores foram descartados (não foram utilizados no trabalho) e as polpas passaram por um processo de desfibramento, para que ocorra uma separação das fibras celulósicas (PASQUINI et al, 2005; NOVO, 2012).

Na etapa de desfibramento, utilizou-se um desfibrador de pás de 3L, sob agitação mecânica por 5 minutos, em seguida as polpas desfibradas foram filtradas à pressão reduzida em um funil de Buncher, e então lavadas com água até a obtenção de um filtrado com pH neutro.

Após esse procedimento as polpas foram colocadas em placas de Petri para secar em temperatura ambiente até atingirem uma umidade menor que 10%. Com os valores da polpa seca realizam-se os cálculos de rendimento.

Nas polpações realizadas nos discos integrais e nas cascas houve uma pequena parte do material que não sofreu total liberação de fibras. Após o tratamento no desfibrador de pás (agitação mecânica por 15 minutos), a polpa contendo os rejeitos foi peneirada (peneiras de 60, 200 e 250 mesh), separando-se os rejeitos e a polpa isenta de rejeitos. Após essa etapa o material foi secado na

estufa a uma temperatura de 32°C até obtenção de massa constante em seguida foi pesado e novamente foi realizado cálculos para obtenção do rendimento depurado (polpa isenta de rejeitos) e o rendimento bruto (polpa com rejeitos).

3.7. Determinação da lignina Klason insolúvel

As determinações de lignina foram realizadas através do método Klason, que é dividido em duas etapas: tratamento do material lignocelulósico com ácido sulfúrico 72% por um período de 2 horas sob agitação seguido de hidrólise com ácido sulfúrico a 3%, em autoclave, durante 1 hora.

O método utilizado foi da norma TAPPI 222 (método Klason de lignina insolúvel), entretanto, neste trabalho essa norma sofreu algumas alterações. No método convencional utiliza-se uma massa seca inicial de 2g (matéria-prima deslignificada) de material moído com uma granulometria de aproximadamente 40 mesh (MARABEZI, 2009).

Utilizando um erlenmeyer adiciona-se 40mL de solução de ácido sulfúrico 72% à massa pesada inicialmente (2g), sob agitação constante, por um período de 2 horas (primeira etapa). Após esse tempo, transfere-se a mistura para um balão de 2,0L, completa-se o volume até 1520mL com água destilada e aquece-se sob refluxo por 4 horas (segunda etapa).

Na etapa de filtração, não há diferença entre o método da norma e o procedimento que sofreu algumas alterações.

No procedimento utilizado neste trabalho, utilizou-se uma massa seca inicial de 0,8g (matéria-prima deslignificada) de material moído a cerca de 40 mesh (NOVO, 2012).

Figura 19. Tubo com amostra para ser inserido na autoclave

A Figura 19 ilustra os tubos de 500mL utilizado para determinação de lignina Klason insolúvel. Adicionou-se, 12mL de ácido sulfúrico 72% em um tubo de 500mL, e deixou-se reagir sob agitação constante, por um período de 2 horas. Após esse tempo, adicionou-se 450mL de água destilada ao tubo (concentração de ácido sulfúrico 3%), em seguida, fecham-se os tubos, que são inseridos na autoclave sob temperatura de 120°C, a uma pressão de 2 bar, por um período de 1 hora. Após a despressurização da autoclave, os tubos foram resfriados utilizando-se gelo e água até temperatura ambiente (25°C). Em seguida, filtrou-se a lignina insolúvel em um funil de vidro sinterizado M (n°4) calcinado e tarado. Coletou-se o filtrado que foi aferido num balão volumétrico de 500 mL para análise posterior da lignina solúvel. Secou-se o funil com a lignina entre 90 e 100°C em uma estufa por um período de

24 horas. O material obtido foi transferido para um dessecador e pesado até obtenção de massa constante. A porcentagem de lignina insolúvel foi determinada pela equação 1.

$$\%L = (L1/L2) \times 100 \quad (1)$$

Onde:

%L = teor percentual de lignina Klason insolúvel;

L1 = massa (g) de lignina Klason insolúvel seca;

L2 = massa (g) de material inicial seco.

3.8. Determinação da lignina Klason solúvel

A determinação de lignina solúvel foi realizada a partir dos filtrados das soluções resultantes do método Klason-Insolúvel por análise via espectroscopia na região ultravioleta, nos comprimentos de onda de 280nm e 215nm. Utilizou-se um aparelho Espectrofotômetro de UV-Vis “Hach” DR-5000 com cela de quartzo de 10mm de caminho ótico. As concentrações de lignina foram calculadas utilizando a equação 2 (GOLDSCHIMD, 1971; NOVO, 2012).

(2)

$$\text{Lignina solúvel (\%)} = \frac{[(4,53 \times A_{215}) - A_{280}] \times V_f \times \text{Fator Diluição}}{3 \times m \text{ biomassa}}$$

Onde:

A₂₁₅ = Absorbância em 215nm;

A₂₈₀ = Absorbância em 280nm;

V_f = Volume aferido da solução ácida da reação Klason em litros (L);

Fator Diluição = Diluição da solução no qual foi registrado o espectro;

m biomassa = massa seca da biomassa utilizada para reação Klason.

Para a obtenção do valor total de lignina residual nas polpas, somam-se os valores obtidos para Lignina insolúvel e Lignina solúvel.

3.9. Caracterização da Matéria-prima

3.9.1. Teor de Umidade

O teor de umidade das amostras foi determinado em balança BEL Engineering série “Top Ray” a partir de 0,500 grama de material, pelo aquecimento a 100°C por cerca de 30 minutos. A balança mede diretamente a porcentagem de perda de massa que é relativa ao teor de umidade do bagaço (MARABEZI, 2009).

A determinação de umidade com base na massa seca (M1) obtida da massa inicial úmida (M2), foi calculada conforme a equação (3) (GURGEL, 2010).

(3)

$$\%U = 100 - \%S$$

$$\%S = (M1/M2). 100$$

Onde:

%U = Teor de Umidade.

%S = Rendimento em massa seca.

M1 = massa (g) de material seco.

M2 = massa (g) de material inicial úmido.

3.9.2. Teor de Cinzas

Os teores de cinzas dos discos internos (miolo) e anéis (casca) da cana-de-açúcar foram determinados pelo teor de resíduos resultantes da queima completa das amostras de lignina insolúvel, conforme a norma T211 om-93 modificada (MARABEZI, 2009). O funil de vidro sinterizado contendo lignina insolúvel residual foi aquecido a uma temperatura de 525°C por um período de 4 horas, em uma mufla “EDG” de volume interno igual a 4,5L e aquecimento por resistência (NOVO, 2012). Obtendo-se desta maneira a quantidade de cinzas. A massa de cinzas foi determinada pela diferença entre a massa do funil de vidro sinterizado contendo as cinzas em relação a massa do funil de vidro sinterizado tarado. O teor de cinzas

obtido para as diferentes amostras será empregado para corrigir os valores de lignina Klason insolúvel.

3.9.3. Cromatografia líquida de alta eficiência

Os teores de celulose e hemiceluloses foram determinados pela análise dos licores obtidos na determinação de Lignina Klason por cromatografia líquida de alta eficiência. A determinação foi realizada através da detecção dos seguintes compostos no hidrolisado: celobiose, glicose, xilose, arabinose, ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural (MARABEZI, 2009).

- Análise cromatográfica para determinação de Açúcares:

A solução contendo o hidrolisado obtido no método Klason foi filtrada em membrana SEP PAK C18 (Waters) para a retenção da lignina solúvel e demais produtos de degradação que diminuem a vida útil da coluna, em seguida filtrada em membrana de 0,45µm.

Cromatógrafo: SHIMADZU, modelo CR 7A

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

Eluente: 0,005 M H₂SO₄

Fluxo: 0,6 mL/min

Detector: Índice de Refração SHIMADZU R10-6A

Temperatura: 45°C

- Análise cromatográfica para determinação de Furfural e Hidroximetilfufural:

A solução contendo o hidrolisado obtido no método Klason foi filtrada em membrana de 0,45µm.

Cromatógrafo: SHIMADZU, modelo CR 7A

Coluna: RP 18 (C18) da HEWLETPACKARD.

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

Fluxo: 0,8 mL/min;

Detector: UV (254nm) da SHIMADZU SPD-10A

Temperatura: Ambiente

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da Matéria-prima

As canas-de-açúcar fornecidas originalmente passaram por um processo de limpeza para remoção das impurezas, principalmente terra. Sendo o caule o principal objeto de estudo, dele foram retirados três toletes de aproximadamente 30 cm de comprimento, referentes à base, meio e topo. Posteriormente, os colmos foram cortados perpendicularmente à direção do crescimento em discos de aproximadamente um centímetro de espessura e armazenados em freezer.

Os discos foram divididos em 4 conjuntos, onde cada conjunto continha 4 discos. Em todos os conjuntos exceto o primeiro, os discos passaram por um processo de fracionamento, sendo separados em anel externo (casca) e disco interno (miolo). Para tal processo, utilizaram-se vários cilindros de aço (punções) com diâmetros diferentes para o fracionamento dos discos. Estes cilindros foram puncionados sobre os discos a fim de produzir as frações externas (casca) com espessuras diferentes.

O primeiro conjunto não foi segmentado por punção, o que representa uma fração integral (disco mais anel / miolo mais casca). A partir do segundo conjunto até o quarto houve o fracionamento dos discos, em discos internos (miolo) e anéis externos (casca), nestes conjuntos o diferencial está na espessura dos anéis (cascas) e, conseqüentemente, do diâmetro dos discos (miolo) produzidos. A partir

destas amostras realizou-se o estudo do efeito da espessura do anel (casca) sobre o volume de caldo produzido e da pressão empregada para a extração do mesmo.

4.2 Análises da Extração do caldo da Cana-de-açúcar

A partir dos discos obtidos e empregando punções de diferentes diâmetros foram produzidos anéis externos (casca) e discos internos (miolo) com diferentes espessuras/diâmetros. Cada um dos anéis/discos foi esmagado em prensa hidráulica e o volume de caldo determinado. Posteriormente o caldo extraído a partir dos diferentes conjuntos foi analisado para determinação do teor de sacarose em refratômetro.

A Tabela 2 apresenta os valores obtidos nos experimentos de extração para os conjuntos de discos de cana-de-açúcar selecionados: conjunto 1 representa a seção de disco com anéis (disco integral); os conjuntos 02, 03 e 04 representam os pares discos internos (miolo) / anéis externos (casca) com diferentes espessuras das cascas / diâmetro de miolos. Cada conjunto foi realizado em triplicata, portanto, os valores dos volumes aqui apresentados são uma média ponderada para cada uma das pressões aplicadas.

Tabela 2. Volume de caldo extraído (média de 03 medidas) em função da carga aplicada

Volume de caldo extraído a diferentes pressões de esmagamento.							
Carga (ton)	Conjunto 1	Conjunto 2		Conjunto 3		Conjunto 4	
	discos + anéis	discos	anéis	discos	anéis	discos	anéis
	diâmetro total 30 mm	diâmetro 29 mm	espessura 0,5 mm	diâmetro 28 mm	espessura 1 mm	diâmetro 28 mm	espessura 1,5 mm
	volume (ml)	volume (ml)	volume (ml)	volume (ml)	volume (ml)	volume (ml)	volume (ml)
1	8,8 ± 0,3	10,8 ± 1,1	0	14,1 ± 0,1	0,2	13,1 ± 0,7	0,8 ± 0,1
2	16,1 ± 0,6	15,5 ± 0,1	0	16,6 ± 0,1	0,7 ± 0,2	15,1 ± 0,5	1,6 ± 0,1
3	17,6 ± 0,9	16,7 ± 0,1	0,1	17,8 ± 0,1	0,9 ± 0,2	16,3 ± 0,2	2,0 ± 0,1
4	18,7 ± 1,3	17,5 ± 0,1	0,15	18,5 ± 0,1	1,1 ± 0,1	16,9 ± 0,1	2,3 ± 0,1
5	19,9 ± 0,2	18,3 ± 0,1	0,6	19,8 ± 0,1	1,3 ± 0,1	17,7 ± 0,1	2,5 ± 0,1

Na Tabela 2 os valores referentes às pressões correspondem à leitura do mostrador da prensa e não efetivamente ao valor real de pressão aplicada. O valor real corresponde à leitura da prensa dividido pela área do cilindro de compressão, abaixo na Tabela 3 encontram-se os respectivos valores da pressão correspondente à leitura da prensa e a pressão real aplicada sobre o material.

Tabela 3. Carga correspondente à leitura da prensa e valor real de pressão aplicada.

Carga Leitura do mostrador (prensa) toneladas	Carga Área da Base Carga/Área (ton/m²)
1	489
2	979
3	1468
4	1958
5	2447

Foram aplicadas sobre os discos integrais e suas respectivas frações (miolo e casca) forças de até 5 toneladas. Os volumes de caldo extraído foram crescentes com o aumento da pressão de esmagamento e, para os anéis (cascas), com a espessura. O menor valor de espessura de casca empregado neste estudo resultou na obtenção de caldo somente quando pressões superiores a 3 toneladas foram aplicados. Para a amostra com 0,5 mm de espessura, o volume máximo de caldo recuperado (aproximadamente 0,6mL) com aplicação de 5 toneladas de força de esmagamento representou apenas 4% do total de caldo presente na amostra. Os volumes de caldo obtidos pela aplicação da pressão máxima para as amostras de cascas com 1,0 e 1,5mm de espessura corresponderam a 6,2 e 12,5%, respectivamente, do total de caldo presente no conjunto completo (casca mais miolo). Em comparação com a amostra representada pelo conjunto 1 (amostra não fracionada), todos os discos forneceram maiores volumes de caldo quando uma carga de esmagamento de 1 tonelada foi aplicada. Para maiores pressões, apenas os discos da amostra representada pelo conjunto 2 produziram volumes de caldo recuperado superiores ou iguais ao do padrão. O volume total recuperado nos conjuntos 3 e 4 foram superiores ao obtido a partir da prensagem do conjunto 1.

A quantidade de caldo extraído em função da massa de bagaço gerada (massa residual após a aplicação de pressão de esmagamento de 5 toneladas) está expressa na Tabela 4. Considerando-se estes dados, verifica-se que as frações miolo permitem a recuperação de maior volume de caldo por grama de bagaço, quando comparadas à amostra não fracionada. Em particular, destaque para a fração miolo do conjunto 4 que foi preparada pela remoção de anéis (casca) de maior espessura. Embora esta amostra tenha gerado menor volume de caldo (em

valores absolutos), a quantidade de caldo gerado por massa de bagaço atingiu a maior relação volume / massa (2,84 mL/g).

Tabela 4. Quadro resumo do processo de extração: Volume total extraído; massa e umidade do resíduo obtido (bagaço) e relação volume extraído/massa bagaço.

	Conjunto 1 discos + anéis diâmetro 30 mm	Conjunto 2 discos anéis diâmetro espessura 29 mm 0,5 mm		Conjunto 3 discos anéis diâmetro espessura 28 mm 1 mm		Conjunto 4 discos anéis diâmetro espessura 28 mm 1,5 mm	
Volume total extraído (mL)	19,9	18,3	0,6	19,8	1,3	17,7	2,5
Massa residual (bagaço) (g)	10,3	8,4	3	9,3	5,3	6,23	4,9
Umidade – Resíduo (%)	48,7	50,6	37,7	55,9	38,5	49,1	37,3
Relação Volume extraído/ massa bagaço (mL/g)	1,93	2,18	0,2	2,13	0,25	2,84	0,51

A cana-de-açúcar não apresenta um limite definido entre as regiões denominadas neste trabalho de casca e miolo, dificultando assim a remoção seletiva da fração externa (casca) que não contenha caldo a ser extraído. A remoção desta fração externa mais rígida pode levar a pelo menos duas vantagens no processo de extração do caldo. A primeira é a necessidade de aplicação de uma menor pressão de esmagamento para extração do caldo e a segunda refere-se à pureza deste caldo, uma vez que a casca removida contém elevada quantidade de ceras e outras substâncias que são normalmente extraídas com o caldo, levando à sua contaminação (vide Figura 20).

O efeito da remoção da casca sobre o volume de caldo recuperado foi mais pronunciado a baixas pressões de esmagamento. O aumento da pressão minimiza o efeito da presença de casca e, para maiores pressões, auxilia a transmissão da pressão sobre as células que acumulam o caldo de sacarose.

Após o processo de extração por prensagem, as amostras integrais (nas quais não foi retirada a casca) e as correspondentes às frações miolo (disco sem casca) apresentaram valores de umidade de aproximadamente 50% (Tabela 4). Este valor é semelhante ao observado para o bagaço produzido no processamento industrial da cana-de-açúcar nas usinas. Por outro lado, a fração externa (casca) apresentou, após a prensagem, teores de umidade de aproximadamente 38%. Os valores de umidade relatados acima não sofreram redução quando a pressão de esmagamento foi aumentada para valores superiores a 5 toneladas (o máximo aplicado foi de 8 toneladas).

Em resumo, podemos afirmar que a retirada da casca não leva a grandes diferenças no volume total de caldo extraído, fornecendo volumes de caldo similares ao observado para o disco com a presença de casca, mostrando que a retirada da casca não interfere no rendimento de extração do caldo. Por outro lado, a Figura 20 ilustra a coloração do caldo obtido nos esmagamentos com e sem a retirada da casca, indicando que a utilização das frações miolo leva a um caldo com menos impurezas. Este fato permitiria a utilização de menores quantidades de produtos químicos clarificantes para o caldo de cana e representaria um abaixamento do custo em reagentes químicos. Ainda, a extração e utilização da cera presente na casca poderiam ser empregadas como fonte de matéria prima para produção de ceras e produtos medicinais. A casca limpa sem cera poderia ser utilizada como fonte energética (queima) na usina, o que pode constituir uma vantagem adicional,

visto que a menor umidade (da ordem de 38%) levaria a maior produção de energia por massa de bagaço.

Figura 20. (a) Caldo extraído do miolo e (b) Caldo extraído do disco integral

4.2.1. Determinação da concentração de açúcar

Para a determinação das concentrações de açúcares no caldo de cana-de-açúcar foi construída uma reta de calibração de sacarose por medidas de índice de refração. O gráfico apresentando a reta de calibração é apresentado na Figura 21. Os dados de concentração de açúcares dos caldos obtidos nas extrações por esmagamento dos discos internos (miolo), dos anéis externos (casca) e dos discos integrais foram obtidos por interpolação da reta de calibração e correspondem majoritariamente à concentração de açúcares.

Figura 21. Retra de calibração para Sacarose realizada em Refratômetro.

Na

Tabela 5 podemos verificar os valores dos índices de refração e correspondente valores de Brix para as amostras de caldo de cana obtidos para os discos inteiros com casca, discos internos (miolo) e anéis externos (casca). Os valores obtidos para a fração miolo são superiores aos observados para as outras duas frações (casca e disco integral). No caso das amostras de caldo obtidas do esmagamento das cascas os valores de concentração devem incluir, além dos açúcares também presentes nestas amostras, a contribuição de substâncias presentes exclusivamente nesta região da planta. As análises foram realizadas a uma temperatura de 26°C.

Tabela 5. Análises do caldo realizados em Refratômetro (média de 3 determinações).

Análises do caldo de cana-de-açúcar realizadas no Refratômetro							
Refratômetro	Conjunto 1	Conjunto 2		Conjunto 3		Conjunto 4	
	discos + anéis	discos	anéis	discos	anéis	discos	anéis
	diâmetro 30 mm	diâmetro 29 mm	espessura 0,5 mm	diâmetro 28 mm	espessura 1 mm	diâmetro 28 mm	espessura 1,5 mm
Concentração(%)	17,7	19,3	15,3	18,2	14,2	18,8	14,8
°Brix	17,5	19,1	15,1	18,0	14	18,6	14,6

Os dados obtidos para a fração original (discos com anéis), como esperado, apresentam valores que se situam entre aqueles referentes às frações casca e miolo. As variações observadas para as amostras miolo e casca, respectivamente, em função dos diâmetros e espessuras foram pouca significativas.

O refratômetro empregado apresenta duas escalas de medida. A primeira registra o índice de refração e a outra a própria concentração das soluções de açúcar (caldo de cana-de-açúcar), sendo esta última escala expressa em °Brix, que seria a porcentagem em massa dos sólidos dissolvidos no caldo de cana (CTC, 2005). Para uma variedade de cana-de-açúcar de boa qualidade, o valor de °Brix deve ser acima de 16 °Brix (RIBEIRO, 2003). Os valores observados para os caldos obtidos das frações original e miolo se situaram acima deste valor. A cana-de-açúcar utilizada nesse trabalho foi colhida no início safra (mês de março) e atende o indicativo de qualidade recomendado (LOPEZ, 2011).

4.3 Teor de Extrativos

O teor de extrativos foi determinado através de extrações utilizando solventes que possuem uma similaridade com a polaridade das substâncias que se deseja extrair. Os discos integral (sem fracionamento) e as cascas (anéis com diferentes espessuras) foram extraídas com n-hexano a partir dos resíduos obtidos após as prensagens. Este solvente leva à extração de compostos orgânicos de baixa polaridade (terpenos, flavonoides, ceras, entre outros). Uma vez extraídas com n-hexano, estas amostras foram posteriormente extraídas com água. As amostras miolo (discos sem anéis), após a prensagem, foram extraídas apenas com água. A extração com água leva à solubilização de substâncias de maior polaridade, especialmente a sacarose residual e polissacarídeos de baixa massa molar e outras substâncias polares (MARABEZI, 2009).

Tabela 6. Teor de extrativo dos discos integrais, da casca e do miolo.

Frações	Extrativos (%)	Extrativos (%)
	(n-hexano)	(água)
Discos com anéis	2,3	35,2
Anéis	3,7	27,6
Discos sem anéis	-	54,9

A Tabela 6 apresenta o teor de extrativos em n-hexano e em água para as amostras ensaiadas. Nessa tabela é possível verificar a fração de anéis externos (casca) contém uma porcentagem maior de extrativos orgânicos quando comparada

ao disco inteiro com casca. Resultado este compatível com a localização preferencial de ceras e outros substâncias de menor polaridade na casca da cana-de-açúcar. Uma vez separadas, a casca é a matéria prima preferencial para uma futura extração destas substâncias, com ênfase para a fração de ceras. Os extratos obtidos neste trabalho estão sendo objeto de outro trabalho visando a identificação e quantificação das principais substâncias presentes nos mesmo.

A partir dos dados obtidos, confirma-se a presença de maior quantidade de compostos polares (ou de maior polaridade) nos discos sem casca (miolo). Esta região interna da cana de açúcar (miolo) é constituída em sua maior parte por tecido parenquimatoso, esses tecidos armazenam os açúcares produzidos pela cana e concentra o açúcar residual remanescente do processo de extração por prensagem. A remoção completa da sacarose somente se completa após a extração com água. Alternativamente às etapas de esmagamento, processos de extração por difusão poderiam ser aplicados para a extração da sacarose. Em relação a casca verificou-se uma menor porcentagem de extrativos solúveis em água, pois, na casca prevalecem fibras (células de esclerênquima) responsáveis pela sustentação da planta, portanto, é uma região que não possui características de armazenamento de açúcares. O valor obtido para os discos integrais (cascas mais miolo) representaram, aproximadamente, a contribuição mássica das frações anéis externos (casca) e das frações discos internos (miolo).

4.4 Deslignificação Soda/Antraquinona

A utilização dos processos de polpação para o tratamento das frações obtidas da cana-de-açúcar cumprem pelo menos dois objetivos. Em primeiro lugar, os processos foram empregados para avaliar a diferença de comportamento dos diferentes tecidos (esclerênquima e parênquima) frente à remoção de ligninas. Além deste aspecto, este estudo visa avaliar possíveis aplicações para a fração fibrosa (anéis externos – casca) que não possuem quantidade de sacarose que justificaria o esmagamento desta fração. Separadas em etapa prévia à extração do caldo, esta fração pode se constituir em matéria prima para outras aplicações, como por exemplo a produção de polpas celulósicas.

O processo de deslignificação soda/antraquinona foi empregado nos discos de cana-de-açúcar e nas suas respectivas frações discos sem anéis (miolo) e anéis (casca). As Figura 22 e Figura 23 ilustram o produto obtido após a polpação.

Figura 22. Polpa dos anéis (casca)

Figura 23. Polpa dos discos sem anéis (miolo)

A polpação soda atua na deslignificação pela promoção da hidrólise de ligações éter e pela ionização das funções hidroxilas fenólicas, sendo o hidróxido de sódio (NaOH) o principal promotor destes eventos. A antraquinona participa de um ciclo de oxidação/redução que ao mesmo tempo que estabiliza os polissacarídeos

atua na hidrólise da lignina, como resultado leva a um aumento no rendimento de polpa e reduz a quantidade de lignina residual nestas polpas (CARASCHI et al, 2012).

Nas polpações realizadas com os discos integrais (discos com anéis) e com os próprios anéis (casca) houve uma maior produção de rejeitos (material que não produziu polpas no período reacional). A eliminação destes rejeitos poderia ser conseguida com o aumento do tempo de reação e/ou aumento da temperatura. Este trabalho não visava uma otimização do processo de polpação e a utilização de uma única condição de reação para todas as polpações serviu apenas para avaliar o comportamento das diferentes frações, tendo como única variável apenas a composição diferenciada de tecidos vegetais. Os resultados dos rendimentos obtidos encontram-se registrados na Tabela 7.

Tabela 7. Rendimentos do processo de polpação soda/antraquinona.

Rendimento (%)			
Polpação Soda/Antraquinona			
Conjuntos	Rendimento Bruto	Rejeitos	Rendimento Depurado
1° Conjunto			
discos + anéis	54,1	3,0	51,1
2° Conjunto			
discos	56,3	-	56,3
anéis	54,7	0,1	54,6
3° Conjunto			
discos	55,1	-	55,1
anéis	58,2	0,5	57,7
4° Conjunto			
discos	55,8	-	55,8
anéis	65,4	1,3	64,1

O rendimento bruto correspondente ao rendimento antes da depuração e rendimento depurado corresponde ao rendimento bruto descontando-se os rejeitos. A análise dos rendimentos obtidos deve levar em consideração não apenas o próprio rendimento, mas também a quantidade de ligninas residual presente nas polpas. A quantidade de rejeitos aumenta com a espessura dos anéis (cascas), sendo maior que a o esperado quanto se considera apenas o efeito das cascas.

O maior rendimento observado para a polpação dos anéis (casca) no 3º e 4º conjuntos está associada a um maior conteúdo de lignina residual e será detalhado mais adiante neste trabalho. Os rendimentos obtidos mostraram-se superiores aos já observados para a polpação Soda de bagaço de cana-de-açúcar. Além da separação das diferentes frações do colmo, o tratamento empregado neste trabalho

utilizou de relação líquido:sólido = 10:1, inferior ao normalmente empregado nos processos de polpação de bagaço de cana-de-açúcar. Esta menor relação pode ter contribuído para uma maior preservação da fração de hemiceluloses e, por consequência, levou a rendimentos superiores. A análise do conteúdo de lignina destas polpas será apresentada ao final deste trabalho.

4.5 Deslignificação Organossolve

O processo de deslignificação organossolve foi empregado nos discos integrais (disco com casca) de cana-de-açúcar e nas suas respectivas frações dos discos sem anéis (miolo) e anéis (casca) com o objetivo de remover seletivamente as ligninas. O interessante nesse processo é a não utilização de reagentes inorgânicos e a maior facilidade na recuperação das ligninas e polioses nas etapas de recuperação do solvente orgânico. O uso combinado de solvente orgânico (etanol):água, neste caso na proporção de etanol:água - 1:1 (v/v), associa o efeito solvente do etanol com a promoção da hidrólise pela água. As figuras Figura 24 e Figura 25 ilustram o produto obtido após a polpação organossolve.

Figura 24. Polpa dos anéis (casca)

Figura 25. Polpa dos discos sem anéis (miolo)

Da mesma forma que observado para a polpação soda/antraquinona, as polpações realizadas com os discos integrais (discos com anéis) e com a fração anéis (casca) também resultou na produção de rejeitos. As condições empregadas neste trabalho (temperatura de 190°C por um período de 3 horas) já foram

empregadas para a polpação de bagaço de cana-de-açúcar e não resultaram na obtenção de rejeitos (CHRISTOFOLETTI, 2010). Os rendimentos obtidos encontram-se registrados na Tabela 8.

Tabela 8. Rendimentos do processo de polpação organossolve.

Rendimento (%)			
Polpação Organossolve			
Conjuntos	Rendimento Bruto	Rejeitos	Rendimento Depurado
1° Conjunto	48,9	0,1	48,8
discos + anéis			
2° Conjunto		0,9	48,7
discos			
anéis	49,6		
3° Conjunto	55,3	0,6	54,7
discos			
anéis			
4° Conjunto		0,3	54,3
discos	43,8		
anéis	54,6		

Da mesma forma que o observado para a polpação Soda, a presença de rejeitos somente foi observada para as frações anéis (casca) e discos integrais. Com exceção dos conjuntos 1 e 2, a quantidade de rejeitos obtida na polpação organossolve foi inferior a observada na polpação Soda. Os maiores rendimentos observados para as polpações organossolve realizada com os conjuntos 3 e 4 estão associadas ao maior teor de lignina nas polpas correspondentes.

4.6 Determinação de Lignina Insolúvel e Lignina Solúvel

A determinação de lignina insolúvel e lignina solúvel são resultantes da aplicação do método Klason. A suspensão obtida nos ensaios de determinação de lignina Klason é filtrada em um funil de vidro sinterizado e o material retido corresponde ao teor de lignina Klason insolúvel. Após a filtração, o resíduo passa por uma etapa secagem em estufa por um período de 24 horas, transferido para um dessecador e pesado até obtenção de massa constante. O filtrado obtido é utilizado para determinação da lignina Klason solúvel, realizada por análise via espectroscopia na região ultravioleta.

A Tabela 9 apresenta os valores de lignina insolúvel, lignina solúvel e lignina total expressos em porcentagem. Na tabela encontram-se os resultados para as polpas obtidas nas duas polpações realizadas. Foram analisados 4 conjuntos, onde o primeiro conjunto refere-se ao disco inteiro com a presença de casca, representando a cana-de-açúcar integral. Os conjuntos 2, 3 e 4, são os discos que foram fracionados em discos internos (miolo) e anéis externos (casca), o diferencial nesses conjuntos são as espessuras dos anéis e diâmetro dos discos internos (miolo). As análises foram realizadas em duplicata.

Tabela 9. Valores de lignina insolúvel e solúvel presentes nas matérias-primas.

	Lignina insolúvel total (%)		Lignina solúvel (%)		Lignina Total (%)	
	Polpação Soda	Polpação Organossolve	Polpação Soda	Polpação Organossolve	Polpação Soda	Polpação Organossolve
1° Conjunto discos + anéis	2,4 ± 0,3	5,1 ± 0,1	0,38 ± 0,1	0,40 ± 0,1	2,78 ± 0,2	5,5 ± 0,1
2° Conjunto						
discos	1,1 ± 0,1	2,5 ± 0,8	0,37 ± 0,1	0,45 ± 0,1	1,47 ± 0,1	2,95 ± 0,6
anéis	2,0 ± 0,1	8,6 ± 0,1	0,29 ± 0,1	0,26 ± 0,1	2,29 ± 0,1	8,86 ± 0,1
3° Conjunto						
discos	1,2 ± 0,3	2,7 ± 0,1	0,41 ± 0,1	0,43 ± 0,1	1,61 ± 0,3	3,13 ± 0,1
anéis	2,2 ± 0,1	7,1 ± 0,2	0,25 ± 0,1	0,43 ± 0,1	2,45 ± 0,1	7,53 ± 0,1
4° Conjunto						
discos	1,5 ± 0,3	2,2 ± 0,1	0,37 ± 0,1	0,48 ± 0,1	1,87 ± 0,2	2,68 ± 0,1
anéis	2,2 ± 0,1	7,9 ± 0,1	0,23 ± 0,1	0,36 ± 0,1	2,43 ± 0,1	8,26 ± 0,1

Os resultados de lignina solúvel mostraram-se muito similares para todas as polpas obtidas. Os valores de lignina Klason insolúvel e por consequência, lignina Klason total, das polpas obtidas das frações miolo, quer pelo processo Soda quanto pelo processo organossolve, foram menores que os observados para as frações casca. Ainda que estes valores possam estar sendo falseados pela presença de ceras e outras substâncias presentes nas cascas, pode-se afirmar que a deslignificação foi mais eficiente para as frações miolo. Este fato pode ser vinculado a uma maior facilidade de deslignificação das células de parênquima. Em geral e como consequência da maior dificuldade em promover a deslignificação da fração casca, os teores de lignina residual das amostras originais se situaram entre os valores reportados para as frações casca e miolo. Para todos os quatro conjuntos, o processo Soda levou a uma maior extensão de deslignificação quanto comparado ao processo organossolve.

Os valores de lignina residual obtidos na polpação organossolve da fração original mostrou-se mais elevado que o reportado para o tratamento do bagaço de

cana-de-açúcar realizado nas mesmas condições experimentais (2,44%), indicando que o processo de moagem empregado pelas usinas (que gerou o bagaço empregado no estudo citado) facilita o processo de remoção de lignina pela ação mecânica produzida sobre as fibras (CHRISTOFOLETTI, 2010).

4.7 Determinação das Cinzas

Os valores obtidos não representam o teor de cinzas das amostras (disco e anéis) mas sim a parte das cinzas que permanece junto a lignina e é empregado apenas para corrigir o valor do conteúdo de lignina. O teor de cinzas das amostras deve ser determinado a partir das próprias amostras e não da lignina insolúvel.

O teor de cinzas (composto inorgânico) presentes nas amostras de lignina Klason insolúvel foi determinado segundo a norma Tappi T211 om-93 modificada (MARABEZI, 2009). Os valores foram obtidos a partir da análise dos resíduos obtidos das determinações de lignina Klason das polpas produzidas dos discos com a presença de casca, das frações internas (miolo) e dos anéis externos (casca).

A Tabela 10 apresenta os valores percentuais de cinzas nas ligninas insolúveis para cada uma das polpas obtidas dos discos e dos anéis da cana-de-açúcar.

Tabela 10. Teores de cinzas nas polpas obtidas a partir dos discos com anéis, discos sem anéis e anéis.

Cinzas (%) – Média de 03 determinações.							
Polpações	Conjunto 1	Conjunto 2		Conjunto 3		Conjunto 4	
	discos + anéis	discos	anéis	discos	anéis	discos	anéis
	diâmetro 30 mm	diâmetro 29 mm	espessura 0,5 mm	diâmetro 28 mm	espessura 1 mm	diâmetro 28 mm	espessura 1,5 mm
Soda	0,34 ± 0,03	0,32 ± 0,01	0,25 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,33 ± 0,03	0,28 ± 0,01	0,33 ± 0,02
Organossolve	0,30 ± 0,02	0,32 ± 0,01	0,31 ± 0,01	0,38 ± 0,02	0,31 ± 0,02	0,35 ± 0,02	0,30 ± 0,01

Os resultados obtidos para todas as amostras foram muito similares e serão empregados para a correção dos valores de lignina Klason insolúvel.

4.8. Determinação dos teores de Celulose e Hemicelulose

A determinação dos teores de celulose e hemiceluloses foi realizado por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), a partir dos filtrados produzidos na determinação de lignina (método Klason).

Nessa metodologia as massas de celobiose, glicose e hidroximetilfurfural (HMF) determinadas pelo uso das retas de calibração correspondente, foram convertidas em celulose pela aplicação dos respectivos fatores de conversão. O mesmo procedimento foi adotado para a determinação do teor de hemiceluloses a partir das massas de xilose, arabinose e furfural e grupos acetila. Os fatores de conversão de glicose, celobiose e HMF para a celulose são 0,90, 0,95 e 1,37, respectivamente. De maneira similar, xilose e arabinose foram convertidas a

hemiceluloses, empregando-se o fator 0,88 e para furfural o fator é 1,29. O fator de conversão de ácido acético para acetila é 0,72 (MARABEZI, 2009).

Através dos resultados obtidos nas análises cromatográficas e nas determinações de lignina Klason (insolúvel e solúvel) foi possível realizar o balanço de massa da polpação soda/antraquinona e da polpação organossolve com a finalidade de conhecer a composição química dos discos com anéis de cana-de-açúcar e suas respectivas frações (discos sem anéis e anéis).

As Tabela 11 e Tabela 12 apresentam os balanços de massas realizados para polpação soda/antraquinona e para polpação organossolve.

Tabela 11. Composição química dos discos integrais e suas respectivas frações (casca e miolo) - Polpação Soda/Antraquinona.

Conjuntos (Soda/AQ)	Lignina total (%)	Cinzas (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Holocelulose (%)	Balanço de massa (%)
1° Conjunto discos + anéis	2,78	0,34	66,97	31,93	98,90	102,02
2° Conjunto						
discos	1,47	0,32	60,34	27,73	88,07	89,86
anéis	2,29	0,25	64,07	28,23	92,30	94,84
3° Conjunto						
discos	1,61	0,22	64,7	31,63	96,33	98,16
anéis	2,45	0,33	66,04	28,94	94,98	97,76
4° Conjunto						
discos	1,87	0,28	62,36	31,21	93,57	95,72
anéis	2,43	0,32	63,09	32,26	95,35	98,01

Tabela 12. Composição química dos discos integrais e suas respectivas frações (casca e miolo) - Polpação organossolve.

Conjuntos (Organossolve)	Lignina total (%)	Cinzas (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Holocelulose (%)	Balanço de massa (%)
1° Conjunto discos + anéis	5,50	0,30	73,76	20,58	94,34	100,14
2° Conjunto						
discos	2,95	0,32	73,41	17,47	90,88	94,15
anéis	8,86	0,31	71,27	14,69	85,97	95,13
3° Conjunto						
discos	3,13	0,37	72,68	18,62	91,3	94,80
anéis	7,53	0,31	68,70	19,43	88,13	95,97
4° Conjunto						
discos	2,68	0,35	72,68	19,62	92,3	95,33
anéis	8,26	0,30	65,38	19,59	84,97	93,53

A análise comparativa dos dois processo de polpação estudados é apresentada a seguir pela análise conjunta dos rendimentos obtidos (depurados) e dos respectivos teores de lignina residual.

Tabela 13. Rendimento Depurado e teor de ligninas das polpas soda e organossolve.

	Polpação Soda		Polpação Organossolve	
	Rendimento Depurado (%)	Lignina Klason residual (%)	Rendimento Depurado (%)	Lignina Klason residual (%)
1º conjunto disco + anéis	51,1	2,78	48,8	5,5
2º Conjunto				
Discos	56,3	1,47	48,2	2,95
Anéis	54,6	2,29	48,7	8,86
3º Conjunto				
Discos	55,1	1,61	47,9	3,13
Anéis	57,7	2,45	54,7	7,53
4º Conjunto				
Discos	55,8	1,87	43,8	2,68
Anéis	64,1	2,43	54,3	8,26

Os valores de rendimentos (rendimento depurado) obtidos nas polpações Soda e Organossolve e dos respectivos valores de lignina Klason estão apresentados na Tabela 13 e permitem, juntamente com os dados de composição química das polpas obtidas (Tabela 11 e Tabela 12) uma melhor comparação entre os dois processos, bem como do efeito da separação das partes constituintes do colmo da cana-de-açúcar.

Nas condições empregadas nos dois processos de polpação, os rendimentos obtidos pela aplicação da polpação Soda foram superiores aos obtidos na polpação Organossolve. Este comportamento pode ser compreendido se considerarmos que a polpação organossolve se desenvolve em meio ácido e leva a uma maior degradação de hemiceluloses quando comparadas ao processo soda/ antraquinona que se desenvolve em meio básico e preserva as hemiceluloses (CARASCHI;

CAMPANA; CURVELO, 1996). Em geral, o rendimento obtido para as frações miolo (discos sem casca) foram inferiores aos obtidos para a fração casca (anel externo) e para os discos integrais (disco com anéis), indicando uma menor resistência desta fração às etapas de remoção de hemiceluloses e de lignina. Como exceção ao comportamento geral demonstrado pelas diferentes frações, o conjunto 4 mostrou rendimentos de polpação muito superiores quando comparado aos observados para os outros conjuntos.

Em relação ao teor de lignina residual presente nas polpas obtidas, pode-se observar que as frações miolo apresentaram menores teores quando comparado às demais frações (integral e casca). Comportamento este que pode estar associado à ausência de ceras nas células de parênquima e ao comportamento das paredes celulares destas células de armazenamento. Ainda, os teores de ligninas nas polpas organossolve foram sempre superiores aos obtidos para as polpas Soda. Este resultado é compatível com a presença de ácidos cinâmicos nas ligninas de cana-de-açúcar e à maior facilidade de remoção destes grupos quando a reação é realizada em meio básico.

5. CONCLUSÕES

A metodologia empregada para a separação das frações casca e miolo do colmo da cana-de-açúcar mostrou-se adequada para a produção das amostras necessárias ao presente estudo. A fração casca contém em sua composição a totalidade dos extrativos orgânicos (principalmente ceras) e contamina o caldo de sacarose obtido nas extrações por esmagamento. A remoção seletiva desta fração pode constituir importante etapa para o isolamento dos extrativos da cana-de-açúcar. Frente ao processo de extração por esmagamento, esta fração somente liberou caldo (contaminado com extrativos) quando as maiores pressões foram aplicadas. O esmagamento das frações miolo produziram caldos mais claros e mostraram-se maior liberação de caldo a menores valores de pressão de esmagamento. Os resultados do estudo da variação da espessura do anel indicou que os anéis de 1mm de espessura foram os mais adequados para permitir a recuperação da maior quantidade de caldo (das frações miolo) e evitar a contaminação deste pelos extrativos presentes na casca.

Os rendimentos da polpação Soda foram superiores aos obtidos na polpação Organossolve indicando a maior remoção de hemiceluloses neste último processo. Com relação às frações anel externo e disco interno, a presença de maior quantidade de parênquima nos discos levou a um menor rendimento de polpação, mas produziu polpas com menor conteúdo de lignina residual.

A separação das frações casca e miolo podem contribuir para um melhor aproveitamento da cana-de-açúcar na produção de etanol de 1^a quanto de 2^a geração. Considerando-se a primeira geração, a aplicação de menores pressões de esmagamento e a obtenção de caldos isentos de contaminação levariam a um

menor gasto de energia (no processo de extração) e a um menor gasto de produtos químicos nas operações de clarificação do caldo. Adicionalmente, a fração casca pode servir de matéria prima para a extração de ceras e, após esta extração, ser empregada para produção de derivados fibrosos ou para a produção de papel. Alternativamente, o menor conteúdo de umidade desta fração levaria a uma economia nos processo de queima nas caldeiras. Por outro lado, a fração miolo poderia servir de substrato mais adequado para a produção de etanol de 2^a geração em função da maior facilidade de remoção de lignina dos tecidos de parênquima.

6. REFERÊNCIAS

ASH in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C T211 om-93. In: TAPPI test methods. Atlanta: TAPPI, 1993.

AZIZ, S.; SARKANEN, K. Organosolv Pulping - A Review. **Tappi Journal**, v. 72, n. 3, p. 169-175, 1989.

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

BIODIESELBR. **Evolução do programa nacional do álcool**. Proálcool. 2011. Disponível em:<<http://www.biodieselbr.com/proalcool/pro-alcool.htm>>. Acesso em: 8 nov. 2012.

CALLE, F. R; BAJAY, S. V; ROTHMAN, H. **Uso de biomassa para produção de energia na indústria brasileira**. Campinas: Unicamp, 2005. p.47-48.

CALLE, F. R; CORTEZ, L. A. B. Towards proalcool II – a review of the brazilian bioethanol programme. **Biomass and Bionergy**, v.14, n.R, p.115-124, 1998.

NOTÍCIAS CNA. Produção de açúcar aumenta rentabilidade da lavoura. 2012. Disponível em: <<http://www.canaldoprodutor.com.br/comunicacao/noticias/producao-de-acucar-aumenta-rentabilidade-da-lavoura>>. Acesso em: 13 dez. 2012.

CARASCHI, J. C; CAMPANA FILHO, S. P.; CURVELO, A. A. D. S. Preparação e caracterização de polpas para dissolução obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v.6, n.3, p.24-29, jul./set. 1996.

CARASCHIN, J. C. et al. O Efeito da antraquinona no processo de polpação soda e *kraft de eucalyptus grandis*. **Disponível em:**

<http://www.eucalyptus.com.br/icep03/02_Caraschi_Rosa_Santiago_Ventorim.pdf>.

Acesso em: 30 out. 2012.

CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA – CTC. **Manual de métodos analíticos controle químico da fermentação**. Piracicaba, 2005.

CHRISTOFOLETTI, G. B. **Estudo dos efeitos de etapas de pré-tratamento na hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar**. 2010. 145 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

CORTEZ, L. A. B. **Bioetanol de cana-de-açúcar P & D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Edgard Blucher, 2010.

CORTEZ, L. A. B; LORA, E. E. S; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. São Paulo: Unicamp, 2008.

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

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

DELGADO, A. A.; CÉSAR, M. A. A. **Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar**. Sertãozinho: Zanini, 1977.

DILLEWIJN, C. V. **Botánica de la caña de azúcar**. [S. l.]: Edición Revolucionaria e Instituto del Libro, 1951.

DUFF, S. J. B.; MURRAY, W. D. Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: a review. **Bioresource Technology**, v. 55, p.1–33, 1996.

EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Wood chemistry and wood biotechnology**. Berlin: W. de Gruyter, 2009. 308 p.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: W.de Gruyter, 1984.

GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. New York: Elsevier, 2008.

GOLDSCHIMD, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, V.; LUDWIG, C. H. (Ed.). **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: John Wiley, 1971. v.10, p.241-266.

GURGEL, L. V. **Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar**: estudo cinético de sacarificação de celulose para produção de etanol. 2010. 315 f. Dissertação (Doutorado em Fisico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

INGRUBER, O. V. **Sulfi te Science and Technology**. Atlanta: Tappi, 1985. (Pulp and Paper Manufacture, 4).

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Sistema IBGE de recuperação automática – SIDRA**. 2012. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br>>. Acesso em: 28 dez. 2012.

INSTITUTO CUBANO DE INVESTIGACIONES DE LOS DERIVADOS DE LA CANÑA DE AZUCAR (ICIDCA). **Manual de los derivados de la canña de azúcar**. México: CEPLACEA, 1990.

KLEMM, D. et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie-International Edition**, v.44, n.22, p.3358-3393, 2005.

KLOCK, U. et al. **Química da madeira**. 3.ed. Curitiba: UFPR, 2005.

LEE, J. "Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol", Journal of Biotechnology, 56, pp. 1-24, 1997.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. (Ed.). **Methods in lignin chemistry**. New York: Springer, 1992.

LOPES, C. H. **Tecnologia de produção de açúcar de cana**. São Carlos: EdUFSCar, 2011.

MARABEZEI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2009. 142 f. Dissertação (Mestrado em Fisico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELENDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. "Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass" Bioresource Technology, 96, 2005.

NETAFIM. **Morfologia do cultivo: Talo. Disponível em:**

[<http://www.sugarcane crops.com/p/growth_morphology/stalk/>](http://www.sugarcane crops.com/p/growth_morphology/stalk/). Acesso em: 13 Dez. 2012.

NIMZ, H. Beech-lignin: proposal of a constitutional scheme. Angewandte Chemie International Edition, v.13, n.5, p.313-321, May 1974.

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

NOVO, L. P. et al. Delignification of sugarcane bagasse using glycerol-water mixtures to produce pulps for saccharification. **Bioresource Technology**, v.102, n.21, p.10040-10046, 2011.

OLIVÉRIO, J. L; HILST, A. G. P. DRH - Dedini hidrólise rápida – revolutionary process for producing alcohol from sugar cane bagasse. In: INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGISTS CONGRESS, 25., 2005, Guatemala. **Proceedings...** [S.l.:s.n.].

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

PASQUINI, D. et al. Sugar cane bagasse pulping using supercritical CO₂ associated with co-solvent 1-butanol/water. **Journal of Supercritical Fluids**, v.34, p.125-131, 2005.

PEREZ, D. S. **Estudo cinético da deslignificação acetona-água do *Eucalyptus urograndis*.** 1996. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

RIBEIRO, P. R. **Automação para indústria sucroalcooleira - modulo II.** Unaerp, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2003.

RIPOLI, T. C. C.; RIPOLI, M. L. C. **Biomassa de cana-de-açúcar, colheita, energia e ambiente.** Piracicaba: Barros & Marques, 2004.

RUIZ, F.S. **El Cultivo de la caña de azúcar.** Costa Rica: ASOINGRAF, 1995.

SHEBANI, A. N.; REENEN, A. J.; MEINCKEN, J. The Effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. **Thermochimica Acta**, v.471, p.43-50, 2008.

SILVA, M. R. **Efeito do tratamento térmico nas propriedades químicas, físicas e mecânicas em elementos estruturais de *Eucalypto citriodora* e *Pinus Taeda*.** 2012. 223 f. Dissertação (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola

de Engenharia de São Carlos; Instituto de Física de São Carlos; Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, 2012.

SOUZA, J. S. I. et al. **Enciclopédia agrícola brasileira**. São Paulo: Edusp, 1998.

TASSO, JR. L. C. **Caracterização agrotecnológica de cultivares de cana-de-açúcar (*Sccharum* spp.) na região centro-norte do estado de São Paulo**. 2007. 168 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. Jaboticabal, 2007.