

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

CLÁUDIA SANTOS SALIM

**Otimização do branqueamento de bagaço de cana para obtenção de metilcelulose**

Lorena - SP

2016



CLÁUDIA SANTOS SALIM

**Otimização do branqueamento de bagaço de cana para obtenção de metilcelulose**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na Área de concentração: Processos catalíticos e biocatalíticos

Orientador: Prof. Dr. Luís Fernando Figueiredo Faria

Edição reimpressa e corrigida

Lorena - SP  
Agosto, 2016

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 elaborada pelo Sistema Automatizado da Escola de Engenharia de Lorena, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Salim, Cláudia Santos

Otimização do branqueamento de bagaço de cana para obtenção de metilcelulose / Cláudia Santos Salim; orientador Luís Fernando Figueiredo Faria - ed. reimpr., corr. - Lorena, 2016.  
137 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2016  
Orientador: Luís Fernando Figueiredo Faria

1. Branqueamento. 2. Bagaço de cana. 3. Metilcelulose. I. Título. II. Faria, Luís Fernando Figueiredo, orient.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e por me guiar e me proporcionar oportunidades de crescimento.

Aos meus pais, Cláudio e Eliete, por nunca terem medido esforços quanto à minha educação, por todo o amor, apoio e carinho que sempre me dedicaram.

Ao meu marido, Luís Gustavo, pela paciência, amor e carinho, por me incentivar nos momentos de desânimo e ser sempre meu companheiro.

Aos colegas de trabalho Wallison, Henrique e Ítalo pela ajuda no desenvolvimento do trabalho, bem como pela amizade e companhia, tornando a rotina de trabalho mais agradável.

Aos professores André Ferraz, Jayne, Paulo Suzuki, Fábio Herbst e Ricardo Vieira pela colaboração nas análises.

Aos professores Biaggio, Elisângela Moraes, João Paulo, Hécio e Heizir pelas dicas e auxílios durante a realização do trabalho.

Aos técnicos de laboratório Osnil, José Moreira, Jorge Rosa e Bárbara pelo auxílio e comprometimento sempre que foi necessário.

Aos amigos Braz, Heitor, Sara, Patrícia, Rafael, Fernanda, Robério e Mateus pelos auxílios e amizade ao longo do desenvolvimento do trabalho.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

Por fim, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Luís Fernando Figueiredo Faria, pela paciência, amizade, solicitude e dedicação. Pela confiança em mim e por todo o ensinamento que me foi transmitido ao longo do trabalho.



## RESUMO

SALIM, C. S. **Otimização do branqueamento de bagaço de cana para obtenção de metilcelulose.** 2016. 137 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

O Brasil é hoje o maior produtor de cana-de-açúcar no mundo e a previsão de safra para 2016 é de 658,7 milhões de toneladas. Como o bagaço da cana consiste de 14% de sua massa serão produzidas cerca de 92 milhões de toneladas desse coproduto. Buscando alternativas sustentáveis existem algumas formas de aproveitamento do mesmo, seja na produção de energia, de etanol de segunda geração ou de derivados celulósicos, foco do presente estudo. Objetivou-se através deste trabalho obter metilcelulose por meio de processos sequenciados. Partindo do bagaço de cana *in natura*, celulose, hemicelulose e lignina foram segregadas por hidrólises, sendo que o foco foi a fração celulósica. A mesma passou por duas diferentes sequências de branqueamento, obtendo celulose purificada, da qual foi produzida a metilcelulose com potencial aplicabilidade industrial. As sequências de branqueamento avaliadas foram uma livre de cloro elementar (ECF) e outra totalmente livre de cloro (TCF), visando reduzir ou suprimir a geração de poluentes tóxicos, principalmente compostos organoclorados. Uma das escolhas para esse objetivo foi o emprego de tecnologia baseada no tratamento enzimático, através da lacase, na sequência TCF. Cada material gerado por etapa de estudo foi analisado. O bagaço de cana, e as celuloses geradas pelas hidrólises foram caracterizadas quanto aos teores de celulose, hemicelulose, lignina, cinzas e extrativos. A celulose gerada antes e após cada etapa de branqueamento foi caracterizada, alcançando por meio da rota ECF uma redução de 80,5% do número kappa, aumento de 3,6 vezes do grau de alvura e pouca variação na viscosidade. Para a rota TCF houve redução de 48,7% do número kappa, aumento de 2,3 vezes do grau de alvura e melhora das propriedades da fibra por meio do aumento da viscosidade. A metilcelulose foi caracterizada por DRX, FTIR, TGA/DTG, MEV e solubilidade. Concluiu-se que os tratamentos foram realizados de maneira eficiente, a otimização das etapas de branqueamento proporcionou uma boa purificação da celulose, a partir da qual pôde ser produzida metilcelulose de boa qualidade, confirmada pelas análises do material.

Palavras chave: Branqueamento. Bagaço de cana-de-açúcar. Celulose. Metilcelulose.

## ABSTRACT

SALIM, C. S. **Optimization of sugarcane bagasse bleaching to obtain methylcellulose.** 2016. 137 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

Brazil is now the largest producer of sugarcane in the world and harvest forecast for 2016 is 658.7 million tons. Such as sugarcane bagasse consists of 14% of its mass will be produced about 92 million tons of this coproduct. Seeking sustainable alternatives there are some ways to use the same, whether in energy production of second-generation ethanol or cellulosic derivatives, focus of this study. The objective was to get through this work methylcellulose through sequenced processes. Starting from sugarcane bagasse, cellulose, hemicellulose and lignin were segregated by hydrolysis, and the focus was the cellulosic fraction. The same underwent two different bleaching sequences, obtaining purified cellulose, which was produced methylcellulose having potential industrial applicability. bleaching sequences evaluated were an elemental chlorine free (ECF) and other totally chlorine free (TCF), to reduce or eliminate the generation of toxic pollutants, organochlorine compounds mainly. One of the choices for this purpose was the use of technology based on enzymatic treatment by Laccase in TCF sequence. Each material generated by step study was analyzed. The sugarcane bagasse, and the pulps generated by hydrolysis were characterized how to cellulose, hemicellulose, lignin, ash and extractives. Cellulose generated before and after each bleaching stage was characterized, by ECF route reaching a reduction of the kappa number 80.5%, an increased of 3.6 times the degree of whiteness and little variation in viscosity. For TCF route was reduced by 48.7% kappa number, increase the degree of whiteness in 2.3 times and a improvement of fiber properties by increasing the viscosity. The methylcellulose was characterized by XRD, FTIR, TGA / DTG, SEM and solubility. It was concluded that the treatments were performed in an efficient manner, optimization of the bleaching stages provided a good purification of the pulp, from which good quality can be produced methylcellulose, confirmed by analysis of the material.

Keywords: Bleaching. Sugarcane bagasse. Cellulose. Methylcellulose.



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Uso da metilcelulose (MC) em processamento de alimentos. ....	27
Tabela 2 - Variáveis de controle e respectivos níveis do planejamento fatorial $2^{5-1}$ (Primeira etapa). ....	38
Tabela 3 - Matriz do planejamento fatorial $2^{5-1}$ (Primeira etapa).....	39
Tabela 4 - Variáveis de controle e respectivos níveis do planejamento fatorial $2^3$ (Segunda etapa). ....	40
Tabela 5 - Matriz do planejamento fatorial $2^3$ (Segunda etapa). ....	40
Tabela 6 - Variáveis de controle e respectivos níveis do planejamento fatorial $2^3$ (Terceira etapa). ....	41
Tabela 7 - Matriz do planejamento fatorial $2^3$ (Terceira etapa).....	41
Tabela 8 - Variáveis de controle e respectivos níveis do DCCR (Quinta etapa).....	42
Tabela 9 - Matriz do DCCR (Quinta etapa). ....	42
Tabela 10 - Variáveis de controle e respectivos níveis do planejamento fatorial $2^2$ (Terceira etapa).....	43
Tabela 11 - Matriz do planejamento fatorial $2^2$ (Terceira etapa).....	43
Tabela 12 - Composição química de bagaço de cana in natura em termos de porcentagem, valores obtidos por diferentes autores. ....	56
Tabela 13 - Resultados obtidos nas caracterizações químicas da celulignina. ....	58
Tabela 14 - Resultados obtidos na caracterização química da celulose deslignificada..	59
Tabela 15 - Resultados obtidos nas análises de número kappa, alvura e viscosidade para celulignina, celulose deslignificada e branqueada, respectivamente.....	62
Tabela 16 - Matriz experimental do planejamento fatorial $2^{5-1}$ e respectivos teores de número kappa, grau de alvura e viscosidade. ....	64
Tabela 17 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para número kappa do planejamento fatorial $2^{5-1}$ (Primeira etapa).....	66
Tabela 18 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para grau de alvura do planejamento fatorial $2^{5-1}$ (Primeira etapa).....	66
Tabela 19 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para viscosidade do planejamento fatorial $2^{5-1}$ (Primeira etapa).....	67
Tabela 20 - ANOVA para número kappa do planejamento fatorial $2^{5-1}$ (Primeira etapa). ....	70

Tabela 21 - ANOVA para grau de alvura do planejamento fatorial $2^{5-1}$ (Primeira etapa).	70
Tabela 22 - ANOVA para viscosidade do planejamento fatorial $2^{5-1}$ (Primeira etapa).	70
Tabela 23 - Variáveis de controle e respectivos níveis do DCCR (Primeira etapa).....	71
Tabela 24 - Matriz experimental do DCCR (Primeira etapa).....	72
Tabela 25 - Condições experimentais do DCCR e respectivos teores de número kappa, grau de alvura e viscosidade (Primeira etapa).	72
Tabela 26 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para número kappa do DCCR (Primeira etapa).	73
Tabela 27 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para grau de alvura do DCCR (Primeira etapa).	73
Tabela 28 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para viscosidade do DCCR (Primeira etapa).	73
Tabela 29 - ANOVA para número kappa do DCCR (Primeira etapa).	74
Tabela 30 - ANOVA para grau de alvura do DCCR (Primeira etapa).	74
Tabela 31 - ANOVA para viscosidade do DCCR (Primeira etapa).	74
Tabela 32 – Comparação entre as características da celulose deslignificada e branqueada por $H_2O_2$ na condição otimizada.	77
Tabela 33. Matriz experimental do planejamento fatorial $2^3$ e respectivos teores de número kappa, grau de alvura e viscosidade.	77
Tabela 34 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para número kappa do planejamento fatorial $2^3$ (Segunda etapa).	79
Tabela 35 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para grau de alvura do planejamento fatorial $2^3$ (Segunda etapa).	79
Tabela 36 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para viscosidade do planejamento fatorial $2^3$ (Segunda etapa).	80
Tabela 37 - ANOVA para número kappa do planejamento fatorial $2^3$ (Segunda etapa).	82
Tabela 38 - ANOVA para grau de alvura do planejamento fatorial $2^3$ (Segunda etapa).	82
Tabela 39 - ANOVA para viscosidade do planejamento fatorial $2^3$ (Segunda etapa)....	82
Tabela 40 - Variáveis de controle e respectivos níveis do DCCR (Segunda etapa).....	83
Tabela 41 - Matriz do DCCR (Segunda etapa).....	84
Tabela 42 - Matriz experimental de DCCR e resultados de número kappa, grau de alvura e viscosidade.....	84

Tabela 43 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para número kappa do DCCR (Segunda etapa). .....	85
Tabela 44 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para grau de alvura do DCCR (Segunda etapa). .....	85
Tabela 45 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para viscosidade do DCCR (Segunda etapa). .....	85
Tabela 46 - ANOVA para número kappa do DCCR (Segunda etapa). .....	86
Tabela 47 - ANOVA para grau de alvura do DCCR (Segunda etapa). .....	86
Tabela 48 - ANOVA para viscosidade do DCCR (Segunda etapa). .....	86
Tabela 49 - Comparação entre as características das celuloses branqueadas pelas etapas H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e extração alcalina. ....	88
Tabela 50 - Matriz experimental do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> e respectivos teores de número kappa, grau de alvura e viscosidade. ....	89
Tabela 51 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para número kappa do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> (Terceira etapa). ....	91
Tabela 52 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para grau de alvura do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> (Terceira etapa). ....	91
Tabela 53 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para viscosidade do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> (Terceira etapa). ....	91
Tabela 54 - ANOVA para número kappa do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> (Terceira etapa). ..	93
Tabela 55 - ANOVA para grau de alvura do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> (Terceira etapa). ..	93
Tabela 56 - ANOVA para viscosidade do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> (Terceira etapa). ...	93
Tabela 57 - Comparação entre as características das celuloses branqueadas pelas etapas de extração alcalina e hipocloração. ....	94
Tabela 58 - Comparação entre as características das celuloses branqueadas pelas etapas de hipocloração e extração alcalina. ....	94
Tabela 59 - Matriz experimental de DCCR e resultados de número kappa, grau de alvura e viscosidade. ....	95
Tabela 60 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para número kappa do DCCR (Quinta etapa). .....	95
Tabela 61 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para grau de alvura do DCCR (Quinta etapa). .....	96
Tabela 62 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para viscosidade do DCCR (Quinta etapa). .....	96

Tabela 63 - ANOVA para número kappa do DCCR (Quinta etapa).....	96
Tabela 64 - ANOVA para grau de alvura do DCCR (Quinta etapa).....	97
Tabela 65 - ANOVA para viscosidade do DCCR (Quinta etapa).....	97
Tabela 66 - Comparação entre as características das celuloses branqueadas pelas etapas de extração alcalina e hipocloração. ....	100
Tabela 67 - Comparação entre as características das celuloses branqueadas pelas etapas de hipocloração e peróxido.....	101
Tabela 68. Matriz experimental do planejamento fatorial $2^2$ e respectivos teores de número kappa, grau de alvura e viscosidade. ....	103
Tabela 69 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para número kappa do planejamento fatorial $2^2$ (Quarta etapa).....	104
Tabela 70 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para grau de alvura do planejamento fatorial $2^2$ (Quarta etapa).....	104
Tabela 71 - Determinação dos valores de t e p de cada termo para viscosidade do planejamento fatorial $2^2$ (Quarta etapa).....	104
Tabela 72 - ANOVA para número kappa do planejamento fatorial $2^2$ (Quarta etapa). 106	
Tabela 73 - ANOVA para grau de alvura do planejamento fatorial $2^2$ (Quarta etapa). 106	
Tabela 74 - ANOVA para viscosidade do planejamento fatorial $2^2$ (Quarta etapa).....	107
Tabela 75 - Comparação entre as características das celuloses branqueadas pelas etapas de extração alcalina e peróxido. ....	108

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de multiprodutos de biorrefinarias via fracionamento de materiais lignocelulósicos seguidos de conversões.....	9
Figura 2 - Áreas de expansão do Zoneamento Agroecológico da cana-de-açúcar.....	11
Figura 3 - Principais componentes estruturais da parede celular primária de celulose e sua disposição provável. ....	13
Figura 4 - Estrutura Química da celulose. ....	14
Figura 5 - Açúcares e ácidos derivados de açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses. ....	16
Figura 6 – Compostos básicos da estrutura molecular da lignina [hidroxifenila (a), guaiacila (b) e siringila (c)]. ....	17
Figura 7. Estrutura química da pectina. ....	18
Figura 8 - Estrutura cristalina de lacase ativa com os átomos de cobre catalíticos.....	24
Figura 9 - Ciclo catalítico da lacase. ....	25
Figura 10 - Estrutura química da metilcelulose.....	27
Figura 11 - Fluxograma dos processos envolvidos no estudo. ....	31
Figura 12 - Reator utilizado nas hidrólises – LOQ - EEL.....	33
Figura 13. Bagaço de cana in natura.....	55
Figura 14 - Celulignina obtida após hidrólise ácida.....	57
Figura 15 - Hidrolisado obtido após hidrólise ácida.....	57
Figura 16 - Celulose deslignificada. ....	59
Figura 17 - Licor obtido após hidrólise alcalina.....	60
Figura 18 - Diagrama de pareto para número kappa através do planejamento $2^{5-1}$ (Primeira etapa). ....	64
Figura 19 - Diagrama de pareto para grau de alvura através do planejamento $2^{5-1}$ (Primeira etapa). ....	65
Figura 20 - Diagrama de pareto para viscosidade através do planejamento $2^{5-1}$ (Primeira etapa). ....	65
Figura 21 - Efeitos principais individualizados em função dos teores de número kappa para o planejamento fatorial $2^{5-1}$ (Primeira etapa).....	68
Figura 22 - Efeitos principais individualizados em função dos teores de grau de alvura para o planejamento fatorial $2^{5-1}$ (Primeira etapa).....	68

Figura 23 - Efeitos principais individualizados em função dos teores de viscosidade para o planejamento fatorial $2^{5-1}$ (Primeira etapa).....	69
Figura 24 - Curvas de contorno e superfície de resposta para número kappa (Primeira etapa). .....	75
Figura 25 - Curvas de contorno e superfície de resposta para grau de alvura (Primeira etapa). .....	75
Figura 26 - Curvas de contorno e superfície de resposta para viscosidade (Primeira etapa). .....	76
Figura 27 - Ponto de otimização do branqueamento por meio da função <i>Desirability</i> (Primeira etapa). .....	76
Figura 28 - Diagrama de pareto para número kappa através do planejamento $2^3$ (Segunda etapa). .....	78
Figura 29 - Diagrama de pareto para grau de alvura através do planejamento $2^3$ (Segunda etapa). .....	78
Figura 30 - Diagrama de pareto para viscosidade através do planejamento $2^3$ (Segunda etapa). .....	79
Figura 31 - Efeitos principais individualizados em função dos teores de número kappa para o planejamento fatorial $2^3$ (Segunda etapa). .....	80
Figura 32 - Efeitos principais individualizados em função dos teores de grau de alvura para o planejamento fatorial $2^3$ (Segunda etapa). .....	81
Figura 33 - Efeitos principais individualizados em função dos teores de viscosidade para o planejamento fatorial $2^3$ (Segunda etapa). .....	81
Figura 34 - Curvas de contorno e superfície de resposta para número kappa (Segunda etapa). .....	87
Figura 35 - Curvas de contorno e superfície de resposta para grau de alvura (Segunda etapa). .....	87
Figura 36 - Curvas de contorno e superfície de resposta para viscosidade (Segunda etapa). .....	87
Figura 37 - Ponto de otimização do branqueamento por meio da função <i>Desirability</i> (Segunda etapa). .....	88
Figura 38 - Diagrama de pareto para número kappa através do planejamento $2^2$ (Terceira etapa). .....	90
Figura 39 - Diagrama de pareto para grau de alvura através do planejamento $2^2$ Terceira etapa). .....	90

Figura 40 - Diagrama de pareto para viscosidade através do planejamento $2^2$ (Terceira etapa). .....	90
Figura 41 - Efeitos principais individualizados em função dos teores de número kappa para o planejamento fatorial $2^2$ (Terceira etapa).....	92
Figura 42 - Efeitos principais individualizados em função dos teores de grau de alvura para o planejamento fatorial $2^2$ (Terceira etapa).....	92
Figura 43 - Efeitos principais individualizados em função dos teores de viscosidade para o planejamento fatorial $2^2$ (Terceira etapa). .....	92
Figura 44 - Gráfico de contorno e gráfico de superfície de resposta para número kappa (Quinta etapa). .....	98
Figura 45 - Gráfico de contorno e gráfico de superfície de resposta para grau de alvura (Quinta etapa). .....	98
Figura 46 - Gráfico de contorno e gráfico de superfície de resposta para viscosidade (Quinta etapa). .....	98
Figura 47 - Ponto de otimização do branqueamento por meio da função Desirability (Quinta etapa). .....	99
Figura 48 - Resultados de número kappa, grau de alvura e viscosidade para cada etapa otimizada do branqueamento ECF. ....	101
Figura 49 - Análise visual da celulose a cada etapa de branqueamento ECF. ....	101
Figura 50 - Diagrama de pareto para número kappa através do planejamento $2^2$ (Quarta etapa). .....	103
Figura 51 - Diagrama de pareto para grau de alvura através do planejamento $2^2$ (Quarta etapa). .....	103
Figura 52 - Diagrama de pareto para viscosidade através do planejamento $2^2$ (Quarta etapa). .....	104
Figura 53 - Efeitos principais individualizados em função dos teores de número kappa para o planejamento fatorial $2^2$ (Quarta etapa). .....	105
Figura 54 - Efeitos principais individualizados em função dos teores de grau de alvura para o planejamento fatorial $2^2$ (Quarta etapa). .....	105
Figura 55 - Efeitos principais individualizados em função dos teores de viscosidade para o planejamento fatorial $2^2$ (Quarta etapa). .....	106
Figura 56 - Resultados de número kappa, grau de alvura e viscosidade para cada etapa otimizada do branqueamento TCF. ....	108
Figura 57 - Análise visual do material a cada etapa de branqueamento TCF. ....	109

Figura 58 - Processo de mercerização e eterificação da celulose para a produção de MC. .....	110
Figura 59 – Análise visual comparativa entre as diferentes fases do estudo: bagaço de cana <i>in natura</i> (a), celulose deslignificada (b), celulose purificada (c) e metilcelulose (d). .....	111
Figura 60 - Difratoograma de raio X da celulose purificada e metilcelulose obtidas neste trabalho. ....	112
Figura 61 - Espectros de FTIR de bagaço de cana, celulose purificada e metilcelulose. .....	114
Figura 62 - Espectro FTIR de celulose bacteriana (a), metilcelulose 3h (b) e metilcelulose 5h (c). ....	115
Figura 63 - Curvas termogravimétricas de bagaço de cana, celulose purificada e metilcelulose. ....	116
Figura 64 - Derivadas das curvas termogravimétricas de bagaço de cana, celulose purificada e metilcelulose. ....	116
Figura 65 - Derivadas das curvas termogravimétricas de metilcelulose A e metilcelulose B. ....	117
Figura 66 - Micrografias ampliadas em 200, 500 e 2000x de celulose purificada e metilcelulose. ....	118
Figura 67 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para amostras de celulose não modificada (a) e metilcelulose (b). ....	119
Figura 68 - Análise de solubilidade de metilcelulose em diferentes temperaturas. ....	120



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	7
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	9
2.1	Biorrefinarias: cana-de-açúcar .....	9
2.2	Bagaço de cana-de-açúcar .....	11
2.3	Composição Química do Bagaço .....	12
2.3.1	Celulose .....	13
2.3.2	Hemicelulose .....	15
2.3.3	Lignina .....	16
2.3.4	Pectinas .....	17
2.3.5	Cinzas .....	18
2.3.6	Extrativos .....	19
2.4	Branqueamento da celulose .....	19
2.4.1	Branqueamento ECF (Elemental Chlorine Free) e TCF (Totally Chlorine Free) .	20
2.4.2	Branqueamento empregando Lacase .....	23
2.5	Derivados químicos da celulose .....	25
2.5.1	Metilcelulose (MC) .....	26
2.6	Planejamento de experimentos .....	29
3	OBJETIVOS .....	30
3.1	Objetivos Específicos .....	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	31
4.1	Materiais e equipamentos .....	32
4.2	Hidrólise Ácida .....	33
4.3	Hidrólise Alcalina .....	34
4.4	Remoção de sílicas, fibras não hidrolisadas e cinzas residuais .....	34
4.5	Branqueamento da celulose deslignificada .....	34
4.5.1	Sequência ECF (Peróxido/ Extração Alcalina/ Hipoclorito/ Extração Alcalina/ Hipoclorito e Peróxido) .....	35
4.5.2	Sequência TCF (Peróxido/ Extração Alcalina/ Enzima/ Extração alcalina/ Peróxido) .....	37
4.6	Eterificação .....	38
4.7	Planejamento de Experimentos para o branqueamento sequência ECF .....	38
4.8	Planejamento de experimentos para o branqueamento sequência TCF .....	42
4.9	Metodologia analítica .....	44
4.9.1	Caracterização química .....	44
4.9.2	Determinação de Viscosidade .....	48
4.9.3	Determinação de Número kappa .....	49

4.9.4	Determinação do Grau de alvura .....	51
4.9.5	Dosagem de peróxido .....	51
4.9.6	Dosagem de cloro ativo .....	52
4.9.7	Difratometria de Raio X (DRX) .....	52
4.9.8	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	53
4.9.9	Termogravimetria (TGA e DTG) com Espectrometria de Massas.....	53
4.9.10	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	54
4.9.11	Solubilidade da metilcelulose em relação a temperatura.....	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	55
5.1	Caracterização química do bagaço de cana-de-açúcar.....	55
5.2	Obtenção de Celulignina a partir da hidrólise ácida .....	56
5.3	Obtenção de celulose deslignificada a partir da hidrólise alcalina .....	58
5.4	Remoção de cinzas residuais e fibras não hidrolisadas.....	61
5.5	Branqueamento da celulose deslignificada .....	61
5.5.1	Sequência de branqueamento ECF (Peróxido/ Extração Alcalina/ Hipoclorito/ Extração Alcalina/ Hipoclorito/ Peróxido).....	63
5.5.2	Sequência TCF (Peróxido/ Extração Alcalina/ Enzima/ Extração Alcalina/ Peróxido) .....	102
5.6	Obtenção da metilcelulose .....	109
5.6.1	Análises de Difratometria de Raio X (DRX).....	111
5.6.2	Análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT- IR) .....	113
5.6.3	Termogravimetria (TGA) .....	115
5.6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	118
5.6.5	Solubilidade da metilcelulose obtida em função a temperatura .....	119
6	CONCLUSÃO .....	121
	REFERÊNCIAS .....	123
	ANEXOS .....	136

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é hoje o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo. O clima adequado e seu amplo território favorecem esse indicador, sendo também o maior na produção de açúcar e etanol de cana-de-açúcar. A cana, além da importância para a economia, tem um relevante papel ambiental, uma vez que o combustível etanol é uma das melhores alternativas para reduzir a emissão de gases causadores do efeito estufa. O bagaço de cana é um subproduto da agroindústria e de atividades de exploração vegetal. Ele representa aproximadamente 14% em massa de toda a cana-de-açúcar, sua composição química possui cerca de 35-50% de celulose, seguido de 20-35% de hemicelulose, 10-25% de lignina e uma pequena quantidade de cinzas e extrativos, sendo possível separar suas frações e trabalhá-las distintamente (CONAB, 2014; SEABRA, 2008; SANTOS *et al.*, 2012; NEUREITER *et al.*, 2002).

Segundo dados do Conab (2015), o país possui ainda uma ampla disponibilidade de expansão do cultivo de cana-de-açúcar. Para o ano de 2016, deverão ser produzidas 658,7 milhões de toneladas de cana gerando, conseqüentemente, cerca de 92 milhões de toneladas de bagaço de cana. Com essa quantidade consideravelmente alta justifica-se, então, a necessidade de agregação de valor para esse subproduto de forma sustentável.

Nos dias de hoje, a busca pela sustentabilidade se faz constante e globalizada. Os processos industriais vêm sendo aprimorados, almejando alternativas ecologicamente corretas e rentáveis. A diminuição dos custos no processamento da cana pode ser alcançada por diferentes formas, seja por aproveitamento na produção de energia como biomassa por cogeração, onde não há transformação e o resíduo é utilizado bruto; na produção de etanol de segunda geração com o hidrolisado hemicelulósico e celulósico do bagaço; no processamento químico para obtenção de derivados celulósicos, ou por tornar os resíduos menos poluidores ao meio ambiente com a viabilização de processos alternativos.

As usinas sucroalcooleiras frequentemente se retroalimentam utilizando o bagaço como fonte de energia por cogeração. Não obstante, a quantidade de bagaço gerado é maior que suas necessidades energéticas, tornando o mesmo um excedente de produção. A celulose provinda do bagaço possui um potencial de aplicabilidade nas indústrias alimentícias, farmacêuticas, de cosméticos e de construção civil. Sua aplicação nesses ramos, a partir de derivados químicos, agregaria maior valor a este material, além de diversificar alternativas ao resíduo. Alguns destes derivados celulósicos, em particular os éteres de celulose, causam um aumento da solubilidade dos materiais em água e na maioria dos solventes orgânicos comuns, podendo atuar então como aditivos (emulsificantes, espumantes, estabilizantes,

agentes de suspensão e base para filmes solúveis em água), melhorando assim o rendimento de um material.

No presente trabalho, celulose, hemicelulose e lignina foram segregadas e a fração rica em celulose foi purificada. Foram estudadas duas rotas para as etapas de purificação por branqueamento, almejando menor agressão ao meio ambiente durante o processo. Essas técnicas são conhecidas e empregadas em boa parte das indústrias de papel e celulose. Uma dessas rotas foi o branqueamento Livre de Cloro Elementar (ECF – *Elementary Chlorine Free*) e outra Totalmente Livre de Cloro (TCF – *Totally Chlorine Free*) (ELIAS, 2007). A comparação de ambas se deu para avaliar suas eficiências visando elevado grau de alvura e baixo teor de lignina.

Para a rota ECF, foi avaliada a sequência de branqueamento: P-E-H-E-H-P, onde P representa a etapa na qual o agente oxidante é o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), E a etapa de extração alcalina usando NaOH e H a etapa onde o agente oxidante é o hipoclorito de sódio (NaClO). Já para a rota TCF, a sequência de branqueamento avaliada foi: P-E-L-E-P, sendo L a etapa onde a enzima Lacase é o agente oxidante.

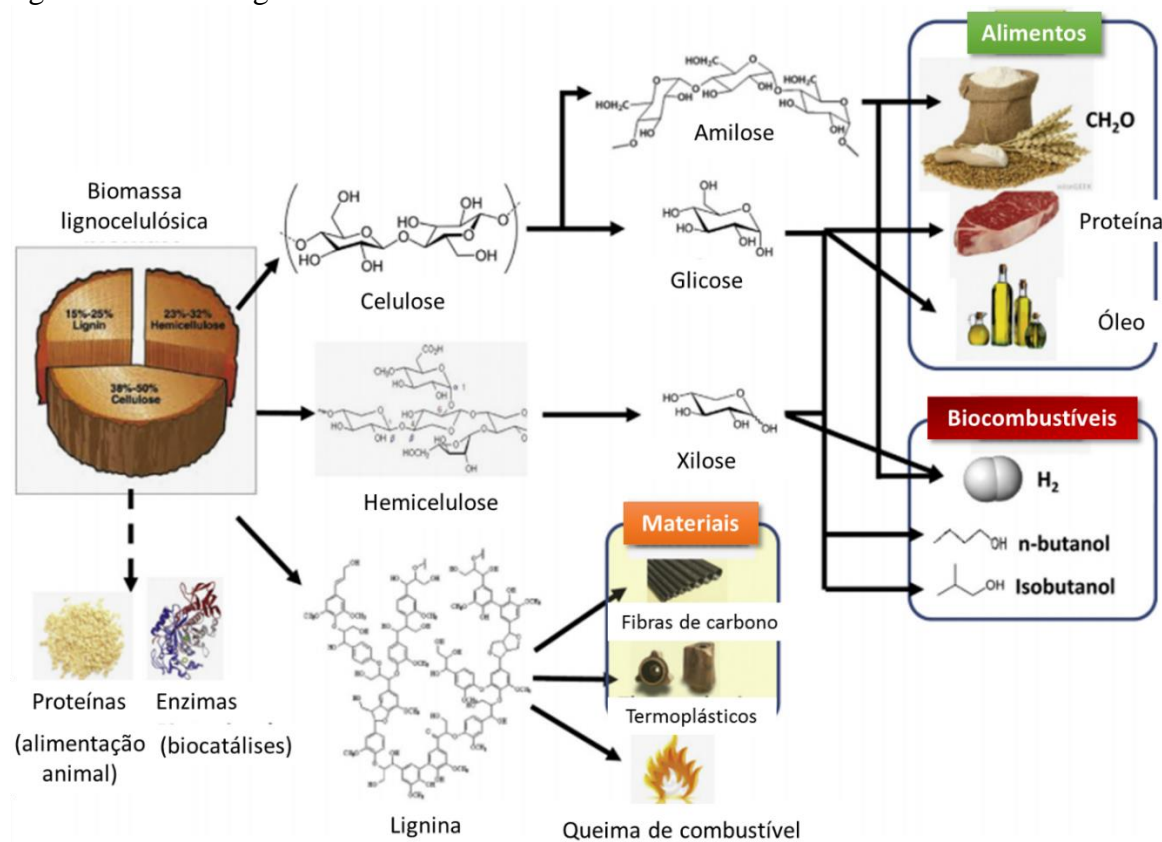
A partir da melhor celulose obtida com maior pureza, foi possível obter um derivado químico celulósico, metilcelulose (MC), o qual tem aplicações nas indústrias farmacêuticas, de construção civil e, principalmente alimentícia, agindo como um aditivo químico espessante, estabilizante, emulsificante, etc (PANDA, 2010).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Biorrefinarias: cana-de-açúcar

A sociedade tem buscado oportunidades de crescimento estruturadas em uma economia sustentável com base em fontes renováveis. O conceito de biorrefinaria vem se difundindo e mostra que biomassas lignocelulósicas apresentam potencial para substituição de parte dos recursos fósseis na produção industrial dos setores energéticos e não energéticos (CHERUBINI, 2010). Segundo Rabelo *et al.* (2011) uma biorrefinaria integra os processos de conversão de biomassa para produzir combustíveis, energia elétrica e produtos químicos a partir de biomassas, como mostrado na Figura 1.

**Figura 1** - Esquema de multiprodutos de biorrefinarias via fracionamento de materiais lignocelulósicos seguidos de conversões.



Fonte: Adaptado de (CHEN; ZHANG, 2015).

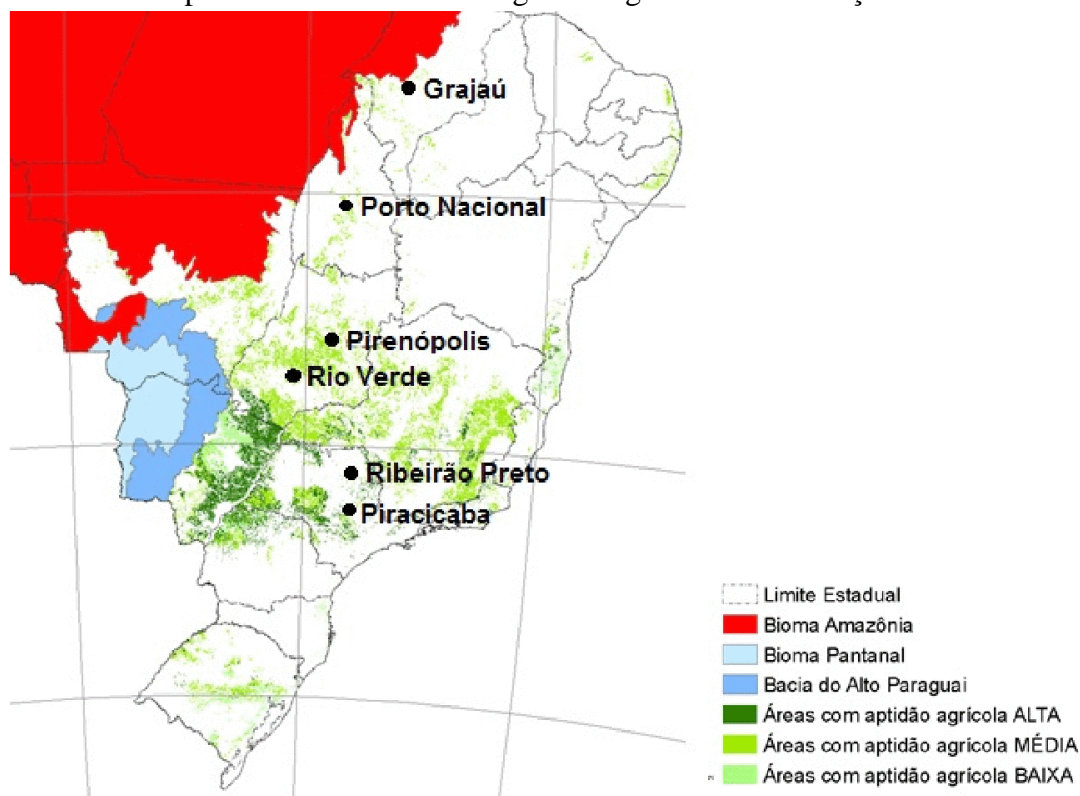
Neste contexto, uma fonte de biomassa importante no cenário brasileiro é a cana-de-açúcar. Desde 1532, quando foi introduzida ao Brasil, a cana sempre foi de grande importância para a economia. Em outubro de 1975 foi criado o Proálcool – Programa Nacional do Álcool no Brasil na gestão do então presidente Geisel. No início, o programa tinha a meta de tornar obrigatória a mistura de 20% de etanol à gasolina e, gradualmente, os volumes atingiram as expectativas iniciais. O programa ganhou impulso nos anos 1980, sobretudo por conta da escalada dos preços do petróleo na década de 70. Nesse cenário, a cana de açúcar passou a ter um papel relevante na economia nacional e a indústria sucroenergética ganhou força e investimentos, transformando o país numa potência global no que diz respeito à produção de açúcar e etanol derivados de cana (ALENCAR, 2012).

Atualmente, o país é o maior produtor desta cultura, seguido por Índia e China, sendo também o maior produtor de açúcar e etanol de cana-de-açúcar. A cultura é cultivada em todas as regiões do país, sendo mais de 50% concentrada no estado de São Paulo. De um modo geral, o país tem dois calendários de colheita, um para a Região Nordeste, que vai de setembro a abril e outro para o restante do país, de maio a novembro. A cana-de-açúcar tem um papel ambiental muito importante, uma vez que o etanol, um de seus produtos, é uma das melhores alternativas para reduzir a emissão de gases causadores do efeito estufa, haja vista que a sua queima como combustível reduz em 70% a emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera em relação à gasolina (CONAB, 2014).

Manzatto *et al.* (2009) por meio de um zoneamento agroecológico (Figura 2) mostraram que ainda há disponibilidade de 66 milhões de hectares de áreas aptas à expansão do cultivo com cana-de-açúcar, sendo que 19,3 milhões de hectares foram considerados com alto potencial produtivo, 41,6 milhões de hectares como médio e 5.1 milhões de hectares como de baixo potencial para o cultivo (MARIN; NASSIF, 2013).

O Brasil deverá produzir 658,7 milhões de toneladas de cana-de-açúcar nesta safra de 2016 em pouco mais de 9 milhões de hectares. Isso gera cerca de 92 milhões de toneladas de bagaço de cana, justificando a necessidade de alternativas sustentáveis para este subproduto. As usinas de processamento da cana, em sua grande maioria, utilizam o bagaço como fonte de energia para produção de eletricidade e vapor. Porém, uma vez que, a quantidade de bagaço gerado é maior que sua necessidade energética e o mesmo possui potencial e aplicabilidade industrial, é interessante buscar outras formas de agregar valor ao produto (CONAB, 2015; SOUSA, 2014).

**Figura 2** - Áreas de expansão do Zoneamento Agroecológico da cana-de-açúcar.



Fonte: (MARIN; NASSIF, 2013). Adaptado de Manzatto *et al.* (2009)

## 2.2 Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana é proveniente dos resíduos da agroindústria e de atividades de exploração vegetal. Trata-se de uma biomassa renovável, considerada como um material bruto muito atrativo para a obtenção de produtos químicos e outros materiais mais nobres, devido à sua alta disponibilidade e baixo custo (FONSECA, 2012).

Muitos materiais lignocelulósicos têm sido estudados com o objetivo de obter produtos com maior valor agregado como, por exemplo: resíduos de culturas (bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, palha de trigo, palha de arroz, casca de arroz, palha de cevada), madeira, resinosas (pinheiros), biomassa de herbáceas (feno de alfafa, gramíneas, grama) e resíduos sólidos urbanos (SANCHEZ; CARDONA, 2008; KUMAR *et al.*, 2009a).

Uma vez que o bagaço de cana é composto em grande parte por celulose, um caminho para aumentar sua aplicabilidade é a produção de derivados químicos pois, na forma natural e devido à alta cristalinidade, a mesma é insolúvel em água e na maioria dos

solventes orgânicos tradicionais. Estudos afirmam que os derivados da cana-de-açúcar têm alto potencial de empregabilidade como aditivos químicos (CALEGUER; BENASSI, 2007; LOPES *et al.*, 2005; PUGLIA *et al.*, 2003; OGATA, 2013). Estes derivados como os éteres de celulose, objeto deste trabalho, têm em comum um aumento da solubilidade em água e na maioria dos solventes orgânicos comuns (VIEIRA, 2009).

### 2.3 Composição Química do Bagaço

O bagaço de cana é um material lignocelulósico. O mesmo é caracteristicamente fibroso e forma matrizes complexas constituídas de celulose. As microfibrilas de celulose são incorporadas numa matriz altamente hidratada, a qual fornece força e flexibilidade (Figura 3). Nas paredes celulares a matriz é constituída por dois grandes grupos de polissacarídeos, geralmente chamados de hemiceluloses e pectinas, além de uma pequena quantidade de proteína estrutural (TAIZ; ZEIGER, 2009).

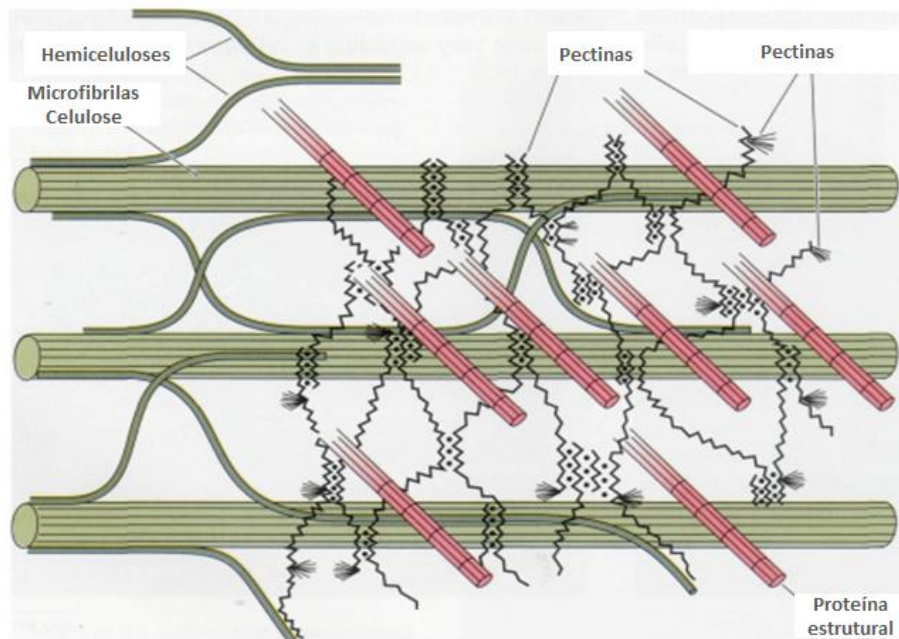
Os componentes dos materiais lignocelulósicos podem ser classificados em dois grupos. O primeiro contempla os principais componentes da parede celular: celulose, hemicelulose e lignina. Já o segundo trata-se de outros componentes que não são pertencentes à parede celular, podendo ser classificados em:

- Materiais solúveis em água (não extrativos): Compostos inorgânicos (teores inferiores a 1%); pectinas, etc.;
- Materiais solúveis em solventes orgânicos (extrativos), tais como, terpenos e seus derivados; graxas, ceras e seus componentes; fenóis, etc. (CASTRO, 2009).

O bagaço de cana representa aproximadamente 14% de toda a planta, sendo que a sua composição química possui cerca de 35-50% de celulose, seguido de 20-35% de hemicelulose, 10-25% de lignina e uma pequena quantidade de cinzas e extrativos. (SEABRA, 2008; SANTOS *et al.*, 2012; NEUREITER *et al.*, 2002).



**Figura 3** - Principais componentes estruturais da parede celular primária de celulose e sua disposição provável.



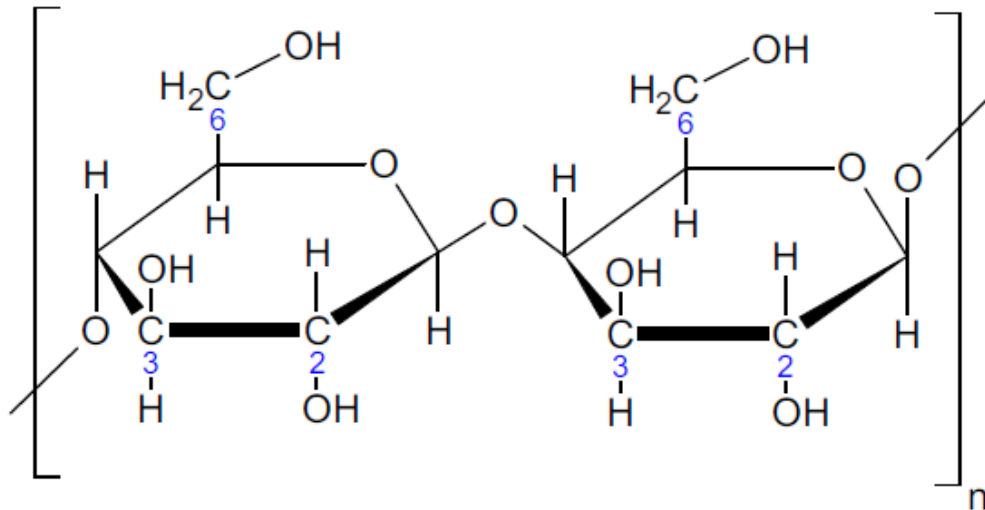
Fonte: (TAIZ; ZEIGER, 2009). Adaptado de Brett; Waldron, (1996).

### 2.3.1 Celulose

A molécula de celulose pertence aos carboidratos, especificamente aos glicídeos. Esses podem ser classificados em: monossacarídeos, glicosídeos e polissacarídeos; grupo no qual a celulose se encontra. Ela é o polímero natural de maior ocorrência no mundo. A sua estrutura pode ser classificada em três níveis organizacionais, sendo o primeiro definido pela sequência de  $\beta$ -D-glicopiranosídicos unidos por ligações covalentes, as quais formam o dímero de celobiose com ligações  $\beta$ -D (1 $\rightarrow$ 4) glicosídicas, sua fórmula geral é  $(C_{12}H_{22}O_{11})_n$ . O segundo nível expõe a conformação molecular, ou seja, a organização espacial das unidades repetitivas, caracterizando-se pelas distâncias das ligações e respectivos ângulos e pelas ligações de hidrogênio intramoleculares. Já o terceiro nível define a associação das moléculas formando agregados com uma determinada estrutura cristalina. Os mesmos conferem elevada resistência à planta, tornando a celulose insolúvel em água e em um grande número de outros solventes. Por fim, as unidades do monossacarídeo  $\beta$ -D-glucose dão origem a um polímero linear, mostrado na Figura 4 (PHILIPP; D'ALMEIDA, 1988;

ATALLA *et al.*, 1993; DING; HIMMEL, 2006; SANTOS *et al.*, 2012; FENGEL; WEGENER, 1989).

**Figura 4** - Estrutura Química da celulose.



Fonte: (OLIVEIRA, 2009).

As unidades de glicose possuem três hidroxilas livres, as quais têm diferenças de reatividade, sendo uma secundária no carbono 2, uma secundária no carbono 3 e uma primária no carbono 6. De acordo com a disponibilidade destes grupos hidroxilas, as macromoléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intermoleculares, ou seja, entre unidades de glicose de moléculas adjacentes e intramoleculares, entre unidades de glicose da mesma molécula. As ligações intramoleculares são responsáveis pela rigidez da celulose, já as ligações intermoleculares formam as fibras (KADLA; GILBERT, 2000; CÂNDIDO, 2015).

As moléculas de celulose se alinham formando microfibrilas, as mesmas formam fibrilas que se ordenam para formar paredes celulares da fibra. Dentro das microfibrilas existem duas fases: a cristalina e a amorfa. A primeira possui um grande ordenamento de molécula, maior resistência à tração e ao alongamento. Já para a segunda, o ordenamento é baixo tendo, conseqüentemente, menor resistência física, porém melhor absorção de solventes, aumentando sua aplicabilidade (VIEIRA, 2012; STEINMEIER, 2004).

A estrutura química da celulose é responsável por suas propriedades. A fração de grupos hidroxila disponível para interagir com água é limitada, o que torna a celulose insolúvel nesse meio apesar de sua polaridade. A presença de regiões amorfas e cristalinas

leva a produtos de reação não uniformes, uma vez que a acessibilidade de agentes químicos pode diferir nesses casos. A insolubilidade em água e em solventes orgânicos é o que distingue analiticamente a celulose dos extrativos. Já das hemiceluloses, ela se difere pela insolubilidade em soluções alcalinas aquosas e da lignina pela resistência à agentes oxidantes e susceptibilidade à hidrólise por ácidos (VIEIRA,2012).

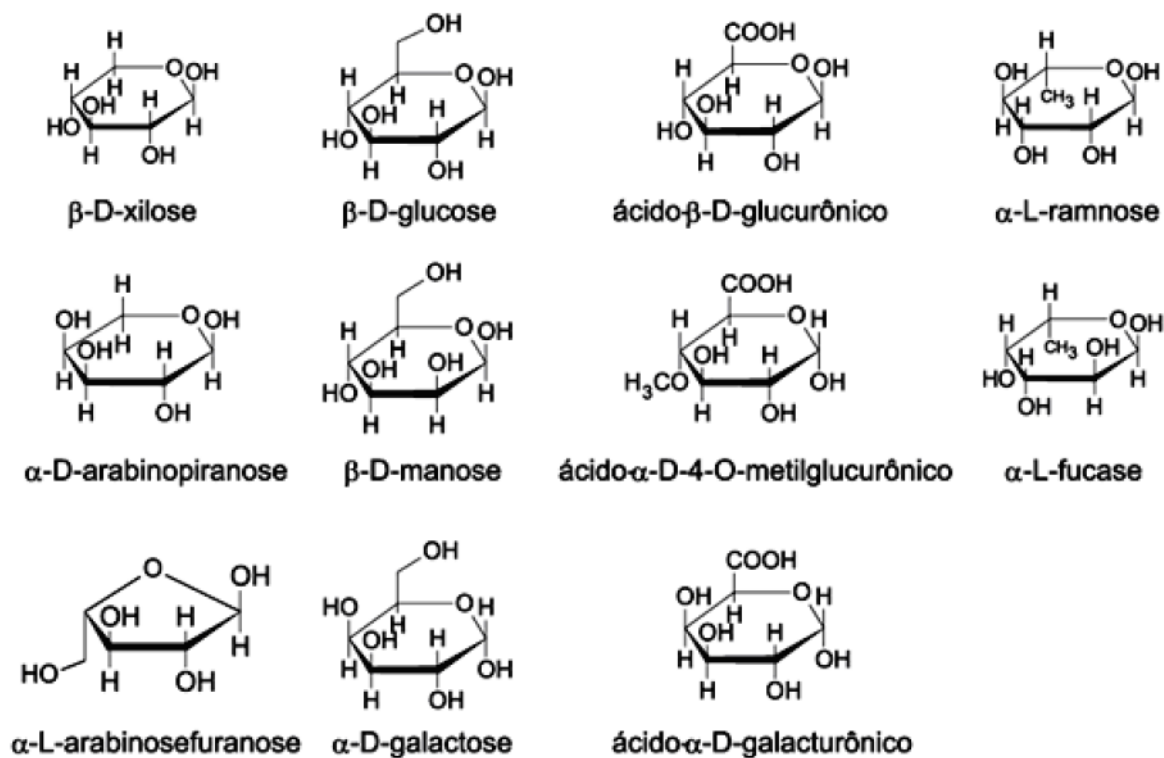
A celulose possui um amplo potencial para aplicações industriais, o que vêm aumentando o número de pesquisas na área. As dificuldades encontradas são devido à complexidade da sua cadeia polimérica, à natureza semicristalina e às interações não-covalentes entre as cadeias presentes em sua estrutura. Segundo especialistas, a chave para conseguir dissolver a celulose e aplicá-la se encontra na capacidade do solvente de quebrar a rede formada pelas interações intra e intermoleculares, e superar a barreira criada pelas interações hidrofóbicas entre as moléculas de celulose (ZHANG *et al.*, 2002; SUN *et al.*, 2004; MEDRONHO; LINDMAN, 2014; CÂNDIDO, 2015).

### 2.3.2 Hemicelulose

Hemiceluloses são polioses que diferenciam da celulose por possuírem estrutura ramificada e compostas pela combinação de açúcares como pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e deoxihexoses. A cadeia principal da hemicelulose é composta por um homopolímero, no caso das xilanas ou um heteropolímero, no caso das glucomanas, arabinose, galactose, ácido 4-O-metiglucurônico e grupos acetil ligados à cadeia principal (FENGEL; WEGENER, 1989).

A hemicelulose é considerada um heteropolissacarídeo complexo composto por unidades de açúcares, sendo que os mais frequentes estão apresentados na Figura 5. Sua estrutura apresenta ramificações que interagem facilmente com a celulose, dando estabilidade e flexibilidade à mesma. Devido ao caráter amorfo e à combinação de diversos açúcares, quando comparada à celulose, a hemicelulose apresenta maior facilidade de degradação e maior susceptibilidade à hidrólise ácida, por oferecer uma maior acessibilidade aos ácidos minerais comumente utilizados como catalisadores. Nos materiais lignocelulósicos, elas estão ligadas à celulose e à lignina como uma fase adesiva na estrutura do material (RAMOS, 2003; FENGEL; WEGENER, 1989; SANTOS *et al.*, 2012; MILÉO, 2011).

**Figura 5** - Açúcares e ácidos derivados de açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses.



Fonte: (OLIVEIRA, 2009).

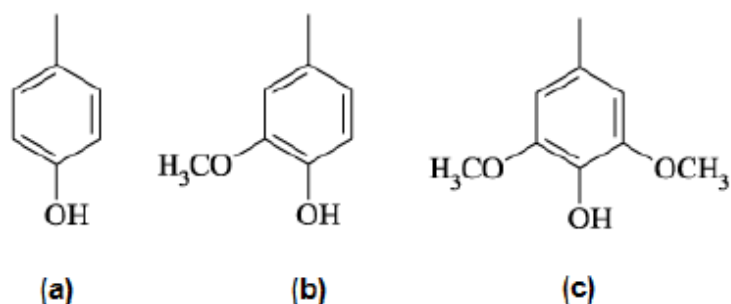
Celulose e hemicelulose sofrem reações semelhantes, porém há diferenças importantes entre as reatividades das mesmas. A hemicelulose possui configuração irregular e ramificada, não forma um arranjo fibroso como a celulose e, por não possuir regiões cristalinas, os reagentes conseguem penetrar mais facilmente nela, viabilizando o processo de extração com ácidos diluídos. Na fabricação de papel, certa quantidade de hemicelulose presente na polpa é importante. Já para a fabricação de derivados celulósicos, deseja-se que não haja hemicelulose, pois as velocidades de reação delas são diferentes daquelas da celulose (VIEIRA, 2012).

### 2.3.3 Lignina

A lignina, depois da celulose, é a macromolécula orgânica mais importante e abundante dentre os materiais lignocelulósicos. Ela aumenta a resistência mecânica das

plantas e protege contra microrganismos. Sua estrutura é heterogênea, amorfa, fortemente aromática, altamente ramificada e composta de unidades de p-hidroxifenila, guaiacila e siringila, mostrado na Figura 6. A composição e a organização dos constituintes da lignina podem variar de uma espécie para outra, dependendo da matriz de celulose-hemicelulose (FENGEL; WEGENER, 1989; SANTOS *et al.*, 2012).

**Figura 6** – Compostos básicos da estrutura molecular da lignina [hidroxifenila (a), guaiacila (b) e siringila (c)].



Fonte: (OLIVEIRA, 2010).

A lignina é um composto hidrofóbico e pode ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por várias unidades de fenil propano arranjadas que pode conter grupos hidroxila, éter e metoxila como substituintes no grupo fenil (KLEM *et al.*, 2005; MEIRELES, 2011).

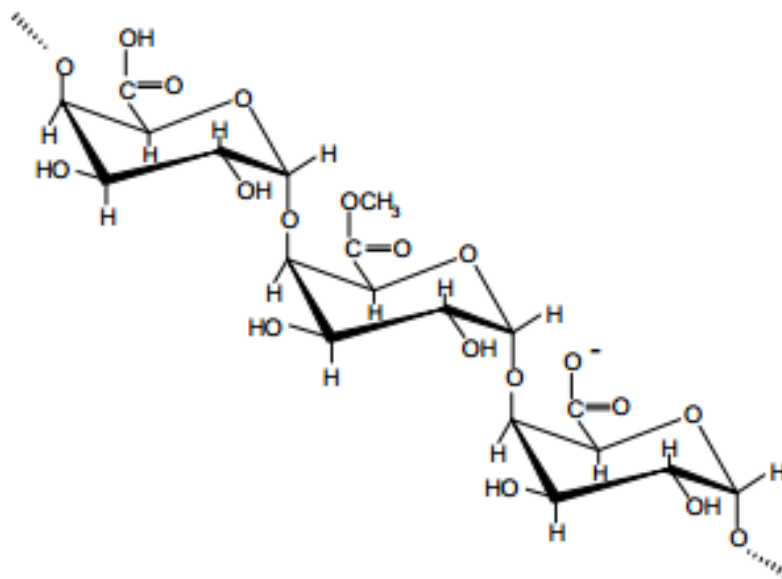
Quando a hidrólise enzimática é empregada nos materiais lignocelulósicos, a lignina pode ser um empecilho ao processo, sendo que ela atua como uma barreira física para as enzimas e as mesmas podem ser irreversivelmente capturadas pela lignina. Com isso, aumenta-se também o custo por dificultar a posterior recuperação da enzima, além de aumentar a quantidade necessária para a hidrólise (FENGEL; WEGENER, 1989; LU *et al.*, 2002; SANTOS *et al.*, 2012).

#### 2.3.4 Pectinas

Pectinas são polímeros do (1,4)- $\alpha$ -D ácido galacturônico encontradas principalmente na lamela média e parede primária da célula vegetal (Figura 7). Elas formam

um gel que embebe o sistema celulose-hemicelulose, funcionando como um agente hidrofílico que impede o colapso dessa rede e também interage com proteínas estruturais. São compostas por um número heterogêneo de polissacarídeos, contendo tanto açúcares neutros como ramnose, arabinose e galactose, quanto açúcares ácidos, como o ácido galacturônico. Esses açúcares formam domínios de polissacarídeos distintos na parede celular, associados por ligações covalentes e intermoleculares. (PINTO, 2012; TAIZ; ZEIGER, 2009).

**Figura 7.** Estrutura química da pectina.



Fonte: (BRANDÃO; ANDRADE, 1999).

### 2.3.5 Cinzas

As cinzas representam os minerais presentes no material, ou ainda, podem significar resquícios de produtos empregados durante a preparação da amostra, por contato acidental ou proposital. Quanto maior a quantidade de cinzas de um material, mais resíduos deverão ser removidos e conseqüentemente, maior gasto energético no processo e maior custo. O cálculo do teor de cinzas é feito por meio da queima e conseqüente liberação do material orgânico, restando na amostra os minerais, considerados como cinzas (RAO; XIANG, 2009; HAYKIRI-ACMA *et al.*, 2014).

### 2.3.6 Extrativos

Os denominados extrativos podem ser removidos pelo uso de solventes polares ou apolares. São terpenos, resinas e polifenóis localizados principalmente no cerne, sendo responsáveis pela cor, cheiro e resistência da parede celular da planta e podem representar até 10% da composição do vegetal (FENGEL; WEGENER, 1989).

## 2.4 Branqueamento da celulose

O branqueamento químico consiste num tratamento físico-químico que tem por objetivo remover compostos que geram cor e melhorar propriedades da polpa celulósica. As polpas não branqueadas têm pouca alvura devido à presença de resíduos de lignina e cromóforos, que podem ser removidos em subseqüentes etapas de branqueamento (BON *et al.*, 2008).

O branqueamento pode ser realizado em um ou mais estágios, sendo que a maior quantidade de etapas pode gerar celuloses com elevada alvura a custos reduzidos. Os convencionais produtos químicos utilizados no branqueamento são cloro gasoso e derivados (hipocloritos, dióxido de cloro), oxigênio, peróxidos (de hidrogênio e sódio), etc. (BARRICHELO; BRITO, 1979).

A partir dos anos 80, o uso de cloro gasoso passou a se tornar uma questão de preocupação devido ao crescimento alarmante de compostos organoclorados em efluentes de indústrias de papel, principalmente dioxinas e furanos, os quais são tóxicos, podem causar fortes reações e possuem um potencial risco carcinogênico (FOELKEL, 2013; BAJPAI, 2014).

O pré-branqueamento ou polpação tem a finalidade de remover a maior parte dos resíduos da lignina e, por isso, está associada à maior parte da carga de organoclorados despejadas no meio ambiente (BON *et al.*, 2008). No branqueamento devem ser removidos principalmente derivados de lignina remanescentes na polpa. O uso de agentes para a oxidação da lignina pode afetar também a cadeia celulósica, diminuindo seu grau de polimerização sendo necessário, em muitos casos, o uso de aditivos químicos para auxiliar a preservação da mesma (RUZENE, 2005; MILÉO, 2011).

Segundo Gavriliu *et al.* (2000), alguns aditivos podem preservar a viscosidade da polpa, melhorar a performance do agente oxidante e, conseqüentemente, reduzir custos. Nesse trabalho, os aditivos utilizados serão: sulfato de magnésio ( $MgSO_4$ ), silicato de sódio ( $Na_2SiO_3$ ), antraquinona e ácido sulfâmico.

A simbologia geralmente utilizada para representar as sequências de branqueamento consiste das primeiras letras de cada reagente das etapas, como: C (cloro), E (extração alcalina com NaOH), H (hipoclorito de sódio), D (dióxido de sódio), P (peróxido de hidrogênio), O (oxigenio), Z (ozônio), Eo (extração oxidativa) e Ep (extração alcalina com peróxido de hidrogênio) (MORIYA, 2007)

#### **2.4.1 Branqueamento ECF (Elemental Chlorine Free) e TCF (Totally Chlorine Free)**

O processo EFC significa “livre de cloro elementar”. A maior parte das indústrias de papel e celulose na Europa já emprega esse processo. Em muitas indústrias, os tratamentos com compostos tóxicos vêm sendo substituídos por designificação com oxigênio, uso de peróxido de hidrogênio, dióxidos ou hipocloritos (BON *et al.*, 2008). Nesse tipo de processo podem ser utilizados hipocloritos de cálcio ou sódio, dióxidos de cloro e outros componentes que não possuem cloro elementar, porém, esses ainda estão sujeitos à formação de compostos organoclorados. A utilização dos mesmos pode ser viável devido à grande eficiência do processo, conforme demonstrado em estudos anteriores, os quais obtiveram índices muito altos de alvura e purificação da celulose por meio do uso de hipoclorito de sódio (FARIA, 1994).

O processo TCF significa “totalmente livre de cloro”. Nele utilizam-se métodos alternativos ao branqueamento químico com o objetivo de se eliminar compostos organoclorados dos efluentes das indústrias de papel e celulose. O desenvolvimento de etapas de branqueamento TCF tem sido uma alternativa às indústrias, uma vez que a cada dia cresce a exigência de eliminação de compostos organoclorados dos efluentes. Esses métodos são trabalhados com diferentes reagentes como: gás oxigênio, ozônio e peróxido (BON *et al.*, 2008).

Industrialmente, polpas branqueadas por meio de processos TCF possuem grau de alvura 88-92% ISO. Para se obter um grau de alvura mais satisfatório (93%) ainda é necessário maior desenvolvimento de tecnologias. Alguns agentes podem ser usados



conjuntamente no método TCF como o ozônio, peróxido de hidrogênio e oxigênio para aumentar a eficiência do processo (MILÉO, 2011).

O uso de peróxido de hidrogênio nos processos de branqueamento ganhou muita importância para completar a ação do oxigênio em alguns processos. O peróxido de hidrogênio tem seu efeito branqueante atribuído à ação oxidativa do ânion peróxido ( $\text{HOO}^-$ ) (LACHENAL *et al.*, 1997).

As reações do peróxido com a lignina são divididas em: despolimerização da lignina, eliminação de grupos cromóforos e criação de novos cromóforos. A despolimerização da lignina ocorre por ataques do ânion  $\text{HOO}^-$  aos grupos carbonilas das cadeias laterais da lignina. A eliminação de cromóforos ocorre por degradação oxidativa de grupos fenólicos aromáticos e quinonas por degradação do ânion  $\text{HOO}^-$  ou dos produtos de decomposição do peróxido. A reação do peróxido de hidrogênio com as estruturas de quinonas podem resultar na formação de substâncias cromóforas (LACHENAL *et al.*, 1997; MORIYA, 2007).

A dissolução do peróxido de hidrogênio é realizada em meio alcalino, com o objetivo de evitar a formação do radical  $\text{OH}$ , o qual aumenta com o acréscimo de temperatura e a concentração do ânion  $\text{HOO}^-$  que depende da alcalinidade do meio reacional, sugerindo que as condições de branqueamento com peróxido de hidrogênio sejam normalmente alcalinas (LACHENAL *et al.*, 1997; MORIYA, 2007).

A etapa de branqueamento com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), além de uma alternativa mais sustentável e de baixo custo, vem se mostrando bastante eficiente na indústria para a oxidação da lignina. Neste processo, há uma transformação dos grupamentos do tipo fenol em aldeídos e carbonilas, ocorrendo a desaromatização em quinonas e até mesmo a destruição do anel aromático em grupos carboxílicos (MANCERA *et al.*, 2010; MAZIERO *et al.*, 2012; MILÉO, 2015).

É necessário avaliar o tipo de material e o processo de polpação ou extração para se determinar a quantidade de peróxido de hidrogênio a ser utilizada num branqueamento (MILÉO, 2011). Podem ser usados de 0,5 a 5% para se obter um aumento da alvura de 10 a 20% ISO. O aumento na quantidade de peróxido pode levar inicialmente a um acréscimo na alvura final bastante intenso, mas que pode decrescer a partir de níveis de peróxido acima de 2%. Um fenômeno conhecido como reversão da alvura pode ocorrer quando o peróxido for totalmente consumido, por isso, deve ser adicionado reagente suficiente para garantir a presença de peróxido residual no final das etapas (SENAI CETCEP, 2001).

O uso de alguns aditivos pode auxiliar no branqueamento com peróxido. A adição de sulfato de magnésio neste estágio minimiza a decomposição do peróxido, melhorando a resistência e branqueamento da polpa (GAVRILIU *et al.*, 2000). Segundo Salvador (2002) isso acontece por diferentes causas (a) o sulfato de magnésio reage com o álcali e produz hidróxido de magnésio, o qual inativa íons de metais de transição por encapsulamento físico; (b) o magnésio previne a clivagem da cadeia de celulose em ambiente oxidativo alcalino, devido à formação de fortes complexos estáveis, evitando a degradação da cadeia de celulose; (c) compostos de magnésio formam complexos estáveis com metais de transição.

Nas etapas de branqueamento com  $H_2O_2$ , outro aditivo importante é o silicato de sódio, que pode ser usado juntamente com o sulfato de magnésio. O silicato atua como um tampão no meio e um estabilizador do peróxido no alveamento da celulose (PARKER; BURROWAY, 1965; COLODETTE, 1981; PQ, 2012)

O estágio final de branqueamento para ambas as rotas (TCF e ECF) escolhido nesse trabalho foi a utilização da etapa de oxidação com  $H_2O_2$  em meio alcalino. De acordo com a literatura, esse oxidante caracteristicamente produz celuloses com menor reversão de alvura, porque o  $H_2O_2$  remove grupos carbonilas e conseqüentemente, parte dos cromóforos que podem gerar o escurecimento do produto (COLODETTE *et al.*, 2006, DENCE; REEVE, 1996; EIRAS; COLODETTE, 2005).

A extração alcalina pode ser considerada um estágio sem degradação oxidativa das fibras. A lignina oxidada previamente é diluída no meio com NaOH devido à sua afinidade com o alto pH. Os agentes oxidantes quebram a lignina em substâncias de baixa massa molar; essas são solúveis na solução alcalina e podem ser removidas em lavagens posteriores. A temperatura auxilia a entrada do hidróxido de sódio no interior das fibras enquanto ocorre a expulsão da lignina dissolvida. Quanto maior a temperatura mais rápido ocorre tal transferência, porém, para temperaturas acima de 70°C, pode ocorrer degradação das polioses e diminuição do rendimento do tratamento. (NAVARRO, 2004; ELIAS, 2007).

Segundo Gomide e Oliveira (1979), a adição de antraquinona (AQ) ao tratamento com NaOH causa um significativo aumento da taxa de deslignificação. A função da AQ é oxidar o grupo redutor dos carboidratos e dar estabilidade aos mesmos, o que resulta em proteção contra as reações de degradação e solubilização destes carboidratos aumentando, conseqüentemente, o rendimento do tratamento. Sendo assim, a AQ vem atuando como um catalisador redox importante para otimizar variáveis no processo de deslignificação (SILVA; FERNANDES-MACHADO, 2014; SANTIAGO; NETO, 2008).

O branqueamento com NaClO consiste na oxidação e solubilização da lignina residual e dos grupos cromóforos. A dissolução dos produtos ocorre de forma gradual e deve ser realizada em pH alcalino (entre 10 e 11) (SENAI CETCEP, 2001). Geralmente, o hipoclorito é usado nas etapas intermediárias de branqueamento para diminuir a quantidade necessária de agentes químicos mais caros nos últimos estágios (PHILIPP; D'ALMEIDA, 1988).

Também nesta etapa de branqueamento o uso de aditivos pode ser benéfico. Segundo Sirviö *et al* (2014), o ácido sulfâmico é um agente sequestrante que reduz as reações paralelas do hipoclorito, quando adicionado ao NaClO, ele age como um catalisador na reação de oxidação da lignina e pode ser utilizado para melhorar a eficiência do tratamento.

Uma das alternativas mais modernas para redução ou mesmo eliminação de compostos organoclorados e para se realizar um branqueamento TCF é o tratamento com enzimas. Para essa finalidade, enzimas lignolíticas podem ser usadas, como a lacase que possui elevada capacidade de decompor compostos fenólicos, os quais também conferem colorações escuras aos materiais provenientes da cana (BON *et al.*, 2008; VISSER *et al.*, 1992; MOROZOVA *et al.*, 2007). A utilização de lacase nos processos de biopolpação e biobranqueamento de celulose permite a economia de energia no processo, melhorar as propriedades do produto, além de ser um processo com um potencial poluidor bem reduzido (ARORA; SHARMA, 2009). Maiores detalhes sobre este agente de branqueamento serão vistos a seguir.

#### **2.4.2 Branqueamento empregando Lacase**

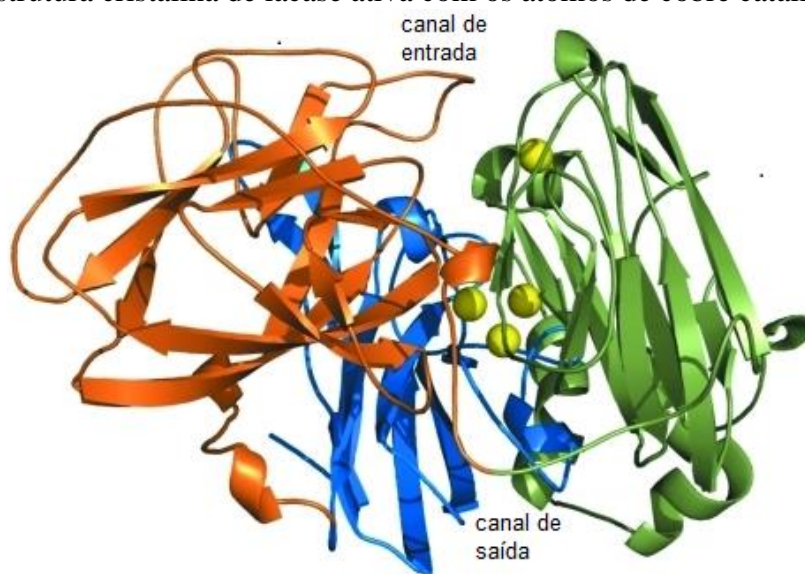
Lacases são polifenol-oxidases que contém, de maneira geral, três tipos de átomos de cobre em seu centro catalítico (Figura 8) e são também conhecidas como multicobreoxidases. Um destes átomos é responsável pela coloração azul. Enzimas similares, porém sem este átomo são conhecidas como lacases amarelas ou brancas (BALDRIAN, 2006).

Lacases fúngicas vêm sendo foco de muitas pesquisas nos últimos anos principalmente pela sua elevada capacidade de decompor compostos fenólicos, altamente recalcitrantes. Sua aplicação vai desde a degradação de lignina, visando à produção de etanol de segunda geração, degradação de poluentes em tratamento de resíduos e biorremediação,

até aplicações em tecnologias de ponta como nanobiotecnologia aplicada a biosensores e células de combustível (XU, 1996; JUNIOR, 2010).

Sob o ponto de vista fisiológico, as lacases fúngicas estão envolvidas em processos de morfogênese, degradação de lignina, patogênese, destoxificação e formação de pigmentos. Na degradação de lignina, as lacases atuam em sinergia com outras enzimas (MOROZOVA *et al.*, 2007; JUNIOR, 2010).

**Figura 8** - Estrutura cristalina de lacase ativa com os átomos de cobre catalíticos.

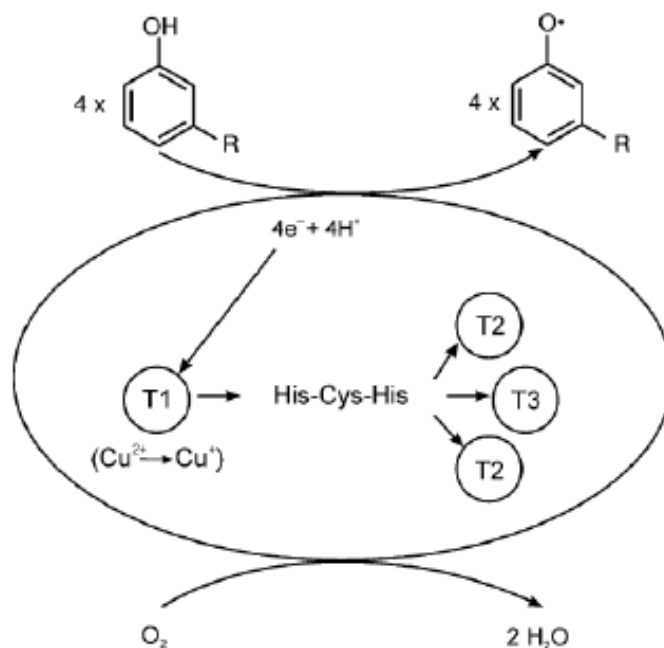


**Fonte:** (LYASHENKO *et al.*, 2006).

As lacases são capazes de catalisar a oxidação de compostos fenólicos, carregando elétrons que são utilizados na redução de oxigênio molecular a água. Além disso, catalisam diversas reações como a clivagem da ligação alquil-fenol, de ligações C $\alpha$ - C $\beta$  e de dímeros fenólicos de lignina, desmetoxilação, desmetilação, polimerização e despolimerização (BALDRIAN, 2006; JUNIOR, 2010).

Segundo Solomon *et al.* (1996) e Baldrian (2006) o centro catalítico da molécula da lacase consiste em três tipos de átomos de cobre com diferentes funções: o cobre do tipo 1 (T1), que possui banda de absorção na região da luz visível, em torno de 600 nm, o que confere a coloração azul; o cobre do tipo 2 (T2), que apresenta baixa absorção na região da luz visível; e o cobre do tipo 3 (T3), que é formado por um par de íons de cobre ligados antiferromagneticamente. Os substratos fenólicos são oxidados pelo cobre T1, e os elétrons são transferidos para T2 e T3 que juntos formam um centro trinuclear onde o oxigênio molecular é reduzido a água, conforme esquematizado na Figura 9 (JUNIOR, 2010).

**Figura 9** - Ciclo catalítico da lacase.



Fonte: (BALDRIAN, 2006).

Estas enzimas são divididas em lacases com alto potencial redox e lacases com baixo potencial redox. As primeiras ocorrem principalmente em fungos da “podridão branca”, enquanto que as de baixo potencial redox são comumente encontrados em insetos, bactérias, leveduras e vegetais (MIKOLASCH; SCHAUER, 2009).

As lacases pertencem a uma classe de oxidases que não precisam da adição ou síntese de cofatores de baixa massa molar. A enzima utiliza como cosubstrato o oxigênio molecular já disponível no ambiente, o que reduz os custos de produção. Elas têm também a capacidade de oxidar substratos sintéticos como o ABTS (2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolina-6-sulfonato)) e a siringaldazina (4-Hidroxi-3,5-Dimetoxibenzaldeidazina) (ARORA; SHARMA, 2009).

## 2.5 Derivados químicos da celulose

A celulose pode servir como matéria-prima para muitos derivados, sendo que cada processo forma um produto com diferentes aplicações de acordo com o grau de substituição

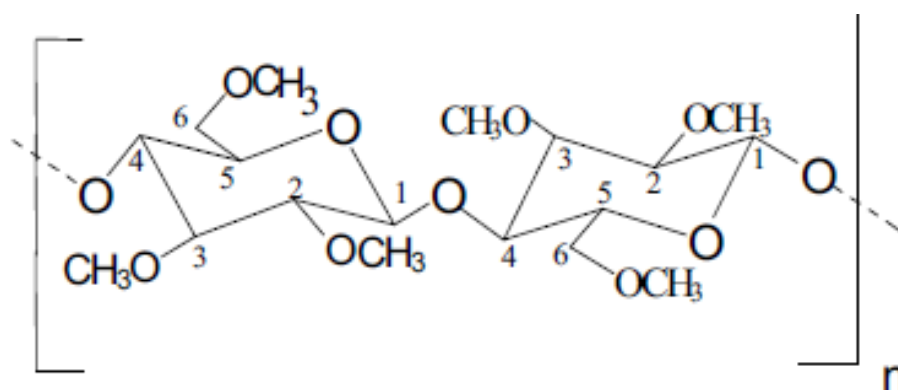
da molécula. Exemplificando, por meio da xantação são produzidos viscoso e celofane; na esterificação são formados acetatos, benzoatos, nitratos, sulfatos, xantatos e fosfatos. Já com eterificações, é possível obter metilcelulose, hidroxipropilcelulose, carboximetilcelulose e hidroxipropilmetilcelulose (FARIA, 1994)

Os éteres são produzidos a partir da reação da celulose com sais, ácidos orgânicos ou inorgânicos. Eles possuem ampla capacidade de aplicação em indústrias alimentícias, farmacêuticas, de cosméticos, de construção civil, de tintas, têxteis e de papel. Como não são tóxicos podem ser usados em alimentos na formação de géis, como matriz para fármacos com liberação controlada e em reguladores de metabolismo (OGATA, 2013; VIEIRA, 2009).

Para utilizar a celulose com finalidade de aditivo alimentar, é preciso melhorar seu fator de solubilidade através de processos químicos (gomos de celulose). A solubilização da celulose pode ser feita por eterificação das três hidroxilas de cada fragmento de glicose. A fim de obter o derivado eterificado, o primeiro passo é solubilizar a celulose em soluções alcalinas concentradas, e eterificá-la heterogeneamente sob condições controladas para obter o grau desejado de substituição. Os éteres mais utilizados sob um ponto de vista alimentar são carboximetilcelulose (CMC), metilcelulose (MC), hidróxipropilmetilcelulose (HPMC), metiletilcelulose (MEC) e hidroxipropilcelulose (HPC), sendo que os mesmos possuem diferentes competências coloidais e, dependendo do éter celulósico, suas funções são melhor empregadas em determinados alimentos (JIANU *et al.*, 2008).

### **2.5.1 Metilcelulose (MC)**

Metilcelulose é um metil éter de celulose que seco contém de 26 a 33% em massa de grupos metil em sua composição, sendo que sua estrutura química está mostrada na Figura 10. A MC é um derivado celulósico que pode ser muito utilizado em diversas atividades, principalmente nas indústrias alimentícia e farmacêutica (CALEGUER; BENASSI, 2007; LOPES *et al.*, 2005; PUGLIA *et al.*, 2003; OGATA, 2013).

**Figura 10** - Estrutura química da metilcelulose.

Fonte: (VIEIRA, 2009).

A MC é solúvel em água fria, contudo, quando em altas temperaturas os grupos -OCH<sub>3</sub> fornecem pontes hidrofóbicas, alterando sua solubilidade. Ela forma soluções claras que gelificam com o calor e pode ser usada como um aditivo alimentar uma vez que fornece características similares à gordura, proporciona a redução da absorção de gordura em produtos fritos, dificulta a cremosidade por meio da formação de filme e viscosidade, aumenta a retenção de gás durante assamento, proporciona retenção de umidade e controle da distribuição de umidade em produtos de padaria, aumentando a vida útil dos mesmos (DAMODARAN *et al.*, 2010; PANDA, 2010). As características da MC para o uso em alimentos se encontram na Tabela 1.

**Tabela 1** - Uso da metilcelulose (MC) em processamento de alimentos.

Produto alimentício	Competências coloidais					
	MC	Agente espessante	Gelificantes a baixas T	Gelificantes a altas T	Emulsionantes e estabilizador	Adsorvente
Produtos de batata	X			X		
Carnes, Peixes		X	X			
Maioneses, sobremesas		X			X	
Cervejas	X					X
Vinhos	X					X
Sorvetes		X	X		X	
Produtos Dietéticos	X		X			

Fonte: Adaptado de (JIANU *et al.*, 2008).

Para a produção de MC os eterificantes comumente empregados são o cloreto de metila ou sulfato de metila, e a eterificação ocorre normalmente em meio alcalino. A MC pode ser produzida por método homogêneo ou heterogêneo. No primeiro, a celulose é dissolvida em meio reacional para posteriormente adicionar-se o alquilante com o grupo de substituição desejado. É obtido a partir daí um produto com estrutura química homogênea e propriedades independentes do seu material primário celulose, apresentando distribuição regular dos substituintes ao longo da cadeia polimérica. Para o segundo método, não ocorre prévia dissolução da celulose e utiliza-se um agente intumescedor antes da síntese (hidróxido de sódio), essa etapa é conhecida por mercerização (PHILIPP; D'ALMEIDA, 1988; KE *et al.*, 2006; VIEIRA, 2009).

Segundo Wuestenberg (2014) a metilcelulose é pouco solúvel em água quente (entre 40 e 60°C), etanol 100%, éteres, clorofórmio, óleos e gorduras. Nasatto *et al.* (2015) afirmam que abaixo da temperatura crítica ( $29 \pm 2^\circ\text{C}$ ) a solução de MC torna-se mais propensa à geleificação. Para maiores temperaturas, no entanto, a mesma mostra-se menos estável à formação de gel apresentando, portanto, menor viscosidade.

A MC pode ser considerada um aditivo alimentar. Neste contexto, um aditivo alimentar tem como função melhorar ou manter a qualidade de um produto, aprimorar seu valor nutricional, facilitar o processamento e melhorar a aceitação do consumidor. Diversos materiais hidrocoloides são muito utilizados em alimentos por proporcionarem estabilização para emulsões, suspensões e espumas. Alguns exemplos de agentes estabilizantes e espessantes são: goma guar, hidroxipropil-metilcelulose, goma de alfarroba, metil celulose, pectina e carboximetilcelulose de sódio (DAMODARAN *et al.*, 2010).

Itens sem açúcar exigem agentes espessantes ou de viscosidade para melhorar a palatabilidade. Dosando corretamente a quantidade de MC, ela age de maneira satisfatória nesses produtos. Nos EUA, é comum o uso de metilcelulose juntamente aos edulcorantes em xaropes de açúcar e bebidas gaseificadas sem açúcar. As concentrações de MC para o xarope de açúcar podem variar de 0,75 a 1,0% do peso total da fórmula e, para as bebidas gaseificadas, pode variar de 0,15 a 0,3%, com base no peso da bebida final. A MC fornece a consistência necessária para obter uma boa aceitação do consumidor (PANDA, 2010).



## 2.6 Planejamento de experimentos

A metodologia de planejamento fatorial, juntamente com a análise de superfícies de resposta, é uma ferramenta que fornece informações seguras sobre o processo, ela é uma alternativa às técnicas de tentativa e erro e sua vantagem é minimizar o empirismo (BOX *et al.*, 1978). Desde os anos 80, com o crescente número de computadores e disponibilidade de *softwares* estatísticos, a utilização de planejamento fatorial vem aumentando e se mostrando bastante eficiente quando empregada corretamente. Dentre as vantagens do planejamento experimental, as principais são a redução de repetições e melhora da qualidade de informação obtida através dos resultados e a análise dos fatores simultaneamente para obtenção da condição otimizada (RODRIGUES, 2005).

Para a otimização das condições de cada etapa de branqueamento desse estudo, foi utilizado planejamento experimental empregando Metodologia da Superfície de Resposta (MSR). A MSR possui as etapas de modelagem e deslocamento, as quais podem ser repetidas até que se atinja uma região ótima de melhores resultados da superfície investigada. A modelagem é normalmente feita ajustando-se modelos simples (lineares ou quadráticos) às respostas obtidas com planejamentos fatoriais. O deslocamento dos valores das variáveis de controle é dado em busca do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada, partindo do ponto central do planejamento exploratório. Para localizar a região de ótimo, deve-se utilizar um modelo quadrático, sendo o Delineamento Central Rotacional (DCCR), o mais utilizado para ajustes destes modelos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007; MONTGOMERY, 2013; MENDES, 2014).

### 3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é obter uma celulose purificada e branqueada a partir de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* para produção de derivados químicos, aproveitando assim, um resíduo das indústrias sucroalcooleiras e tornando-o um produto de maior valor agregado.

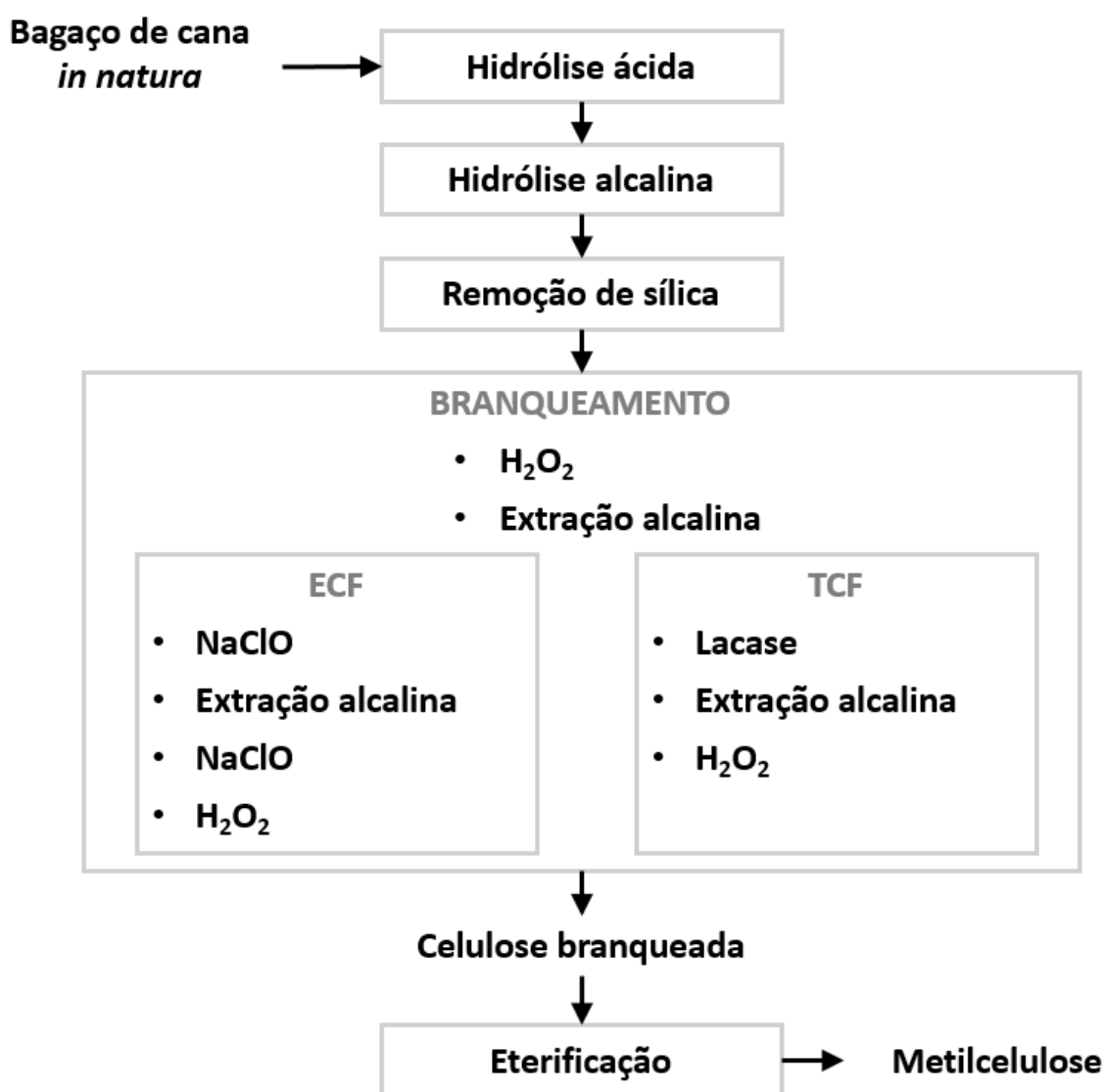
#### 3.1 Objetivos Específicos

- Caracterizar quimicamente o bagaço quanto aos teores de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas;
- Separar a fração hemicelulose a partir do pré tratamento ácido diluído;
- Remover a lignina da fração sólida residual do pré tratamento ácido através da hidrólise alcalina;
- Avaliar duas diferentes sequências de branqueamento (EFC e TCF) para purificação da celulose oriunda da hidrólise alcalina, e caracterizar em cada etapa quanto ao número kappa, viscosidade e grau de alvura;
- Aplicar a técnica de eterificação à celulose branqueada visando obter metilcelulose e caracterizá-la quanto ao comportamento térmico, cristalinidade e solubilidade.

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 11. O detalhamento de cada etapa será descrito a seguir.

**Figura 11** - Fluxograma dos processos envolvidos no estudo.



Fonte: Própria.

#### 4.1 Materiais e equipamentos

Neste trabalho foi utilizado bagaço de cana-de-açúcar gentilmente doado pela usina Virgulino de Oliveira, Unidade de Itapira. Após ser coletado, o material foi seco ao ar livre até uma umidade de aproximadamente 10%, sendo posteriormente armazenado em ambiente ventilado e com umidade reduzida para usos posteriores.

Demais materiais e equipamentos utilizados:

- Reagentes analíticos de grau P.A. (Merck, Sigma Aldrich, Synth, Vetec);
- Peróxido de hidrogênio P.A. 35% – Synth;
- Sulfato de metila PA – Sigma Aldrich;
- Reator de 360 litros em aço inoxidável AISI 316;
- Balança analítica GEHAKA AG 200;
- Placa de agitação magnética/aquecimento IKA;
- Cromatógrafo líquido de alta eficiência Varian Pro Star modelo 500, com detectores de índice de refração e UV/Visível marca Varian;
- Espectrofotômetro Varian, Cary 50 conc;
- pHmetro Mettler-Toledo FE20/EL20;
- Analisador de umidade Mettler-Toledo h843-s;
- Photovolt modelo 577;
- Difratorômetro da marca Shimadzu, modelo XRD – 6000;
- Espectrômetro da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21;
- TGA-DTG da marca Netzsch, modelo STA 449 F3;
- Microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi, modelo TM 3000;
- Espectrofotômetro de marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21.

## 4.2 Hidrólise Ácida

A hidrólise ácida foi realizada em reator de aço inoxidável AISI 316 com capacidade nominal de 360 L (Figura 12), encamisado e aquecido por óleo térmico e com sistema de agitação. O reator foi operado em regime descontínuo e as condições de hidrólise foram as seguintes: temperatura de 121°C, tempo de reação de 30 minutos, relação sólido-líquido de 1:10 (m/v) e 100 mg de ácido sulfúrico para 1 g de bagaço (massa seca) (FONSECA, 2012).

Ao término do processo, o volume reacional foi descarregado e a fração sólida separada do hidrolisado por centrifugação. A seguir, o resíduo sólido (celulignina) foi lavado com água até pH neutro, centrifugado e armazenado. Amostras de hidrolisado e da celulignina foram reservadas e caracterizadas.

**Figura 12** - Reator utilizado nas hidrólises – LOQ - EEL.



Fonte: Própria.

### **4.3 Hidrólise Alcalina**

A hidrólise alcalina foi realizada no mesmo reator da etapa anterior. As condições de reação foram: temperatura de 98°C, tempo de reação de 60 minutos, relação sólido-líquido de 1:10 (m/v) e 100 mg de hidróxido de sódio para 1 g de bagaço (massa seca) (FONSECA, 2012). Ao final o volume reacional foi descarregado, lavado, centrifugado e armazenado. Foram retiradas amostras de hidrolisado líquido e bagaço deslignificado para análises posteriores.

### **4.4 Remoção de sílicas, fibras não hidrolisadas e cinzas residuais**

A remoção de sílicas, fibras não hidrolisadas e cinzas residuais foi realizada por decantação em um tanque com agitação, confeccionado com duas saídas (fundo e lateral), provido de haste com pás giratórias e controle de velocidade. O processo foi feito em bateladas de aproximadamente 50 L de volume total, contendo cerca de 1,3 kg de massa seca e aproximadamente 43 L de água em cada etapa. A duração de cada batelada foi de 30 minutos, sob agitação constante de 300 rpm a temperatura ambiente. Em seguida, o material foi segregado manualmente removendo a parte superior (celulose deslignificada) da parte inferior (rica em fibras pouco hidrolisadas). No fundo do tanque também foram removidas sílicas e terras ainda presentes, oriundas do processo de colheita.

### **4.5 Branqueamento da celulose deslignificada**

Primeiramente, foram feitos testes preliminares a fim de se conhecer o comportamento do material aos tratamentos para, a partir disso, propor planejamentos experimentais adequados visando a otimização desta etapa. Foram avaliadas duas sequências de branqueamento, descritas a seguir.

#### **4.5.1 Sequência ECF (Peróxido/ Extração Alcalina/ Hipoclorito/ Extração Alcalina/ Hipoclorito e Peróxido)**

- **Primeira etapa: Peróxido de Hidrogênio – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

A etapa de branqueamento com peróxido de hidrogênio foi conduzida em bolsas de polipropileno, imersas em banho termostaticado e pH entre 10 e 11. As variáveis de controle usadas no planejamento experimental e os respectivos níveis inicialmente investigados são descritos a seguir:

- Concentração de peróxido: 1 a 5% (m/m em relação à polpa seca);
- Consistência: 5 a 15% (m/v);
- Aditivo 1: sulfato de magnésio – 0,1 a 0,5% (m/m em relação à polpa seca);
- Aditivo 2: silicato de sódio – 0,1 a 0,5% (m/m em relação à polpa seca);
- Temperatura: 50 a 70°C.

O tempo reacional foi inicialmente estabelecido em 1 hora para todos os experimentos. Posteriormente, um estudo cinético foi conduzido a fim de determinar o melhor tempo de reação nas condições otimizadas. Os teores de peróxido residuais foram medidos a fim de determinar o melhor tempo de reação. As amostras foram homogeneizadas manualmente. Ao final de cada experimento, o bagaço branqueado foi filtrado à vácuo e lavado com água destilada, até a neutralidade. A celulose branqueada nessas condições otimizadas foi submetida aos testes seguintes.

- **Segunda etapa: Extração alcalina – NaOH**

Nessa etapa o material provindo do branqueamento com peróxido foi submetido à extração alcalina, avaliando a influência das seguintes variáveis de controle:

- Concentração de NaOH: 1 a 5% (m/m em relação à polpa seca);
- Consistência: 5 a 15% (m/v);
- Aditivo antraquinona: 0 a 0,5% (m/m em relação à polpa seca);
- Temperatura: 50 a 70°C.

Os experimentos foram conduzidos também em sacos de polipropileno em banho termostaticado, durante 1 hora. Após este período o material foi filtrado e lavado com água

destilada até pH neutro. Após otimização dessas condições, a celulose branqueada foi submetida aos testes subsequentes.

- **Terceira etapa: Hipocloração – NaClO**

Nesta etapa foram avaliadas a influência das seguintes variáveis de controle:

- Teor de Cloro ativo: 2 a 6% (m/m em relação à polpa seca);
- Consistência: 5 a 15% (m/v);
- Aditivo ácido sulfâmico: 0,1 a 0,5% (m/m em relação à polpa seca);

Os experimentos foram conduzidos novamente em sacos de polipropileno em banho termostático, durante 1 hora. Após este período o material foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro.

Os níveis iniciais estabelecidos em todas as etapas descritas foram estipulados com base em estudos anteriores desenvolvidos por FARIA (1994).

- **Quarta etapa: Extração alcalina – NaOH**

Os experimentos foram conduzidos nas condições otimizadas da etapa de Extração alcalina anterior.

- **Quinta etapa: Hipocloração – NaClO**

Nesta etapa foram avaliadas a influência das seguintes variáveis de controle:

- Teor de Cloro ativo: 5 a 9% (m/m em relação à polpa seca);
- Aditivo Ácido sulfâmico: 0,5 a 0,7% (m/m em relação à polpa seca);

Estes experimentos também foram conduzidos em sacos de polipropileno em banho termostático, durante 1 hora. Em seguida, o material foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro.



- **Sexta etapa: Peróxido de hidrogênio – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Os experimentos foram conduzidos nas condições otimizadas da primeira etapa de Branqueamento.

#### **4.5.2 Sequência TCF (Peróxido/ Extração Alcalina/ Enzima/ Extração alcalina/ Peróxido)**

- **Primeira etapa: Peróxido de hidrogênio e Segunda etapa: Extração Alcalina**

Essas etapas seguiram as mesmas condições definidas e otimizadas na sequência anterior, ocorrendo variação apenas a partir da terceira etapa.

- **Terceira etapa: Enzima (Lacase)**

A etapa utilizando a enzima Lacase foi adaptada a partir da metodologia experimental de Valls e Roncero (2008) e Nakanishi *et al.* (2011) que consiste na utilização de bolsas de polipropileno, sob consistência de 5%, usando solução tampão de tartarato de sódio para manter pH próximo de 4,0 e temperatura de 50°C. As variáveis a serem investigadas estão descritas a seguir:

- Teor de lacase: 20 a 60 (UI/g em relação à polpa seca)
- Tempo de reação: 1 a 3 horas.

- **Quarta etapa: Extração alcalina e Quinta etapa: Peróxido de hidrogênio**

No quarto estágio, os experimentos foram conduzidos nas condições otimizadas da etapa de Extração alcalina anterior e no quinto estágio, os experimentos foram conduzidos nas condições otimizadas da primeira etapa de Branqueamento.

## 4.6 Eterificação

A MC a foi obtida por metilação de acordo com o método descrito por Kumar *et al.* (2012), adaptado de Vieira *et al.* (2007), e Rodrigues Filho *et al.* (2007). Assim, 1,0 g de celulose purificada foi mercerizada usando uma solução de hidróxido de sódio a 50% durante 1 h a temperatura ambiente. O excesso da solução de NaOH foi removido. Em seguida, 9 mL de acetona foram adicionados juntamente com 3mL de sulfato de metila gota a gota. A reação foi mantida a 50°C com agitação suave e constante. Após 1,5 horas de reação o meio reacional foi seco por filtração à vácuo. Em seguida, foram adicionados novamente reagentes frescos (sulfato de metila e acetona), mantendo as mesmas proporções anteriores por mais 1,5 horas. No final da reação, o material foi neutralizado por uma solução de ácido acético a 10% e filtrado através de um cadinho poroso. Em seguida, a MC foi lavada com acetona e seca em estufa 60°C por 6 h.

## 4.7 Planejamento de Experimentos para o branqueamento sequência ECF

- **Primeira etapa: Peróxido de hidrogênio**

As variáveis de controle escolhidas foram teor de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), consistência da polpa em relação ao volume de água, teor dos aditivos sulfato de magnésio (MgSO<sub>4</sub>) e silicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) e temperatura do meio reacional.

Essa etapa foi realizada partindo de planejamento exploratório para avaliação das variáveis de controle por meio de um planejamento fatorial fracionado 2<sup>5-1</sup> com triplicata no ponto central, totalizando 19 experimentos. Os níveis das variáveis e a matriz experimental são mostrados nas Tabela 2 e 3, respectivamente.

**Tabela 2** - Variáveis de controle e respectivos níveis do planejamento fatorial 2<sup>5-1</sup> (Primeira etapa).

Variável de controle	Níveis		
	Baixo (-1)	Central (0)	Alto (+1)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)*	1,0	3,0	5,0
Consistência (%)*	5	10	15
MgSO <sub>4</sub> (%)*	0,1	0,3	0,5
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (%)*	0,1	0,3	0,5
Temperatura (°C)	50	60	70

\*Valores relativos à massa seca da polpa.

**Tabela 3** - Matriz do planejamento fatorial  $2^{5-1}$  (Primeira etapa).

Exp.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	Consistência (%)	MgSO <sub>4</sub> (%)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (%)	Temperatura (°C)
1	-1	-1	-1	-1	+1
2	+1	-1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1	+1
5	-1	-1	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1	-1	+1
8	+1	+1	+1	-1	-1
9	-1	-1	-1	+1	-1
10	+1	-1	-1	+1	+1
11	-1	+1	-1	+1	+1
12	+1	+1	-1	+1	-1
13	-1	-1	+1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1	-1
15	-1	+1	+1	+1	-1
16	+1	+1	+1	+1	+1
17	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0

- **Segunda etapa: Extração alcalina**

As variáveis de controle escolhidas para esta etapa foram teor de hidróxido de sódio (NaOH), teor do aditivo antraquinona (C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) e temperatura do meio reacional, para avaliar suas influências sobre as variáveis resposta número kappa, grau de alvura e viscosidade. A consistência da polpa em relação ao volume de água permaneceu a mesma da etapa anterior (5%).

Para a realização dos experimentos de extração com NaOH também foi utilizada a MSR, partindo de um planejamento exploratório, seguido do caminho máximo de ascensão e com otimização por DCCR. Primeiramente foi realizado um planejamento experimental exploratório do tipo fatorial completo  $2^3$  com triplicata no ponto central, totalizando 11 experimentos. Os níveis estão apresentados na Tabela 4 e a matriz experimental, na Tabela 5.

**Tabela 4** - Variáveis de controle e respectivos níveis do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> (Segunda etapa).

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
NaOH (%)*	1,0	3,0	5,0
C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (%)*	0	0,25	0,5
Temperatura (°C)	50	60	70

\*Valores relativos à massa seca da polpa.

**Tabela 5** - Matriz do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> (Segunda etapa).

Experimento	NaOH (%)	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (%)	Temperatura (°C)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

- **Terceira etapa: Hipocloração**

As variáveis de controle escolhidas para esta etapa foram teor de hipoclorito de sódio (NaClO) e teor do aditivo ácido sulfâmico (H<sub>3</sub>NSO<sub>3</sub>), afim de avaliar suas influências sobre as variáveis resposta número kappa, grau de alvura e viscosidade. A consistência da polpa em relação ao volume de água permaneceu a mesma das etapas anteriores (5%) e a temperatura mantida constante a 50°C.

Para a realização dos experimentos de branqueamento com NaClO foi utilizado um planejamento exploratório do tipo fatorial completo 2<sup>2</sup> com triplicata no ponto central, totalizando 7 experimentos. Os níveis estão apresentados na Tabela 6 e a matriz do planejamento, na Tabela 7.

**Tabela 6** - Variáveis de controle e respectivos níveis do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> (Terceira etapa).

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Cloro ativo (%)*	2,0	4,0	6,0
H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub> (%)*	0,1	0,3	0,5

\*Valores relativos à massa seca da polpa.

**Tabela 7** - Matriz do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> (Terceira etapa).

Experimento	Cloro ativo (%)	H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub> (%)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	-1	-1
6	+1	-1
7	-1	+1
8	+1	+1
9	0	0
10	0	0
11	0	0

- **Quarta etapa: Extração alcalina**

Nessa etapa, não houve planejamento experimental, as condições utilizadas foram otimizadas anteriormente.

- **Quinta etapa: Hipocloração**

Para a realização dos experimentos da 5<sup>a</sup> etapa de branqueamento com NaClO foi utilizada a MSR, a partir de resultados obtidos com a etapa de hipocloração anterior, referente a otimização por planejamento exploratório da primeira etapa de hipocloração. Os níveis estabelecidos para o DCCR desta etapa estão mostrados na Tabela 8 e a matriz experimental utilizada na Tabela 9.

**Tabela 8** - Variáveis de controle e respectivos níveis do DCCR (Quinta etapa).

Variável de controle	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Cloro ativo (%)*	4,59	5,00	7,00	9,00	9,41
H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub> (%)*	0,26	0,30	0,50	0,70	0,74

\*Valores relativos à massa seca da polpa.

**Tabela 9** - Matriz do DCCR (Quinta etapa).

Experimento	Cloro ativo (%)	H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub> (%)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	-1,41	0
6	+1,41	0
7	0	-1,41
8	0	+1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

- **Sexta etapa: Peróxido de hidrogênio**

Nessa etapa, não houve planejamento experimental, as condições utilizadas foram as mesmas otimizadas anteriormente, na primeira etapa com peróxido.

#### 4.8 Planejamento de experimentos para o branqueamento sequência TCF

- **Primeira etapa: Peróxido de hidrogênio e Segunda etapa: Extração alcalina**

As etapas 1 e 2 foram as mesmas da sequência ECF, a partir da terceira etapa, as condições experimentais estão descritas abaixo.

- **Terceira etapa: Enzima (Lacase)**

Para a etapa enzimática, as variáveis de controle escolhidas foram teor da enzima Lacase (UI/g) e o tempo de reação. A consistência da polpa em relação ao volume de água permaneceu a mesma das etapas anteriores (5%). A temperatura de reação adotada foi a ideal para o tratamento com enzimas (50°C).

Para a realização dos experimentos de branqueamento com Lacase fez-se um planejamento exploratório do tipo fatorial completo  $2^2$  com triplicata no ponto central, totalizando 7 experimentos. Os níveis estão apresentados na Tabela 10 e a matriz do planejamento, na Tabela 11.

**Tabela 10** - Variáveis de controle e respectivos níveis do planejamento fatorial  $2^2$  (Terceira etapa).

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Lacase (UI/g)*	20	40	60
Tempo (h)	1	2	3

\*Valores relativos à massa seca da polpa.

**Tabela 11** - Matriz do planejamento fatorial  $2^2$  (Terceira etapa).

Experimento	Lacase (UI/g)	Tempo (h)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

- **Quarta etapa: Extração alcalina e Quinta etapa: Peróxido de hidrogênio**

Nestas etapas, não houve planejamento experimental, as condições utilizadas foram otimizadas anteriormente.

## 4.9 Metodologia analítica

O bagaço de cana foi caracterizado quanto aos teores de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), espectrofotometria em UV e gravimetria. Estes mesmos procedimentos analíticos foram utilizados para avaliação das etapas de hidrólise ácida e deslignificação, objetivando a obtenção de uma celulose ainda não branqueada com reduzido teor de hemicelulose e lignina. Em seguida, a celulose oriunda da deslignificação foi submetida a diferentes sequências de branqueamento. A celulose foi caracterizada em cada etapa quanto ao número kappa, o qual define o grau de deslignificação da celulose; viscosidade por meio de um viscosímetro capilar para avaliar a despolimerização da celulose; alvura através de um medidor de grau de alvura do tipo Photovolt. Objetivando avaliar a variação da cristalinidade da celulose e da metilcelulose, foram realizadas análises de Difractometria de raio X e Infravermelho (FTIR). Fez-se também a análise microscópica das estruturas por MEV e a análise termogravimétrica. Finalizando, a metilcelulose foi submetida a testes de solubilidade, característica importante que correlaciona a aplicabilidade do produto final obtido.

### 4.9.1 Caracterização química

Esta caracterização foi realizada no bagaço *in natura*, após hidrólise ácida (celulignina) e após hidrólise básica (celulose deslignificada). A metodologia analítica empregada foi realizada de acordo com aquela apresentada por ROCHA *et al.* (1997) e validada por Gouveia *et al.* (2009), descrita a seguir.

#### ○ **Determinação de carboidratos, ácidos orgânicos, furfural e hidroximetilfurfural na fração líquida**

Estas análises foram realizadas em triplicata a partir de 2 g de bagaço (moído a 20 mesh em moinho Wiley), pesado com precisão de 0,1 mg e transferido para béqueres de 100



mL. Posteriormente, tratado com 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72% v/v sob vigorosa agitação em um banho termostatizado (Fisatom) a 45 °C por 7 min. A reação foi interrompida com a adição de 5 mL de água destilada e as amostras são transferidas quantitativamente para frascos erlenmeyers de 500 mL, adicionando-se o volume de 270 mL de água destilada. Os erlenmeyers foram fechados com papel alumínio e autoclavados por 30 min a 121°C. Após a descompressão da autoclave, os frascos foram retirados e resfriados à temperatura ambiente, sendo a fração sólida separada da fração líquida por filtração em papel de filtro qualitativo. A fração líquida foi transferida para balão volumétrico de 500 mL, sendo que seu volume foi completado com água destilada. A solução ficou armazenada para as análises de carboidratos, ácidos orgânicos, furfural, HMF e lignina solúvel.

Anteriormente à determinação de carboidratos e de ácidos orgânicos por CLAE, o hidrolisado foi filtrado em membrana de 0,45 µm e, em seguida, passado em cartuchos de extração em fase sólida Sep-Pak C<sub>18</sub> (Phenomenex). As amostras para determinação das concentrações de D-glicose, D-xilose, L-arabinose, celobiose, ácido fórmico e ácido acético foram em triplicata, utilizando um o cromatógrafo com um detector de índice de refração e coluna Aminex HPX87H (300 x 7,8mm, BIO-RAD). A fase móvel é uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 0,005 mol/L com fluxo de 0,6 mL/min a 45°C e volume de amostra de 20µL.

Para a determinação do teor de furfural e hidroximetilfurfural, após a diluição adequada e a passagem por membrana de 0,45µm, as amostras foram encaminhadas para o cromatógrafo com um detector de ultravioleta, utilizando a coluna C-18 (250 x 4,6mm Microsorb). Uma solução de acetonitrila/água 1:8 (v/v) com 1% de ácido acético foi usada como fase móvel, num fluxo de 0,8 mL/min a 30°C e volume de amostra de 20µL. Ambas as análises foram realizadas em triplicata e a partir desses resultados foram calculados os teores de celulose e de hemicelulose, através das Equações (1) e (2) adaptadas de Gouveia *et al.*, 2009:

$$\% \text{Celulose} = \frac{0,90 \times m_g \times 0,5L + 0,95 \times (m_c) + 1,20 \times (m_{\text{HMF}}) + 3,09 \times (m_{\text{af}})}{M_A} \times 100 \quad (1)$$

Onde:  $m_g$ : massa de glicose (g);

$m_c$ : massa de celobiose (g);

$m_{\text{HMF}}$ : massa de hidroximetilfurfural (g);

$m_{\text{af}}$ : massa de ácido fórmico (g);

$M_A$  – massa da amostra seca (g).

$$\% \text{Hemicelulose} = \frac{0,88 \times m_x \times 0,5L + 0,88 \times (m_a) + 0,72 \times (m_F) + 1,37 \times (m_{aa})}{M_A} \times 100 \quad (2)$$

Onde:  $m_x$ : massa de xilose (g);

$m_a$ : massa de arabinose (g);

$m_{aa}$ : massa de ácido acético (g);

$m_f$  – massa de furfural (g).

$M_A$  – massa da amostra seca (g).

#### ○ **Determinação de lignina insolúvel na fração sólida**

A análise de lignina insolúvel foi realizada de acordo com o método Klason modificado por Rocha *et al.*, 1997. O material retido no papel de filtro foi lavado com 1500 mL de água destilada e, conseguintemente, secado em estufa a 100 °C até massa constante. Esse mesmo material foi posteriormente calcinado para determinação de cinzas. A percentagem de lignina insolúvel foi calculada em relação à massa de amostra seca conforme a Equação (3):

$$\%Li_{Ki} = \frac{M_K - M_C}{M_A} \times 100 \quad (3)$$

Onde:  $\%L_{Ki}$ : Porcentagem de Lignina Klason insolúvel;

$M_k$ : massa de lignina insolúvel seca (g);

$M_c$ : massa de cinzas (g);

$M_A$  – massa da amostra seca (g).

#### ○ **Determinação de lignina solúvel na fração líquida**

O teor de lignina solúvel foi determinado pela medida de absorvância a 280 nm em espectrofotômetro (Varian, Cary 50 conc). Para essa análise, foi utilizada a fração líquida da

hidrólise anterior, sendo que o pH da solução foi ajustado para 12 com NaOH 1M. O cálculo da lignina solúvel foi determinado conforme as Equações (4) e (5) (ROCHA *et al.*,1997):

$$\%C_{\text{lig}} = 4,187 \times 10^{-2}(A_T - A_{\text{pd}}) - 3,279 \times 10^{-4} \times 0,5 \times 100 \quad (4)$$

$$\%Li_{\text{Solúvel}} = \frac{C_{\text{Lig}} \times 0,5}{M_A} \times 100 \quad (5)$$

Onde:  $C_{\text{lig}}$ : concentração de lignina solúvel (g/L);

$A_T$ : absorvância da solução de lignina, em 280 nm, junto com os produtos de degradação;

$A_{\text{pd}} = c_1 \varepsilon_1 + c_2 \varepsilon_2$ : absorvância, dos produtos de decomposição dos açúcares (furfural e HMF) em 280 nm, cujas concentrações  $c_1$  e  $c_2$ , respectivamente, foram determinadas previamente por CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência);

$\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  são as absorvidades cujos valores são respectivamente, 146,85 e 114,00 L g<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> (GOUVEIA *et al.*,2009).

#### ○ **Determinação de cinzas**

Essa etapa da caracterização foi realizada no Laboratório de Combustão e Propulsão do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista e seguiu a metodologia validada por Gouveia *et al.* (2009). Após a determinação da lignina insolúvel em meio ácido a amostra, juntamente com o papel de filtro, foi transferida para um cadinho de porcelana, previamente tarado para calcinação lentamente até 300°C e, posteriormente, 2 h a 800°C em uma mufla. Na determinação das cinzas totais pesa-se aproximadamente 2 g do bagaço em cadinho de porcelana previamente tarado. O teor de cinzas da lignina insolúvel e das cinzas totais foi determinado por diferença de massa, conforme a Equação (6).

$$\% \text{ cinzas} = \frac{M_C}{M_A} \times 100 \quad (6)$$

Onde: % cinzas: percentual em massa de cinzas;

$M_c$ : massa de cinzas (diferença entre a massa do cadinho com cinzas e a massa do cadinho vazio) (g);

$M_A$ : massa da amostra base seca (g).

#### ○ **Determinação do teor de extrativos**

O procedimento seguiu a norma TAPPI T 264 cm-07, utilizada para a determinação de extrativos a partir do uso de extrator Soxhlet. Pesou-se 2g de massa seca em balança analítica, que foram transferidos para sacos feitos com papel de filtro, previamente tarados. O conjunto papel de filtro e amostra foi introduzido dentro do extrator e submetido a 7 ciclos de extração, utilizando 180 mL de etanol anidro como solvente. Terminado o processo, a massa residual de bagaço foi seca em estufa a 70°C até peso constante. A massa de extrativos no bagaço de cana foi determinada pela Equação (7):

$$\% \text{ Extrativos} = \frac{M_e}{M_A} \times 100 \quad (7)$$

Onde: % Extrativos: Percentual de extrativos;

$M_e$ : Massa de extrativos (diferença entre a massa de amostra seca inicial e a massa de amostra após extração e secagem em estufa) (g);

$M_A$ : Massa de amostra seca (g).

#### **4.9.2 Determinação de Viscosidade**

As determinações de viscosidade foram realizadas a partir de um viscosímetro Ostwald-Fensk de 200 mL imerso em banho termostatizado a 25°C, seguindo a metodologia TAPPI T 230 om-13. Inicialmente foi determinada a constante do viscosímetro por meio do preenchido parcial com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%.

A análise foi realizada aspirando-se o líquido até que o mesmo ultrapassasse as duas marcas de calibração e, em seguida, escoasse. O tempo necessário para o menisco do líquido passar entre as duas marcas foi medido por meio de um cronômetro. Conhecendo-se os

valores de densidade e viscosidade do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% na temperatura de medida foi calculada a constante do viscosímetro pela Equação (8). As medidas foram realizadas em triplicata.

$$k = \frac{V}{t \times d} \quad (8)$$

Onde: k: constante do viscosímetro (cP.s<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>);

V: viscosidade do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25°C = 19,25 cP (TAPPI T 230 om-13);

d: densidade do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25°C = 1,84 g.cm<sup>-3</sup>;

t: tempo de escoamento (s).

Em seguida, foram pesados 0,125 g de bagaço (massa seca) em béqueres e adicionado 25 mL de etilenodiamina cúprica (solução 0,5 mol.L<sup>-1</sup> em Cu<sup>2+</sup>). A mistura foi agitada magneticamente por 30 min. Após esse tempo, a mesma foi filtrada em cadinho de vidro sinterizado (nº 3) e transferida para o viscosímetro previamente aferido e o tempo de escoamento foi medido conforme descrito anteriormente.

A viscosidade da polpa foi determinado pela Equação (9):

$$V = k \times t \times d \quad (9)$$

Onde: V: viscosidade da solução (cP);

k: constante do viscosímetro (cP.s<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>);

t: tempo de escoamento (s);

d = densidade da solução de celulose (1,052 g.cm<sup>-3</sup> - TAPPI T 230 om-13).

### 4.9.3 Determinação de Número kappa

O número kappa, que é a medida indireta de lignina residual na polpa, foi determinado pela oxidação por permanganato de potássio e titulação com tiosulfato de sódio, ambos previamente padronizados, seguindo a metodologia padrão TAPPI T 236 om-99.

Amostras de bagaço, com massas secas entre 0,30 e 0,35 g foram pesadas em béqueres com precisão de 0,1 mg e suspensas em 10 mL de água destilada. As suspensões

foram transferidas com 140 mL de água para um erlenmeyer de 500 mL e mantidas a 25°C, sob agitação magnética.

A seguir, preparou-se uma Solução A misturando 25,0 mL de uma solução padrão de  $\text{KMnO}_4$  0,1 eq.L<sup>-1</sup> (recém preparada) com 25,0 mL de uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 4 eq.L<sup>-1</sup> em um erlenmeyer de 125 mL, mantendo a 25°C sob agitação magnética. A mesma é adicionada quantitativamente a cada erlenmeyer contendo a suspensão de bagaço, utilizando 50 mL de água destilada para lavar as paredes do erlenmeyer. Após exatos 10 min foram adicionados 5,0 mL de uma solução de KI a 1,0 eq.L<sup>-1</sup>. Essa mistura foi titulada com uma solução padronizada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a 0,1 eq.L<sup>-1</sup> até próximo ao ponto de viragem (desaparecimento da cor castanha). A partir daí, adicionou-se 2,5 mL de uma solução de amido a 2% e a titulação continuada até a viragem de azul a incolor.

Adicionalmente foi quantificado o consumo de  $\text{KMnO}_4$  sem a adição de polpa (branco), substituindo-se a suspensão de polpa por 150 mL de água destilada e seguiu-se o mesmo procedimento descrito acima.

O número kappa foi determinado através das Equações (10) a (12), que incluem fatores de correção para o volume de  $\text{KMnO}_4$  consumido (autofator) e para a temperatura de análise.

$$P = \frac{(b - a) \times N}{0,1} \quad (10)$$

$$f = 0,0084 \times P + 0,895 \quad (11)$$

$$n^{\circ}k = \frac{P \times f \times [1 + 0,013(25 - T)]}{W} \quad (12)$$

Onde: P: volume de  $\text{KMnO}_4$  que reagiu (mL);

a: volume de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  consumido pela amostra (mL);

b: volume de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  consumido pelo branco (mL);

f: fator de correção determinado para cada P;

N: normalidade da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (eq.L<sup>-1</sup>);

T: temperatura da análise (°C);

W: massa da amostra seca (g);

n° k: número kappa.

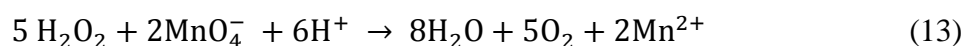
#### 4.9.4 Determinação do Grau de alvura

O grau de alvura é a porcentagem de luz que a superfície do material a ser analisado reflete ao incidir um feixe de luz sobre ela, em um determinado comprimento de onda. A celulose por se tratar de um material amarelado absorve, durante as análises de grau de alvura, radiação com comprimento de onda na região da cor azul (457 nm). Ao remover os compostos que conferem coloração amarelada, ao longo dos processos de deslignificação, aumenta-se a reflexão de radiação na faixa do azul (LEONARDI, 1990; DENCE; REEVE, 1996). Baseada na norma TAPPI T 452 om-02, em cada análise realizou-se 7 leituras em diferentes pontos da amostra e fez-se a média dos valores das mesmas. As medidas foram realizadas por meio do Equipamento Photovolt - Modelo 577, localizado no Departamento de Biotecnologia EEL/USP.

A amostra utilizada para determinação de grau de alvura, comumente chamada de folha, foi produzida com base na norma TAPPI T 218 sp-02. Prepara-se uma suspensão com 200 mL de água destilada e 3 g de bagaço seco e previamente moído. A suspensão é transferida para um funil de Bunchner de 110 mm de diâmetro, lavada com 500 mL de água destilada e seca em papel filtro à vácuo. Completa-se a secagem do material transferindo-o para um dessecador.

#### 4.9.5 Dosagem de peróxido

A dosagem de peróxido foi realizada antes de cada etapa de branqueamento que utilizou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante da celulose e para a quantificação do peróxido residual nos produtos obtidos. A metodologia empregada foi a permanganometria, utilizando uma solução padrão 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>), previamente preparada e fatorada. Este procedimento baseia-se na reação de oxirredução que ocorre quando o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é submetido ao contato com o KMnO<sub>4</sub> em um meio ácido (Equação 13).



Após definido o ponto final da titulação (mudança de incolor para róseo), a concentração do peróxido de hidrogênio, em porcentagem, foi obtida a partir da Equação 14.

$$C (\%) = \frac{V_1 \times N \times f \times \text{Eq.g} \times 100}{M \times 1000} \quad (14)$$

Onde: C: concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%);

V: volume da solução de KMnO<sub>4</sub> gasto na titulação da amostra (mL);

N: normalidade da solução de KMnO<sub>4</sub> (0,5 N);

f: fator de correção da solução padrão de KMnO<sub>4</sub>;

M: volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (g);

Eq.g = Equivalente do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (17,01).

#### 4.9.6 Dosagem de cloro ativo

O teor de cloro ativo foi analisado antes de cada etapa de branqueamento que utilizou NaClO como agente oxidante da celulose e para a quantificação do cloro residual nos produtos obtidos. A metodologia empregada foi a iodometria, utilizando uma solução padrão 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de tiosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), previamente preparado e fatorado. O ponto final na iodometria foi detectado pelo aparecimento da cor azul por meio da adição de amido como indicador e o ponto final da titulação foi alcançado com o desaparecimento da cor azul do complexo amido-iodo. A concentração do peróxido de hidrogênio, em porcentagem, foi obtida a partir da Equação 14, sendo que a normalidade do Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi de 0,1 N e o equivalente do NaClO é 35,45.

#### 4.9.7 Difratometria de Raio X (DRX)

A análise de Difratometria de raio X foi realizada com a finalidade de se avaliar a mudança de cristalinidade da celulose para a metilcelulose. Foram analisadas em um difratômetro de raios X de marca Shimadzu, modelo XRD – 6000, com um tubo de cobre gerador de raios X com filamento de tungstênio ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e monocromador de grafite



no intervalo angular de 5° a 50° (ângulo de Bragg -  $2\theta$ ), passo angular de 0,05° e tempo de contagem de 5s (equipamento disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP)).

O índice de cristalinidade dos materiais foi calculado pela Equação (15) (THYGESEN *et al*, 2005):

$$\%I_C = \frac{(I_1 - I_2)}{I_1} \times 100 \quad (15)$$

Onde: %  $I_C$ : índice de cristalinidade em %;

$I_1$ : intensidade do sinal em  $2\theta$  atribuído às regiões cristalinas no plano 002;

$I_2$ : intensidade do sinal em  $2\theta$  atribuído às regiões amorfas.

#### 4.9.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Esta análise foi utilizada para avaliar a influência dos tratamentos de branqueamento e da metilação no bagaço de cana. A amostra de bagaço *in natura* foi previamente seca em estufa a 60°C juntamente com KBr sendo, em seguida, resfriadas por 30 min em dessecador com  $P_2O_5$  sob vácuo. A pastilha de KBr foi preparada contendo 250 mg de KBr e 1,5 mg de amostra e compactada a uma pressão de 80 kN sob vácuo. O mesmo foi feito para a referência contendo apenas KBr. Para as amostras de celulose e metilcelulose não houve a necessidade da preparação da pastilha com KBr, as mesmas foram pressionadas diretamente no equipamento a 2 kN. Posteriormente, foram medidos os espectros na região de 4502.86 a 599.86  $cm^{-1}$  em um espectrofotômetro de marca Shimatzu, modelo IR Prestige-21.

#### 4.9.9 Termogravimetria (TGA e DTG) com Espectrometria de Massas

As análises de Termogravimetria e Termogravimetria Diferencial permitem um melhor conhecimento do material diante de um aumento progressivo de temperatura. As análises foram realizadas em um equipamento de TGA-DTG da marca Netzsch, modelo STA

449 F3, do LCP - INPE. As amostras previamente moídas foram depositadas em cadinhos de alumínio, com atmosfera inerte, sob fluxo de gás hélio (vazão 70 mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C/min até 650°C.

#### **4.9.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Foram feitas análises das superfícies e fraturas das amostras de celulose e metilcelulose. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Hitachi, modelo TM 3000, do Departamento de Engenharia de Materiais. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro e lidas sob vácuo, numa tensão de 15 kV.

#### **4.9.11 Solubilidade da metilcelulose em relação a temperatura**

A amostra de metilcelulose para análises de solubilidade foi preparada na proporção 10 g/L de água destilada e avaliada nas seguintes temperaturas: 10, 35, 45, 55, 65 e 75°C. Segundo Nasatto *et al.* (2015), por se tratar de um polímero anfifílico, quando a MC entra em contato com a água fria, uma camada de gel é formada e isto diminui a difusão da água para a MC, resultando na formação de partículas macro-gel com uma taxa de dissolução muito baixa. Para evitar tal problema, primeiramente fez-se a dissolveu-se a MC em água quente (cerca de 70°C), para, em seguida, arrefecer para cerca de 8°C, sob agitação contínua. As temperaturas estabelecidas foram controladas por banhos termostatizados. Para cada temperatura o material foi agitado, mantido em repouso por 5 minutos e por fim observado e fotografado.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização química do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar proveniente da Usina Itapira (Figura 13) foi caracterizado de acordo com os métodos analíticos descritos no item 4.9.1 e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 12. Estes valores representam a composição percentual do bagaço relacionada à matéria seca. Os valores obtidos foram comparados com resultados de estudos de outros autores, e é possível perceber que existem algumas variações nas composições obtidas. Isso se dá provavelmente devido a diferentes origens, solo, forma de plantio, cultivar, espécies, etc. Contudo, a variação entre os resultados não é significativa, podendo afirmar que o bagaço utilizado e as técnicas analíticas adotadas para o estudo estão coerentes com a literatura.

Vale ressaltar que o teor de cinzas encontrado neste bagaço (3,3%) foi um valor superior aos outros trabalhos. Este fato merece atenção considerando que a presença de cinzas (sílicas e outras impurezas inorgânicas) pode prejudicar as etapas de branqueamento e esterificação.

**Figura 13.** Bagaço de cana in natura.



Fonte: Própria.

**Tabela 12** - Composição química de bagaço de cana in natura em termos de porcentagem, valores obtidos por diferentes autores.

Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)	Extrativos (%)	Soma (%)	Estudo
37,8±0,5	26,1±0,6	28,3±1,4	3,3±0,1	4,4±0,4	99,9±0,9	PRÓPRIO AUTOR
46,6	25,1	20,7	2,6	2,7	97,7	TRIANA-H <i>et al.</i> , 2014.
37 ± 2	30 ± 2	22,9 ± 0,2	2,8 ± 0,7	2,5 ± 0,2	98 ± 3	CUNHA, 2005
40,2	26,4	25,2	-	-	91,8	SILVA, 2009
42,4	25,2	19,6	1,6	-	88,8	BRIENZO <i>et al.</i> , 2009
42,2±1,9	27,6±0,9	21,6±1,7	2,8±1,2	5,6±2,4	99,8	ROCHA <i>et al.</i> , 2015.

Fonte: Própria.

## 5.2 Obtenção de Celulignina a partir da hidrólise ácida

A hidrólise ácida foi a primeira etapa de separação do bagaço de cana nesse estudo. O ácido forte e as altíssimas temperatura e pressão do sistema auxiliam a reação do material com a água. Como foi dito anteriormente, a fração hemicelulósica é composta por açúcares, que por sua vez, são mais susceptíveis ao tratamento do que a celulose e a lignina. Ao realizar essa etapa, a maior parte da hemicelulose e uma pequena fração da lignina são incorporadas à água do sistema que, devido à presença de açúcares redutores e às condições extremas de temperatura (maior que 120°C) e pH (menor que 3), ocorre a reação de caramelização (MORALES; BOEKEL, 1999). Percebe-se, na retirada do hidrolisado ácido, uma coloração amarronzada, um cheiro característico e um aspecto de melado. Esse líquido é constantemente estudado com as finalidades de produção de etanol de segunda geração e produção de edulcorantes alimentícios, como por exemplo o xilitol (OGATA, 2013).

Nesta etapa foi realizada uma reação em batelada de hidrólise ácida em escala piloto nas condições descritas no item 4.2, partindo de uma massa de 17 kg de bagaço seco. Ao final após exaustivas lavagens da fração sólida até pH neutro foram obtidos 8,5 kg de celulignina e aproximadamente 100 litros de hidrolisado. Por meio da Figura 14 é possível observar o aspecto físico da celulignina obtida.

A hidrólise ácida tem por finalidade a remoção parcial de hemiceluloses e, por consequência, a modificação estrutural deste material a fim de facilitar a ação das etapas subsequentes. Como as hemiceluloses possuem uma estrutura morfológica mais amorfa, reagem facilmente com ácidos e são incorporadas ao líquido extraído do reator, chamado

hidrolisado (FENGEL; WEGENER, 1989). Pôde-se observar no hidrolisado uma coloração amarelada (Figura 15), o que ocorreu provavelmente devido a remoção de uma pequena fração de lignina e furanos, sendo que também pode estar relacionada com a degradação de açúcares que são gerados em temperaturas elevadas no tratamento ácido (caramelização) (MILÉO, 2015). Observando a Tabela 13, percebe-se a queda significativa no teor de hemicelulose do bagaço *in natura* para o bagaço após o tratamento ácido.

**Figura 14** - Celulignina obtida após hidrólise ácida.



Fonte: Própria.

**Figura 15** - Hidrolisado obtido após hidrólise ácida.



Fonte: Própria.

**Tabela 13** - Resultados obtidos nas caracterizações químicas da celulignina.

<b>Parâmetros</b>	<b>Celulignina</b>
Celulose (%)	59,3 ± 0,6
Hemicelulose (%)	13,1 ± 0,3
Lignina (%)	21,5 ± 0,4
Cinzas (%)	3,9 ± 0,1
Extrativos (%)	4,7 ± 0,4
Soma (%)	102,5 ± 0,7

Com relação às condições de hidrólise utilizadas nesta etapa é possível observar que o tempo de permanência na temperatura de 121°C foi de 30 minutos, diferente da condição utilizada e sugerida como ótima (10 minutos) em outros trabalhos que visavam à utilização da fração hemicelulósica (SILVA, 2009; FONSECA, 2012).

Este aumento na severidade do tratamento foi justificado considerando o resultado obtido em outras reações de hidrólise realizadas pelo grupo, onde a fração celulignina apresentou muitos grumos de bagaço pouco modificados visualmente, indicando uma redução da ação de desestruturação do bagaço pelo tratamento.

É possível que este fato tenha ocorrido em função da característica da cana utilizada pela usina que pode ter sofrido alguma modificação estrutural até mesmo pelas condições climáticas mais drásticas ocorridas durante a safra passada (reduzidos índices de chuva). Aumentando o tempo de hidrólise o problema foi minimizado, apesar de provavelmente também ter afetado a quantidade obtida de celulignina.

### **5.3 Obtenção de celulose deslignificada a partir da hidrólise alcalina**

A hidrólise alcalina nesse trabalho foi a etapa posterior à hidrólise ácida. Uma vez que a hemicelulose foi parcialmente segregada do bagaço de cana através de um tratamento agressivo, a lignina passa a ficar mais exposta. Como ela é constituída de compostos fenólicos e os mesmos estão associados à coloração do material, observa-se o bagaço com tonalidade escura. O objetivo desse tratamento é a remoção da lignina sendo a celulose o foco do trabalho. Por meio desse tratamento a maior parte da lignina é incorporada à fração líquida removida do reator, conhecido por licor negro. A lignina possui diversas finalidades dentre elas, a queima para geração de energia, mas através de alguns processos pode se

agregar valor à ela, obtendo compostos ligantes, dispersantes, emulsificantes e sequestrantes (CGEE, 2010; OGATA, 2013).

Assim, a fração celulignina foi submetida à hidrólise alcalina utilizando o mesmo reator da hidrólise ácida. Foi realizada uma batelada a partir de 8,5 kg de celulignina em massa seca (m.s.) obtendo, ao final, 6,5 kg (m.s.) de celulose deslignificada e aproximadamente 50 litros de licor negro rico em lignina (Figura 17). A celulose deslignificada foi lavada exaustivamente até pH próximo a neutralidade (Figura 16) e então, caracterizada. Os resultados são apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14** - Resultados obtidos na caracterização química da celulose deslignificada.

<b>Parâmetros</b>	<b>Celulose deslignificada</b>
Celulose (%)	74,5 ± 0,4
Hemicelulose (%)	12,7 ± 0,2
Lignina (%)	6,8 ± 0,3
Cinzas (%)	3,9 ± 0,1
Extrativos (%)	3,8 ± 0,5
Soma (%)	101,7 ± 0,4

**Figura 16** - Celulose deslignificada.



Fonte: Própria.

A hidrólise alcalina foi efetuada visando a remoção da maior parte da lignina presente. Contudo, a lignina é um material ramificado e de estrutura bastante complexa,

sendo necessários tratamentos posteriores, como o branqueamento, para maior efetividade de remoção da mesma, considerando que a celulose obtida ainda contém 6,8% de lignina.

**Figura 17** - Licor obtido após hidrólise alcalina.



Fonte: Própria.

Após os processos ácido e alcalino, presume-se que a celulose também tenha sido parcialmente degradada em função da agressividade dos tratamentos e em função de parte dela ser amorfa ou de baixa cristalinidade, o que a torna mais susceptível à ação de reagentes (MILÉO, 2011). Contudo, o teor de celulose teve um aumento gradativo em seus valores à medida que os processos foram aplicados. Deve ser considerado também que, principalmente na hidrólise ácida, parte da celulignina é perdida no processo de descarregamento do reator (limitações do equipamento).

A lignina residual presente no material é capaz de interferir na reatividade da celulose, alterando a solubilidade da mesma. Como o objetivo deste trabalho é produzir derivados celulósicos e os mesmos devem ter como uma de suas propriedades a alta solubilidade em água, é necessária a máxima remoção de lignina do material de estudo em tratamentos posteriores (GOMES, 2011).

Os teores de cinzas e extrativos pouco variaram permanecendo elevados, o que era esperado porque os tratamentos tinham como principal objetivo a extração dos macrocomponentes do bagaço (hemicelulose e lignina). Essa ocorrência justificou a inserção de uma etapa de remoção de cinzas inorgânicas residuais.



#### 5.4 Remoção de cinzas residuais e fibras não hidrolisadas

A celulose deslignificada oriunda da etapa anterior foi submetida a etapa de remoção de cinzas residuais e fibras não hidrolisadas motivada pela necessidade de obter um material fibroso mais uniforme e com reduzidos teores de cinzas.

Para isso foram realizadas 5 bateladas em um tanque inox sob agitação controlada e reduzida a fim de permitir esta separação por diferenças de densidade. Após 3 minutos de agitação, observou-se que as fibras de celulose pouco hidrolisadas sofreram decantação mais intensa que as fibras deslignificadas. Ao mesmo tempo, parte das cinzas, sílicas e terras foram depositadas no fundo do tanque, sendo removidas pela válvula do fundo.

Ao final de cada batelada, a fração sobrenadante foi removida, caracterizada e armazenada em câmara fria até sua posterior utilização. Ao todo foram fracionados 6,5 kg (m.s.) de bagaço deslignificado gerando 5,5 kg (m.s.) de celulose tratada disponível para os experimentos de branqueamento seguintes. Esta etapa possibilitou uma redução de  $79\pm 2\%$  das cinzas.

#### 5.5 Branqueamento da celulose deslignificada

- **Teste preliminar - Peróxido de hidrogênio**

Com o intuito de avaliar a viabilidade da realização dos testes de branqueamento nas condições experimentais propostas, utilizando sacos de propileno, aquecimento em banho termostático e homogeneização manual, foi realizado experimento padrão de branqueamento com  $H_2O_2$  em condições similares às avaliadas por Faria (1994), caracterizada por:

- Teor de  $H_2O_2$ : 3% (m/v);
- Consistência: 10% (m/v);
- Aditivo (Sulfato de magnésio): 0,1% (m/v);
- Temperatura: 60°C;
- Tempo: 1 hora.

Após o tempo reacional, a celulose branqueada foi filtrada e lavada em funil de buchner até neutralidade. Amostras desse material juntamente com amostras de celulignina

e celulose deslignificada foram caracterizadas quanto ao número kappa, grau de alvura e viscosidade. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 15.

**Tabela 15** - Resultados obtidos nas análises de número kappa, alvura e viscosidade para celulignina, celulose deslignificada e branqueada, respectivamente.

	Número kappa	Grau de alvura (% ISO)	Viscosidade (cP.s)
Celulignina	88,8	18,6	-
Celulose deslignificada	41,5	21,4	4,7
Celulose branqueada (teste)	32,5	27,5	4,3

De acordo com Costa e Colodette (2002) e Gomes (2011) é indicado que o derivado celulósico das classes éteres e ésteres a ser produzido tenha grau de alvura superior a 87% ISO, solubilidade menor que 4% em solução de hidróxido de sódio a 5%, viscosidade intrínseca de 350 a 800 cm<sup>3</sup>/g, teores de extrativos e cinzas menores que 0,2% e boa resistência química. Neste sentido, é condição fundamental obter uma celulose com elevado grau de alvura antes das reações de eterificação propostas, contudo, sem permitir ou minimizando reações de degradação da cadeia celulósica, indiretamente acompanhada através dos valores de viscosidade da polpa celulósica.

No teste preliminar de branqueamento em uma única etapa e em condições não otimizadas já foi possível obter resultados promissores. Quanto à alvura, o valor de 27,5% ISO apresentou um aumento de 28% em relação à celulose deslignificada.

A viscosidade do material está relacionada com o grau de polimerização da celulose presente no mesmo (ALVIRA *et al.*, 2009). Mesmo com a drasticidade percebida nos resultados para a alvura e forte queda do teor de lignina, a viscosidade da polpa não foi significativamente afetada, variando de 4,7 a 4,3 mPa.s. De acordo com Kumar *et al* (2009b), esta queda pequena pode ser creditada à ação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na fração amorfa da celulose, causando uma diminuição no grau de polimerização médio da celulose e conseqüentemente a queda da viscosidade.

Outra variável importante é o número kappa que representa a medida de lignina remanescente no bagaço. Essa análise utiliza o material celulósico em suspensão na presença de permanganato de potássio e titulação da mesma com tiosulfato de potássio. Quanto maior o consumo do permanganato, menor o volume de tiosulfato gasto e maior o número kappa (CÂNDIDO, 2011). Na Tabela 15 é possível observar que os valores de número kappa variaram substancialmente a partir da celulignina até a celulose branqueada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

O tratamento ácido, primeiro processo empregado, têm por função principal atuar nas hemiceluloses e, por consequência, pouca ação indireta na lignina, justificando o valor elevado do número kappa, pois a quantidade de lignina presente ainda é muito alta.

O tratamento alcalino, por sua vez, tem como finalidade a remoção de ligninas presentes no material, por consequência, o número kappa final do material deve ser muito menor. Isso pode ser observado na Tabela 15, onde a queda no número kappa foi realmente drástica alcançando uma redução superior a 71%. Sendo assim, o branqueamento realizado também atuou na redução do número kappa, considerando que a reação com peróxido também remove parte da lignina ainda presente na estrutura celulósica.

### **5.5.1 Sequência de branqueamento ECF (Peróxido/ Extração Alcalina/ Hipoclorito/ Extração Alcalina/ Hipoclorito/ Peróxido)**

- **Primeira etapa: Peróxido de hidrogênio**
  - **Planejamento de experimentos fatorial fracionado  $2^{5-1}$  – Etapa peróxido**

Para a realização deste planejamento foram utilizados os experimentos propostos na primeira matriz experimental (Tabela 3) e as amostras de celulose foram analisadas quanto aos teores de número kappa, grau de alvura e viscosidade. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 16, onde os mesmos foram tratados estatisticamente com auxílio do software Minitab® 17. Nessa etapa do planejamento empregou-se o teste de significância dos efeitos principais a um nível de significância de 90% para todas as variáveis de resposta, gerando os diagramas de pareto apresentados nas Figuras 18 a 20. Na sequência foram estimados os valores de p responsáveis pela indicação estatística da significância de cada fator em estudo (Tabelas 17, 18 e 19).

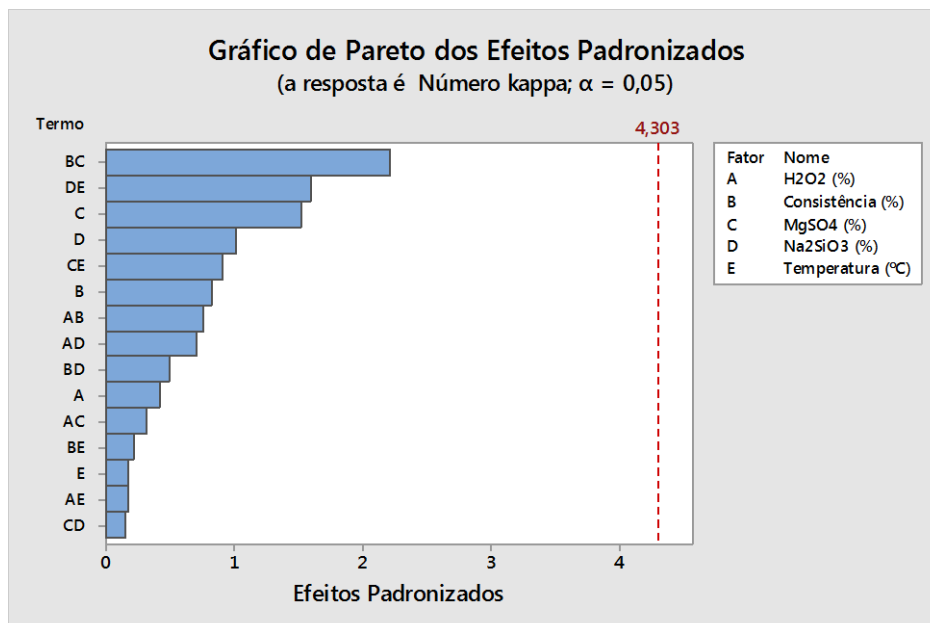
Analisando o diagrama de pareto para a variável resposta número kappa (Figura 18), observa-se que esta grandeza não foi influenciada significativamente com 95% de confiança por nenhum dos fatores. Os valores apresentados na Tabela 17 corroboram com esta afirmação pois, para haver significância, o p-valor da variável deve ser menor que 0,05 o que não acontece com as variáveis de controle em estudo. Contudo, de maneira isolada, observa-se por meio do gráfico que a variável teor de  $MgSO_4$  apresentou o menor valor de

p e, conseqüentemente a maior significância entre as demais variáveis. Este efeito foi seguido de perto pela variável teor de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  quando combinada com a temperatura.

**Tabela 16** - Matriz experimental do planejamento fatorial  $2^{5-1}$  e respectivos teores de número kappa, grau de alvura e viscosidade.

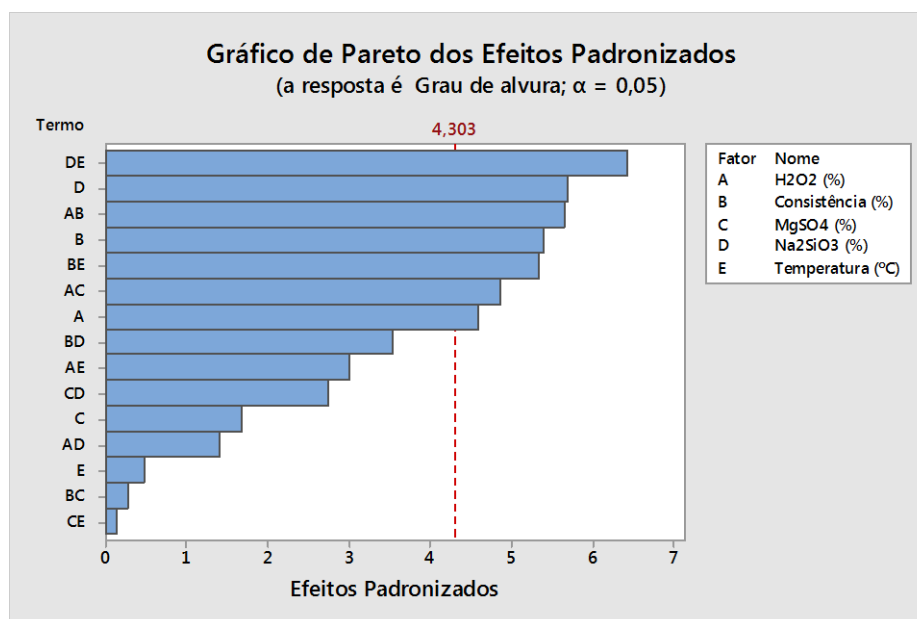
Exp	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	Consistência (%)	MgSO <sub>4</sub> (%)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (%)	T (°C)	Nº kappa	Alvura (%ISO)	Viscosidade (cP.s)
1	1	5	0,1	0,1	70	30,6	26,1	4,0
2	5	5	0,1	0,1	50	34,9	22,4	5,2
3	1	15	0,1	0,1	50	36,6	22,0	5,4
4	5	15	0,1	0,1	70	40,2	31,3	3,9
5	1	5	0,5	0,1	50	36,6	22,4	5,1
6	5	5	0,5	0,1	70	34,8	26,9	3,7
7	1	15	0,5	0,1	70	30,6	24,2	4,9
8	5	15	0,5	0,1	50	39,7	24,6	4,6
9	1	5	0,1	0,5	50	32,0	27,2	4,9
10	5	5	0,1	0,5	70	36,6	23,6	5,3
11	1	15	0,1	0,5	70	38,8	21,1	4,9
12	5	15	0,1	0,5	50	39,1	24,0	4,6
13	1	5	0,5	0,5	70	38,7	22,4	4,5
14	5	5	0,5	0,5	50	37,8	28,8	3,6
15	1	15	0,5	0,5	50	34,4	20,3	4,3
16	5	15	0,5	0,5	70	36,9	29,6	4,9
17	3	10	0,3	0,3	60	34,4	27,7	5,2
18	3	10	0,3	0,3	60	39,7	29,1	5,2
19	3	10	0,3	0,3	60	39,5	27,7	5,4

**Figura 18** - Diagrama de pareto para número kappa através do planejamento  $2^{5-1}$  (Primeira etapa).



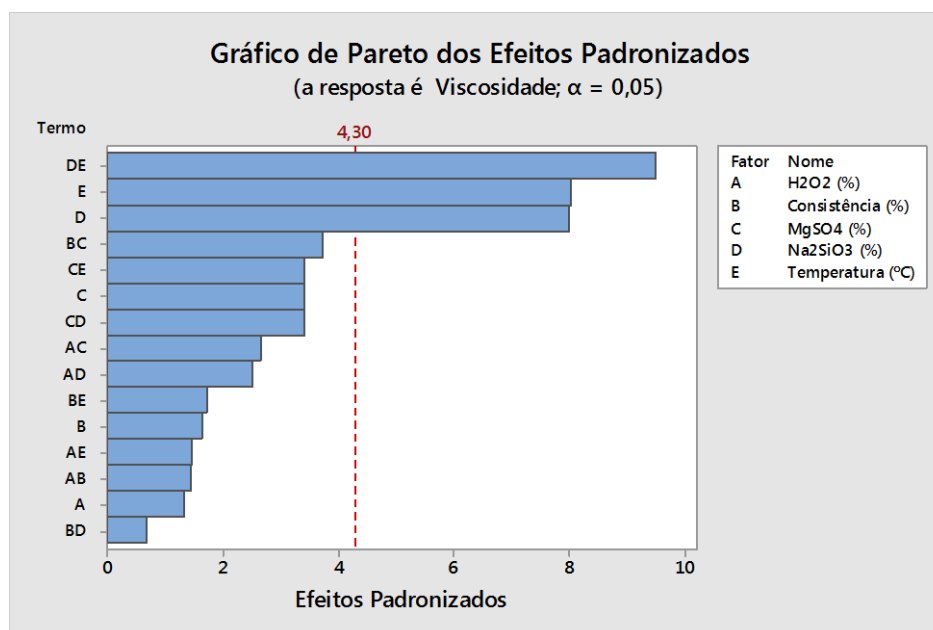
Fonte: Própria.

**Figura 19** - Diagrama de pareto para grau de alvura através do planejamento  $2^{5-1}$  (Primeira etapa).



Fonte: Própria.

**Figura 20** - Diagrama de pareto para viscosidade através do planejamento  $2^{5-1}$  (Primeira etapa).



Fonte: Própria

Para a variável resposta grau de alvura, o diagrama de pareto (Figura 19) mostrou que a mesma foi influenciada a um nível de confiança de 95% pelos teores de  $H_2O_2$ ,  $Na_2SiO_3$  e  $MgSO_4$ . Seja individualmente ou através de diferentes interações. Estas observações também são comprovadas através dos testes “t” de Student onde os valores de t calculados

(em módulo) são superiores ao t tabelado, por consequência, p-valores inferiores a 0,05 (Tabela 18).

**Tabela 17** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para número kappa do planejamento fatorial  $2^{5-1}$  (Primeira etapa).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	T	p-valor
Média	28,2	16,6	1,70	0,231
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,08	2,56	0,42	0,714
Consistência	0,82	1,00	0,82	0,500
MgSO <sub>4</sub>	38,7	25,6	1,51	0,269
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	-26,0	25,6	-1,02	0,417
Temperatura	-0,048	0,260	-0,18	0,872
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *Consistência	0,0574	0,0759	0,76	0,528
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *MgSO <sub>4</sub>	-0,60	1,90	-0,32	0,781
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	-1,35	1,90	-0,71	0,552
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *Temperatura	-0,0065	0,0379	-0,17	0,879
Consistência*MgSO <sub>4</sub>	-1,674	0,759	-2,21	0,158
Consistência*Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	-0,373	0,759	-0,49	0,672
Consistência*Temperatura	-0,0033	0,0152	-0,22	0,848
MgSO <sub>4</sub> *Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	3,0	19,0	0,16	0,891
MgSO <sub>4</sub> *Temperatura	-0,347	0,379	-0,91	0,457
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> *Temperatura	0,603	0,379	1,59	0,253

**Tabela 18** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para grau de alvura do planejamento fatorial  $2^{5-1}$  (Primeira etapa).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p-valor
Média	30,09	4,41	6,82	0,021
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-3,123	0,682	-4,58	0,044
Consistência	-1,439	0,267	-5,38	0,033
MgSO <sub>4</sub>	-11,45	6,82	-1,68	0,235
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	38,80	6,82	5,69	0,029
Temperatura	-0,0329	0,0693	-0,48	0,681
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *Consistência	0,1142	0,0202	5,65	0,030
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *MgSO <sub>4</sub>	2,458	0,505	4,87	0,040
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0,708	0,505	1,40	0,296
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *Temperatura	0,0304	0,0101	3,01	0,095
Consistência*MgSO <sub>4</sub>	-0,054	0,202	-0,27	0,814
Consistência*Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	-0,713	0,202	-3,53	0,072
Consistência*Temperatura	0,02158	0,00404	5,34	0,033
MgSO <sub>4</sub> *Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	13,85	5,05	2,74	0,111
MgSO <sub>4</sub> *Temperatura	0,015	0,101	0,14	0,898
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> *Temperatura	-0,648	0,101	-6,41	0,023

De maneira semelhante, a variável resposta viscosidade (Figura 20), a um nível de confiança de 95% foi influenciada significativamente pelas variáveis  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e temperatura. Essas indicações também podem ser observadas na Tabela 19 (teste t-Student), onde as variáveis significativas apresentam p-valores menores que 0,05.

**Tabela 19** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para viscosidade do planejamento fatorial  $2^{5-1}$  (Primeira etapa).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	T	p-valor
Média	11,349	0,874	12,99	0,006
$\text{H}_2\text{O}_2$	-0,178	0,135	-1,32	0,317
Consistência	-0,0866	0,0529	-1,64	0,243
$\text{MgSO}_4$	-4,62	1,35	-3,42	0,076
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	-10,78	1,35	-7,99	0,015
Temperatura	-0,1101	0,0137	-8,03	0,015
$\text{H}_2\text{O}_2$ *Consistência	-0,00580	0,00400	-1,45	0,284
$\text{H}_2\text{O}_2$ * $\text{MgSO}_4$	-0,265	0,100	-2,65	0,118
$\text{H}_2\text{O}_2$ * $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	0,252	0,100	2,52	0,128
$\text{H}_2\text{O}_2$ *Temperatura	0,00295	0,00200	1,48	0,278
Consistência* $\text{MgSO}_4$	0,1487	0,0400	3,71	0,065
Consistência* $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	-0,0272	0,0400	-0,68	0,567
Consistência*Temperatura	0,001369	0,000800	1,71	0,229
$\text{MgSO}_4$ * $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	-3,41	1,00	-3,40	0,077
$\text{MgSO}_4$ *Temperatura	0,0685	0,0200	3,42	0,076
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ *Temperatura	0,1897	0,0200	9,48	0,011

Estes resultados possibilitaram concluir que quanto maior a presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mais efetivo foi o branqueamento. Isso pode ser afirmado devido aos menores valores para número kappa alcançados e maiores elevações do grau de alvura analisando experimentos individualizados. Porém, como foi encontrado na literatura, os maiores teores de  $\text{H}_2\text{O}_2$  afetaram a viscosidade negativamente.

Com relação aos aditivos observou-se que menores níveis de  $\text{MgSO}_4$  e maiores níveis de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  preservaram mais a cadeia celulósica, indicado por maiores valores de viscosidade resultantes e, por uma maior constância nessas viscosidades.

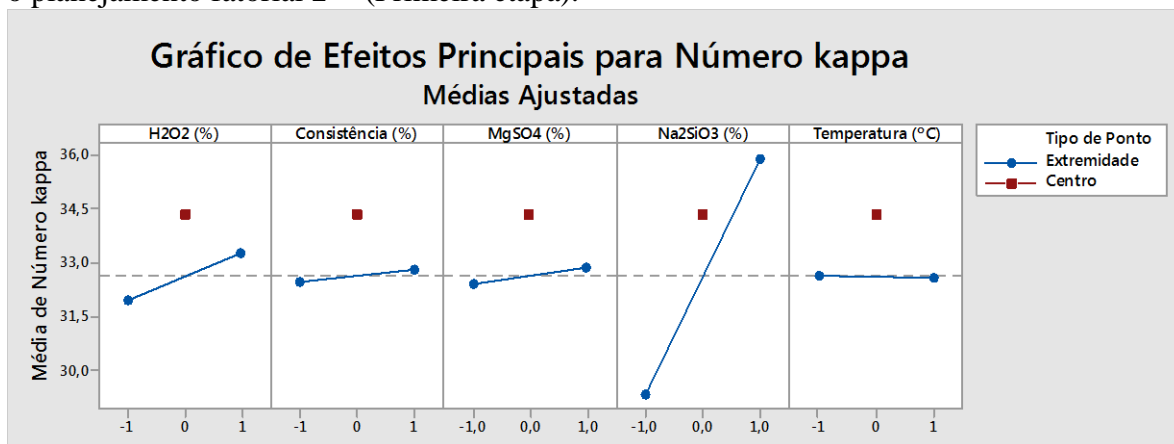
Quanto a temperatura é possível notar que quanto mais alta, dentro dos níveis estabelecidos, ocorre maior depuração do material, por consequência de maiores valores de alvura e menores valores de número kappa.

Além disso pode-se concluir que um aumento da consistência de trabalho prejudicou a remoção de lignina, gerando um kappa elevado mesmo em altos teores de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

A consistência baixa (5%) por sua vez, gerou melhores resultados de número kappa e grau de alvura, mostrando-se mais efetiva no branqueamento.

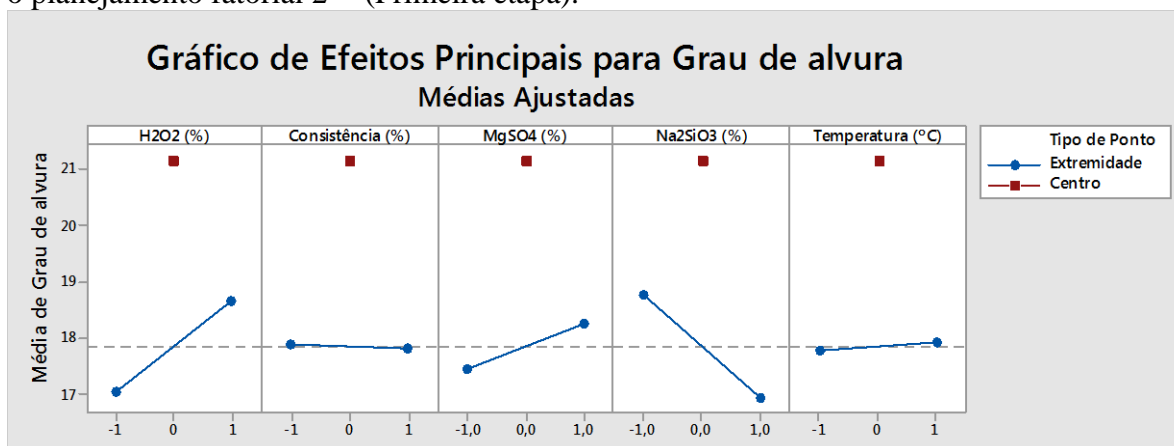
Ainda explorando os resultados oriundos do tratamento estatístico do planejamento exploratório para auxiliar as decisões subsequentes do trabalho e avaliando os efeitos principais individualizados para cada variável resposta (Figuras 21 a 23), de acordo com a inclinação das retas obtidas e sua direção é possível observar o quanto cada variável de controle é significativa para o modelo dentro dos níveis escolhidos.

**Figura 21** - Efeitos principais individualizados em função dos teores de número kappa para o planejamento fatorial  $2^{5-1}$  (Primeira etapa).



Fonte: Própria

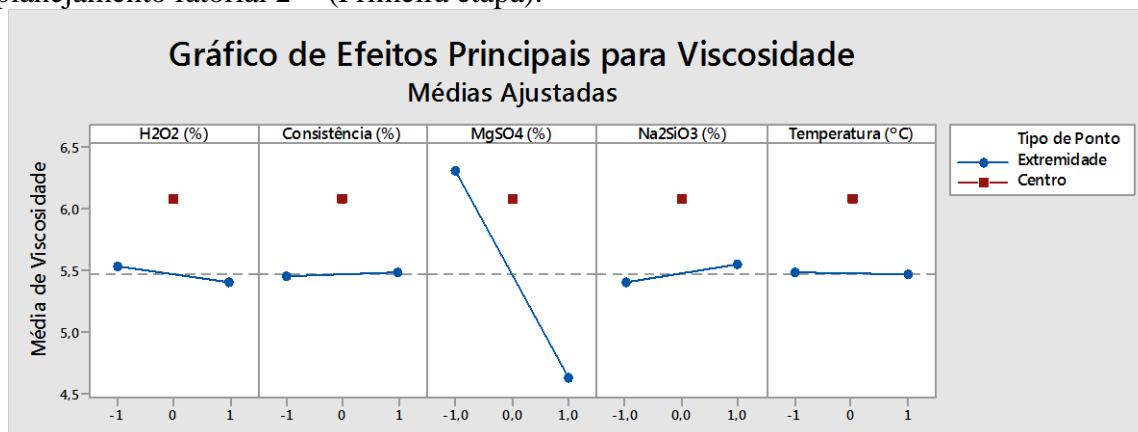
**Figura 22** - Efeitos principais individualizados em função dos teores de grau de alvura para o planejamento fatorial  $2^{5-1}$  (Primeira etapa).



Fonte: Própria



**Figura 23** - Efeitos principais individualizados em função dos teores de viscosidade para o planejamento fatorial  $2^{5-1}$  (Primeira etapa).



Fonte: Própria

Em análise para a variável resposta número kappa, a maior inclinação foi observada para o teor do aditivo  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Em relação aos níveis testados, nesse caso, observa-se a tendência em que os melhores resultados (menor kappa) são obtidos com baixos teores do aditivo. A variável resposta grau de alvura apresentou as maiores inclinações para os teores de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Em relação aos níveis testados, nesse caso, observa-se a tendência em que os melhores resultados (maior alvura) são obtidos com maiores teores de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e menores de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Quanto a viscosidade, as maiores inclinações foram observadas para o teor do aditivo  $\text{MgSO}_4$ . Observa-se, em relação aos níveis testados, a tendência em que os melhores resultados (maior viscosidade) são obtidos com menores teores de aditivo.

Para confirmar se o modelo linear gerado pelo planejamento fatorial pode apresentar curvatura significativa na região estudada optou-se em realizar a análise de variância para os resultados obtidos.

É possível fazer essa análise, pois os planejamentos fatoriais baseiam-se numa equação referente a um modelo polinomial de 1º grau, ou seja, sem termos quadráticos que gerariam uma equação de 2º grau (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Um teste de curvatura pode ser realizado para cada variável resposta, o qual consiste na comparação da média dos pontos do modelo fatorial com a média dos pontos centrais, o que avalia numericamente a qualidade do ajuste do modelo (GALDÁMEZ, 2002). Assim, utilizando o Minitab® 17 foram realizadas as análises estatísticas de variância (ANOVA) sobre os modelos obtidos para as variáveis resposta número kappa, grau de alvura e viscosidade (Tabelas 20 a 22).

**Tabela 20** - ANOVA para número kappa do planejamento fatorial  $2^{5-1}$  (Primeira etapa).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p
Regressão	57,1970	5	11,4394	0,502
Interações de 2ª ordem	89,8110	10	8,9811	0,607
Curvatura	7,5710	1	7,5710	0,460
Resíduo	18,426	2	9,2129	
Erro	18,426	2	9,2129	
Total	166,13	18		

**Tabela 21** - ANOVA para grau de alvura do planejamento fatorial  $2^{5-1}$  (Primeira etapa).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p
Regressão	66,061	5	13,2122	0,048
Interações de 2ª ordem	102,128	10	10,2128	0,062
Curvatura	27,860	1	27,8600	0,023
Resíduo	1,307	2	0,6533	
Erro	1,307	2	0,6533	
Total	184,002	18		

**Tabela 22** - ANOVA para viscosidade do planejamento fatorial  $2^{5-1}$  (Primeira etapa).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p
Regressão	2,57097	5	0,51419	0,048
Interações de 2ª ordem	3,79409	10	0,37941	0,065
Curvatura	0,94173	1	0,94173	0,026
Resíduo	0,05125	2	0,02562	
Erro	0,05125	2	0,02562	
Total	5,74214	18		

Por meio dos resultados obtidos pela ANOVA para a resposta número kappa (Tabela 20), o modelo estabelecido não foi significativo para os parâmetros lineares, para os de interação e não houve uma curvatura. Sendo assim, foram necessários ajustes dos níveis para a aplicação de um modelo quadrático para essa resposta.

As ANOVAs para grau de alvura (Tabela 21) e viscosidade (Tabela 22), por sua vez, mostraram que os modelos obtidos podem ser considerados significativos dos coeficientes lineares, mas não de interação. O teste de curvatura também foi significativo, o que implica que essa região pode ser modelada por modelo quadrático.

Com base nos resultados obtidos da ANOVA deste planejamento fatorial fracionado, concluiu-se que os níveis escolhidos para alguns fatores estão em uma região que possibilita ajuste dos dados por modelos quadráticos para máximas reduções de número

kappa e maximizações de grau de alvura e viscosidade. Porém, alguns fatores ainda foram ajustados com base no que foi interpretado nos gráficos de efeitos principais.

Em síntese, dos 19 experimentos realizados a partir do planejamento fatorial fracionado  $2^{5-1}$ , o que apresentou um número kappa entre médio e baixo (32,0) e grau de alvura entre médio e alto (27,2% ISO) foi o experimento 9. Sendo que suas condições foram de baixo teor de  $H_2O_2$ , baixa consistência, baixo  $MgSO_4$  e alto  $Na_2SiO_3$ . O menor número kappa (de 30,6) foi obtido nos experimentos 1 e 7, para a realização dos mesmos, houve em comum a alta temperatura de  $70^\circ C$ , baixo teor de  $Na_2SiO_3$  e baixo teor de  $H_2O_2$ . O experimento que apresentou maior grau de alvura (29,6% ISO) foi o 16, cujas condições experimentais foram com alto teor de  $H_2O_2$ , alto teor de  $Na_2SiO_3$  e alta temperatura. A viscosidade teve maiores resultados (5,4 cP.s) nos experimentos 3 e 19, os quais foram realizados em temperaturas mais baixas e menores teores de  $H_2O_2$ .

Estas afirmações mostraram a influência positiva da primeira etapa de branqueamento em relação à celulignina, pois utilizando  $H_2O_2$  e aditivos para a proteção da cadeia celulósica, foi possível aumentar o grau de alvura e diminuir o número kappa sem que houvesse danos graves à viscosidade.

#### o Planejamento do tipo Delineamento Composto Central Rotacional – Etapa peróxido

Com base nos resultados estatísticos do planejamento fatorial fracionado  $2^{5-1}$  e, visando maior precisão das condições experimentais, foi proposto o planejamento DCCR considerando como variáveis de controle apenas os teores de  $H_2O_2$  e  $Na_2SiO_3$ . A consistência, temperatura e  $MgSO_4$  foram mantidos constantes nos valores 5%,  $70^\circ C$  e 0,1%, respectivamente. Os novos níveis propostos e a matriz experimental são apresentados nas Tabelas 23 e 24. Os valores mais elevados de  $H_2O_2$  são justificados considerando a necessidade de alcançar maiores valores de alvura, já os teores de  $Na_2SiO_3$  visam explorar o efeito protetivo a cadeia celulósica de maneira mais acentuada, o que foi demonstrado em resultados anteriores.

**Tabela 23** - Variáveis de controle e respectivos níveis do DCCR (Primeira etapa).

Variável de controle	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
$H_2O_2$ (%)*	4,59	5,00	6,00	7,00	7,41
$Na_2SiO_3$ (%)*	0,359	0,400	0,500	0,600	0,641

\*Valores relativos à massa seca da polpa.

**Tabela 24** - Matriz experimental do DCCR (Primeira etapa).

Experimento	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (%)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	-1,41	0
6	+1,41	0
7	0	-1,41
8	0	+1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

Com a nova matriz experimental foram realizados os novos experimentos e as condições experimentais, bem como os resultados de número kappa, grau de alvura e viscosidade do DCCR estão apresentados na Tabela 25.

Este novo planejamento permitiu uma investigação mais precisa dos efeitos destas variáveis de controle para as variáveis resposta em estudo, abrangendo um maior número de pontos experimentais.

**Tabela 25** - Condições experimentais do DCCR e respectivos teores de número kappa, grau de alvura e viscosidade (Primeira etapa).

Exp.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (%)	Nº kappa	Alvura (%ISO)	Viscosidade (cP.s)
1	5,0	0,4	36,3	25,4	3,8
2	7,0	0,4	37,4	28,0	4,2
3	5,0	0,6	35,2	29,7	4,9
4	7,0	0,6	35,4	27,5	4,7
5	4,59	0,5	36,8	24,5	4,2
6	7,41	0,5	34,9	29,7	4,2
7	6,0	0,36	37,1	27,1	3,5
8	6,0	0,64	31,9	26,2	4,9
9	6,0	0,5	31,6	29,3	4,1
10	6,0	0,5	33,9	30,0	4,2
11	6,0	0,5	32,8	30,2	4,1

Analisando estes resultados é possível destacar que os experimentos realizados no ponto central mostraram quanto a redução do para número kappa (31,6) e aumento do grau de alvura (30,2% ISO), mantendo a viscosidade da celulose em torno de 4,2 cP.s.

Para um nível de confiança de 95% foram realizados testes t, os quais permitiram a obtenção dos coeficientes dos modelos matemáticos que descrevem as variações

características de número kappa, grau de alvura e viscosidade em função dos teores de  $H_2O_2$  e  $Na_2SiO_3$ . Nas Tabelas 26 a 28 são apresentados os valores de t e p de cada termo para as variáveis resposta.

**Tabela 26** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para número kappa do DCCR (Primeira etapa).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p-valor
Média	124,2	32,8	3,79	0,013
$H_2O_2$	-20,20	7,29	-2,77	0,039
$Na_2SiO_3$	-108,0	66,8	-1,62	0,167
$H_2O_2 * H_2O_2$	1,760	0,544	3,24	0,023
$Na_2SiO_3 * Na_2SiO_3$	108,1	54,4	1,99	0,104
$H_2O_2 * Na_2SiO_3$	-2,19	6,43	-0,34	0,747

**Tabela 27** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para grau de alvura do DCCR (Primeira etapa).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p-valor
Média	-90,4	37,6	-2,41	0,061
$H_2O_2$	21,00	8,35	2,52	0,053
$Na_2SiO_3$	213,9	76,6	2,79	0,038
$H_2O_2 * H_2O_2$	-1,173	0,623	-1,88	0,118
$Na_2SiO_3 * Na_2SiO_3$	-139,1	62,3	-2,23	0,076
$H_2O_2 * Na_2SiO_3$	-11,92	7,37	-1,62	0,167

**Tabela 28** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para viscosidade do DCCR (Primeira etapa).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p-valor
Média	3,10	3,27	0,95	0,386
$H_2O_2$	-0,346	0,726	-0,48	0,653
$Na_2SiO_3$	3,31	6,66	0,50	0,641
$H_2O_2 * H_2O_2$	0,0893	0,0542	1,65	0,160
$Na_2SiO_3 * Na_2SiO_3$	9,33	5,42	1,72	0,145
$H_2O_2 * Na_2SiO_3$	-1,369	0,641	-2,14	0,086

Das variáveis de controle estudadas considerando número kappa, o  $H_2O_2$  e o parâmetro  $H_2O_2 * H_2O_2$  apresentaram significância estatística. Quanto ao grau de alvura, dentre as variáveis de controle, o  $Na_2SiO_3$  foi a única variável com significância estatística. Para viscosidade, nenhuma variável apresentou significância ( $p < 0,05$ ) a um nível de confiança de 95%.

Em seguida, optou-se pela utilização da ANOVA para avaliação numérica da qualidade do ajuste do modelo. As Tabelas 29,30 e 31 mostram as análises estatísticas sobre

os modelos quadráticos obtidos para as variáveis resposta número kappa, grau de alvura e viscosidade e as interpretações serão feitas a seguir.

**Tabela 29** - ANOVA para número kappa do DCCR (Primeira etapa).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p
Regressão	12,9358	2	6,4679	0,095
Resíduos	8,2777	5	1,6555	
Falta de ajuste	5,5470	3	1,8490	0,451
Erro puro	2,7307	2	1,3653	*
Total	41,6459	10		

**Tabela 30** - ANOVA para grau de alvura do DCCR (Primeira etapa).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p
Regressão	21,0343	2	10,5171	0,068
Resíduos	10,8612	5	2,1722	
Falta de ajuste	10,4827	3	3,4942	0,052
Erro puro	0,3785	2	0,1893	*
Total	39,4374	10		

**Tabela 31** - ANOVA para viscosidade do DCCR (Primeira etapa).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	P
Regressão	0,01461	2	0,007307	0,664
Resíduos	0,08215	5	0,01643	
Falta de ajuste	0,07934	3	0,026447	0,051
Erro puro	0,00281	2	0,001405	*
Total	1,80307	10		

Através dos resultados obtidos das ANOVAs (Tabelas 29 a 31) é possível considerar que os modelos matemáticos quadráticos para número kappa, grau de alvura e viscosidade têm significância estatística, pois o termo falta de ajuste em todos os casos não foi significativo ( $p > 0,05$ ) a um grau de significância de 95%.

Assim, os modelos matemáticos propostos para as variáveis resposta número kappa, grau de alvura e viscosidade são válidos, e estão apresentados nas Equações 16 a 18, respectivamente.

$$\begin{aligned} \text{Número kappa} = & 124,2 - 20,20.H_2O_2 - 108,0.Na_2SiO_3 + 1,760.H_2O_2^2 + \quad (16) \\ & 108,1.Na_2SiO_3^2 - 2,19.H_2O_2 * Na_2SiO_3 \end{aligned}$$

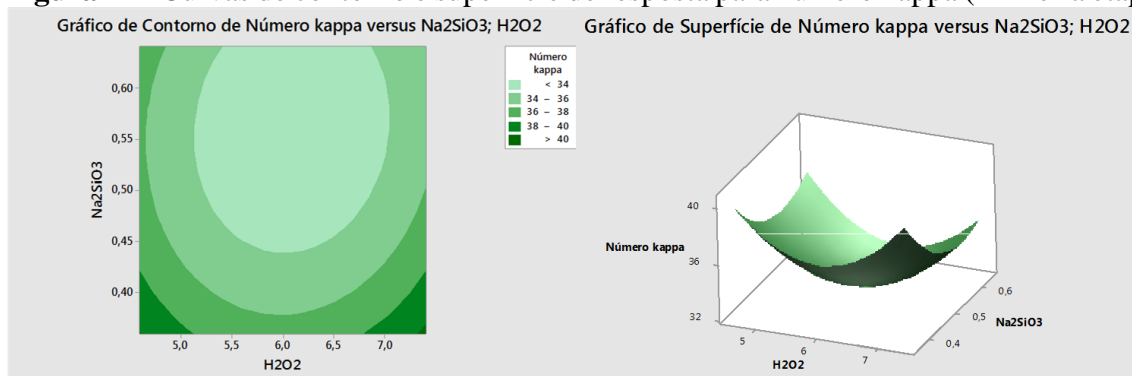
$$\begin{aligned} \text{Grau de alvura} &= -90,4 + 21,00.H_2O_2 + 213,9.Na_2SiO_3 - 1,173.H_2O_2^2 & (17) \\ (\%ISO) &- 139,1.Na_2SiO_3^2 - 11,92.H_2O_2 * Na_2SiO_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Viscosidade} &= 3,10 - 0,346.H_2O_2 + 3,31. Na_2SiO_3 + 0,0893.H_2O_2^2 & (18) \\ (\text{cP.s}) &+ 9,33.Na_2SiO_3^2 - 1,369.H_2O_2 * Na_2SiO_3 \end{aligned}$$

A partir destes modelos matemáticos foram gerados os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a interação entre as variáveis de controle estudadas, mostrados nas Figuras 24 a 26.

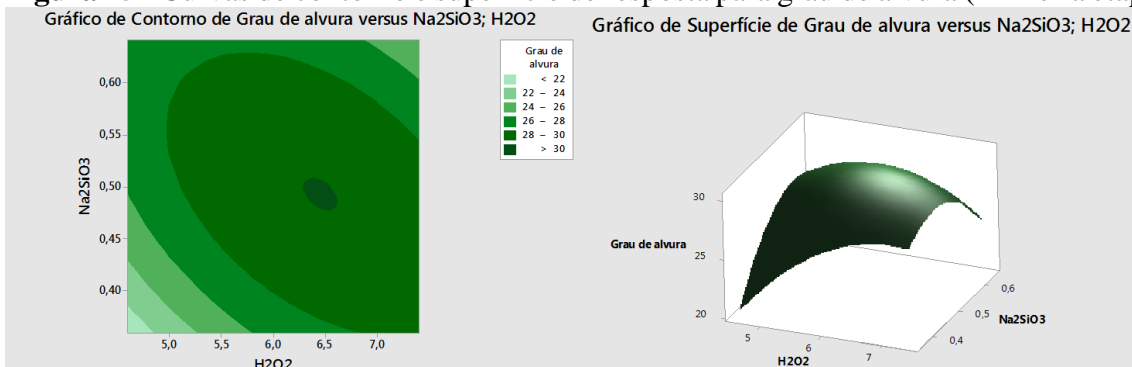
Considerando as curvas de contorno e superfícies de resposta apresentados, foi possível observar que os menores resultados de número kappa e grau de alvura são obtidos utilizando as concentrações de  $H_2O_2$  e  $Na_2SiO_3$  no nível central. As superfícies são bem definidas e mostram a boa qualidade do modelo matemático. Analisando as curvas da variável resposta viscosidade, observa-se que há uma tendência de maior viscosidade em teores de  $H_2O_2$  mais baixos e teores de  $Na_2SiO_3$  mais altos. Contudo, essa variável resposta tem menor importância que as demais quando o objetivo é obter uma celulose mais pura com elevado grau de alvura para a síntese de um derivado químico.

**Figura 24** - Curvas de contorno e superfície de resposta para número kappa (Primeira etapa).

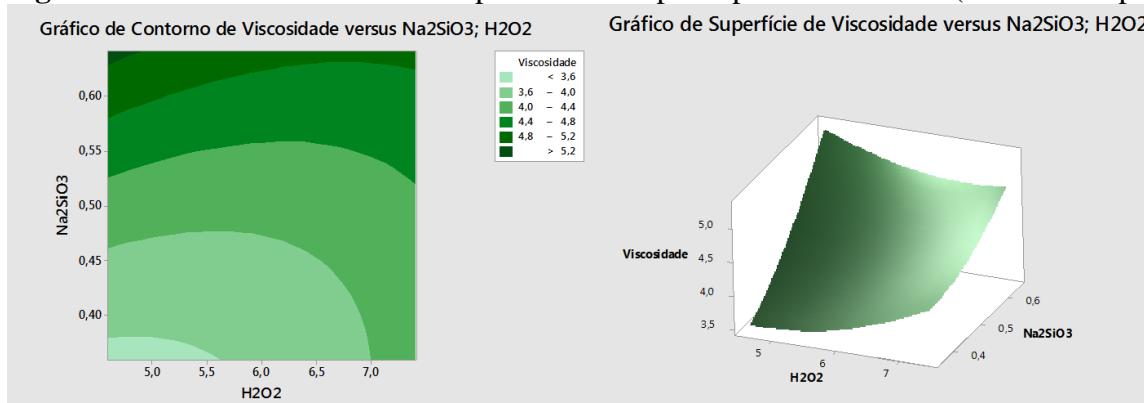


Fonte: Própria

**Figura 25** - Curvas de contorno e superfície de resposta para grau de alvura (Primeira etapa).

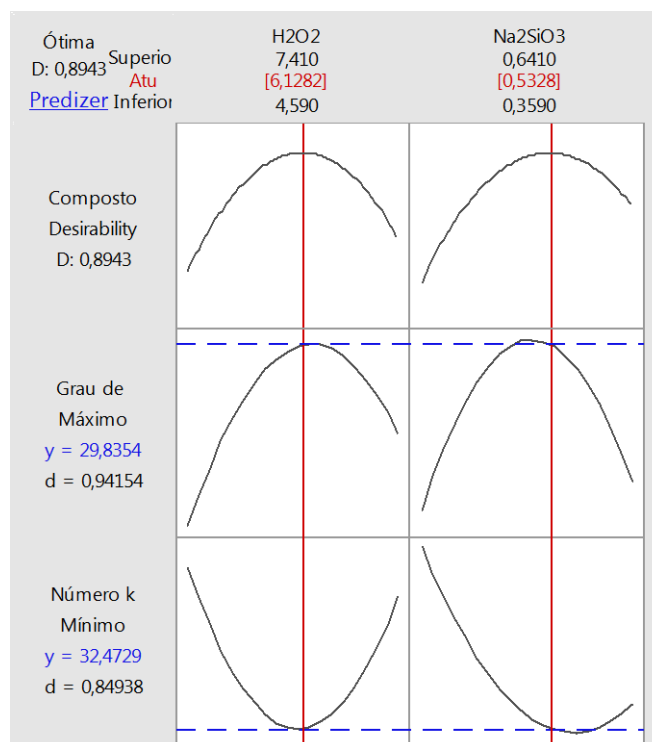


Fonte: Própria

**Figura 26** - Curvas de contorno e superfície de resposta para viscosidade (Primeira etapa).

Fonte: Própria

Considerando estes fatos, com o auxílio da função *Desirability* e a partir dos modelos obtidos foi determinada a condição ótima de branqueamento, apresentada na Figura 27. Os valores ótimos encontrados para as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> foram de 6,1% e 0,53%, respectivamente. Em seguida foi realizada a validação experimental e os resultados são mostrados na Tabela 32. Nestas condições foi obtida uma redução de 20,9% no número kappa e aumento de 40,6% no grau de alvura em relação a celulose deslignificada, acarretando uma perda de viscosidade de 5,9%.

**Figura 27** - Ponto de otimização do branqueamento por meio da função *Desirability* (Primeira etapa).

Fonte: Própria



**Tabela 32** – Comparação entre as características da celulose deslignificada e branqueada por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na condição otimizada.

	<b>Número kappa</b>	<b>Grau de alvura (%ISO)</b>	<b>Viscosidade (cP.s)</b>
Celulose deslignificada	41,5	21,4	4,7
Condição otimizada (Primeira etapa)	32,9	30,1	4,4

- **Segunda etapa: Extração alcalina – NaOH**

- **Planejamento de experimentos fatorial completo 2<sup>3</sup> – Extração alcalina**

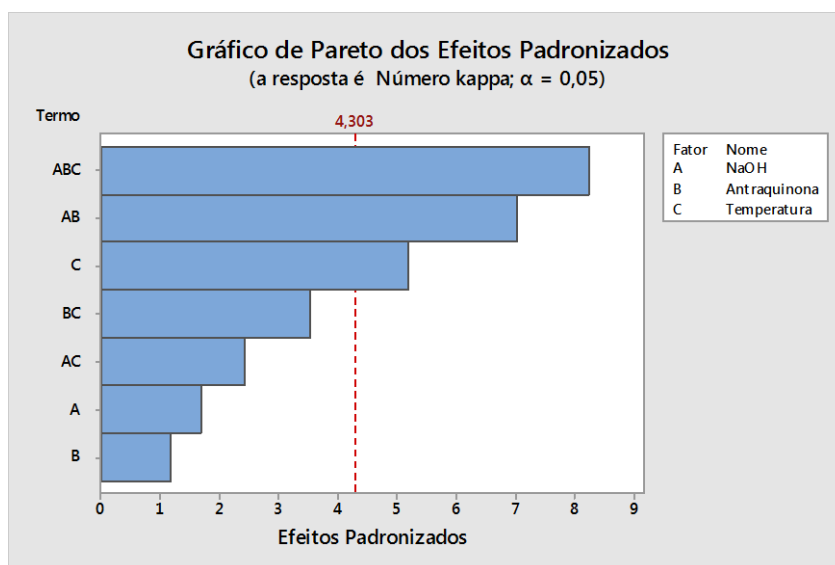
A celulose deslignificada e branqueada na condição otimizada da primeira etapa de peróxido foi submetida à extração com NaOH. Para isso, a otimização desta etapa seguiu um planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup> com triplicata no ponto central totalizando 11 experimentos (Tabelas 4 e 5). Ao final de cada experimento, as celuloses foram analisadas quanto ao número kappa, grau de alvura e viscosidade e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 33. Os resultados obtidos foram tratados estatisticamente empregando-se o teste de significância dos efeitos principais para todas as variáveis de resposta, gerando os diagramas de pareto apresentados nas Figuras 28 a 30. Em seguida foram estimados os valores de p-valor que representa o nível de significância dos fatores em estudo (Tabelas 34 a 36).

**Tabela 33.** Matriz experimental do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> e respectivos teores de número kappa, grau de alvura e viscosidade.

<b>Exp.</b>	<b>NaOH (%)</b>	<b>C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (%)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Nº kappa</b>	<b>Alvura (%ISO)</b>	<b>Viscosidade (cP.s)</b>
1	1	0	50	33,6	34,5	6,5
2	5	0	50	33,3	35,2	6,9
3	1	0,5	50	31,0	36,9	8,2
4	5	0,5	50	30,3	36,2	6,6
5	1	0	70	31,7	36,6	7,7
6	5	0	70	30,4	36,8	6,1
7	1	0,5	70	28,5	35,7	6,2
8	5	0,5	70	31,2	37,5	6,5
9	3	0,25	60	30,1	35,1	7,6
10	3	0,25	60	30,5	34,8	7,4
11	3	0,25	60	30,2	34,6	7,5

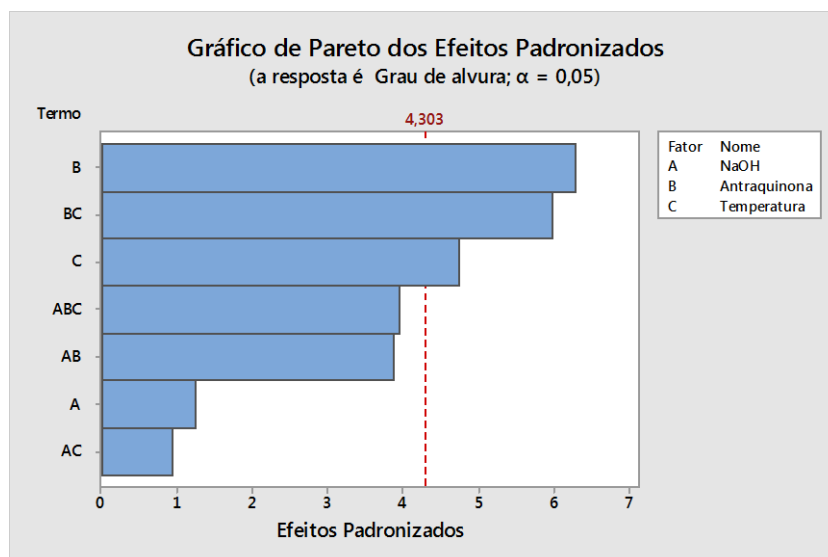
Analisando o diagrama de pareto apresentado na Figura 28 observa-se que a variável resposta número kappa foi influenciada significativamente com 95% de confiança pela temperatura e teores de NaOH e  $C_{14}H_8O_2$ , seja individualmente ou por interações destas variáveis de controle. Esses fatores apresentaram valor em módulo de t superior ao t crítico (4,303). Os valores apresentados na Tabela 34 confirmam essa afirmação pois o p-valor calculado foi menor que 0,05 para as variáveis temperatura ( $p=0,035$ ), interação entre NaOH e  $C_{14}H_8O_2$  ( $p=0,020$ ) e interação entre NaOH,  $C_{14}H_8O_2$  e Temperatura ( $p=0,014$ ).

**Figura 28** - Diagrama de pareto para número kappa através do planejamento  $2^3$  (Segunda etapa).



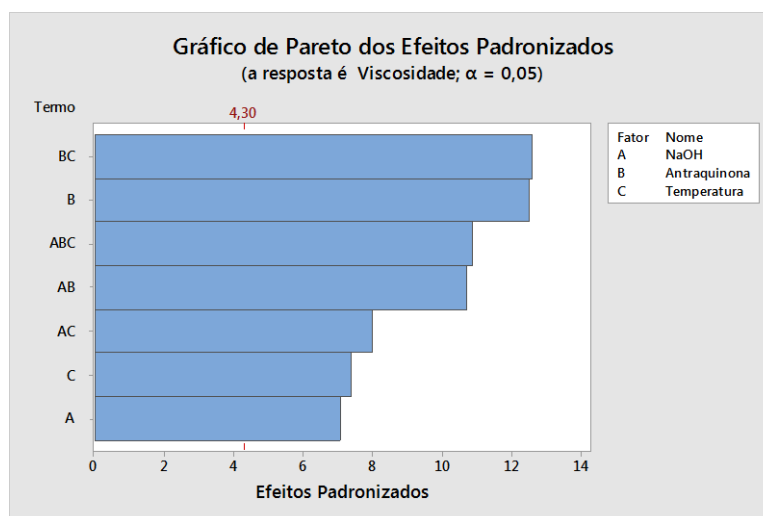
Fonte: Própria.

**Figura 29** - Diagrama de pareto para grau de alvura através do planejamento  $2^3$  (Segunda etapa).



Fonte: Própria.

**Figura 30** - Diagrama de pareto para viscosidade através do planejamento  $2^3$  (Segunda etapa).



Fonte: Própria

**Tabela 34** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para número kappa do planejamento fatorial  $2^3$  (Segunda etapa).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	T	p-valor
Média	37,98	1,01	37,72	0,001
NaOH	0,472	0,279	1,69	0,233
C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	3,32	2,85	1,17	0,364
Temperatura	-0,0861	0,0166	-5,20	0,035
NaOH*C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-5,567	0,790	-7,05	0,020
NaOH*Temperatura	-0,01114	0,00459	-2,43	0,136
C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> *Temperatura	-0,1652	0,0468	-3,53	0,072
NaOH*C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> *Temperatura	0,1073	0,0130	8,26	0,014

Para a variável resposta grau de alvura, foram significativos estatisticamente a 95% de confiança os fatores temperatura e C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Neste sentido, as indicações de p-valor para essas variáveis de controle (Tabela 35) foram menores que 0,05 a um grau de confiança de 95%.

**Tabela 35** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para grau de alvura do planejamento fatorial  $2^3$  (Segunda etapa).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	T	p-valor
Média	28,77	1,41	20,36	0,002
NaOH	0,492	0,392	1,25	0,336
C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	25,18	4,00	6,30	0,024
Temperatura	0,1102	0,0232	4,74	0,042
NaOH* C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-4,30	1,11	-3,88	0,060
NaOH*Temperatura	-0,00604	0,00644	-0,94	0,447
C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> *Temperatura	-0,3937	0,0657	-5,99	0,027
NaOH* C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> *Temperatura	0,0721	0,0182	3,96	0,058

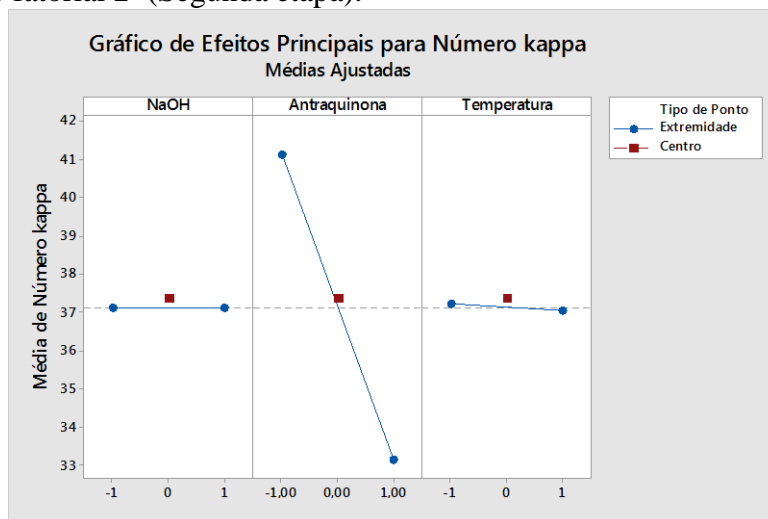
Para a variável resposta viscosidade o diagrama de pareto mostrou que todas as variáveis de controle foram significativas, visto que os valores em módulo de t foram maiores que o crítico (4,303). No mesmo sentido, as indicações de p-valor para variáveis de controle (Tabela 36) foram menores que o nível de significância de 0,05 (nível de confiança de 95%).

**Tabela 36** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para viscosidade do planejamento fatorial  $2^3$  (Segunda etapa).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p-valor
Média	2,058	0,721	2,86	0,104
NaOH	1,412	0,200	7,07	0,019
C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	25,49	2,04	12,50	0,006
Temperatura	0,0873	0,0118	7,37	0,018
NaOH* C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-6,070	0,565	-10,74	0,009
NaOH*Temperatura	-0,02624	0,00329	-7,99	0,015
C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> *Temperatura	-0,4221	0,0335	-12,60	0,006
NaOH* C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> *Temperatura	0,10099	0,00929	10,87	0,008

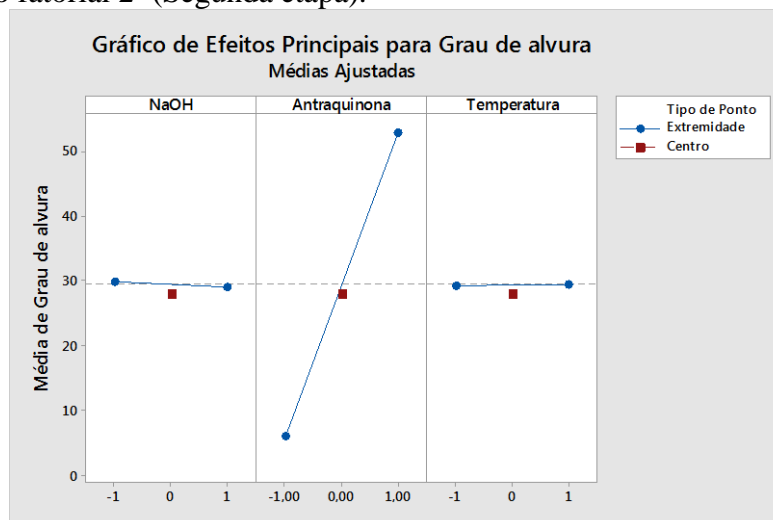
Ainda explorando os resultados oriundos do tratamento estatístico deste planejamento em estudo foram determinados os efeitos principais individualizados para auxiliar as interpretações de tendências para cada variável resposta (Figuras 31 a 33). De acordo com a inclinação das retas obtidas e sua direção é possível observar o quanto cada variável de controle é expressiva para o modelo dentro dos limites escolhidos.

**Figura 31** - Efeitos principais individualizados em função dos teores de número kappa para o planejamento fatorial  $2^3$  (Segunda etapa).



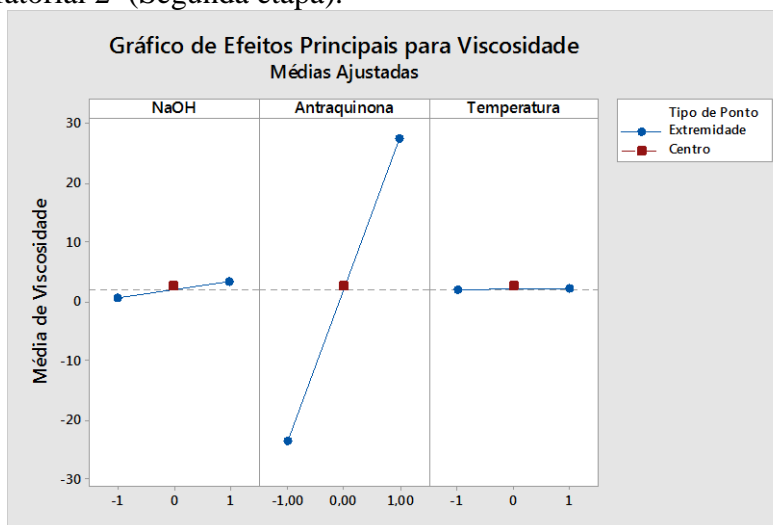
Fonte: Própria.

**Figura 32** - Efeitos principais individualizados em função dos teores de grau de alvura para o planejamento fatorial  $2^3$  (Segunda etapa).



Fonte: Própria.

**Figura 33** - Efeitos principais individualizados em função dos teores de viscosidade para o planejamento fatorial  $2^3$  (Segunda etapa).



Fonte: Própria.

Em análise para as variáveis resposta número kappa, grau de alvura e viscosidade, a maior inclinação foi observada para o teor do aditivo antraquinona. Para os níveis testados, observa-se a tendência em que os melhores resultados de número kappa, grau de alvura e viscosidade são obtidos com altos teores do aditivo. A inclinação acentuada também permite concluir que teores mais elevados que os utilizados neste planejamento podem favorecer esta etapa do branqueamento.

A fim de se confirmar se o modelo linear gerado pelo planejamento fatorial completo pode apresentar curvatura significativa na região estudada realizou-se a análise de variância para os resultados obtidos, os quais são apresentados nas Tabelas 37, 38 e 39.

**Tabela 37** - ANOVA para número kappa do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> (Segunda etapa).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	P
Regressão	5,914	3	1,97134	0,017
Interações de 2ª ordem	2,5738	3	0,85792	0,038
Interações de 3ª ordem	2,3006	1	2,3006	0,014
Curvatura	2,0961	1	2,09611	0,016
Resíduo	0,0675	2	0,03373	
Erro	0,0675	2	0,03373	
Total	21,1071	10		

**Tabela 38** - ANOVA para grau de alvura do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> (Segunda etapa).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p
Regressão	4,1736	3	1,3912	0,046
Interações de 2ª ordem	3,0749	3	1,02498	0,061
Interações de 3ª ordem	1,0392	1	1,0392	0,058
Curvatura	3,895	1	3,89497	0,017
Resíduo	0,1328	2	0,06641	
Erro	0,1328	2	0,06641	
Total	10,8443	10		

**Tabela 39** - ANOVA para viscosidade do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> (Segunda etapa).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p
Regressão	2,79625	3	0,93208	0,018
Interações de 2ª ordem	2,75313	3	0,91771	0,019
Interações de 3ª ordem	2,03962	1	2,03962	0,008
Curvatura	0,99814	1	0,99814	0,017
Resíduo	0,03455	2	0,01728	
Erro	0,03455	2	0,01728	
Total	5,02204	10		

Os valores gerados pela ANOVA para as respostas número kappa e viscosidade, permitem concluir que todos os parâmetros foram significativos ( $p < 0,05$ ), sendo possível aplicar um modelo quadrático para otimização destas variáveis.

Para o grau de alvura, a ANOVA mostrou que as interações de 2ª e 3ª ordem não foram significativas, porém, o modelo estabelecido apresentou significância, bem como a

curvatura, podendo ser aplicado um modelo matemático quadrático para o ajuste desta resposta.

Assim, pode se afirmar que os níveis escolhidos estão em uma região que possibilita ajuste dos dados por modelos quadráticos para reduções do número kappa e aumento do grau de alvura e viscosidade. Isso justifica a aplicação de um planejamento do tipo DCCR, utilizando níveis próximos aos deste planejamento fatorial completo  $2^3$ .

Por fim, dos 11 experimentos realizados neste planejamento, o que apresentou menor número kappa foi o experimento 7 e maior grau de alvura, o experimento 8. Ambos foram realizados a alta temperatura ( $70^{\circ}\text{C}$ ) e com a máxima presença do aditivo  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ . A maior viscosidade também foi encontrada com o alto teor do aditivo, no experimento 3.

#### o. Planejamento do tipo Delineamento Composto Central Rotacional – Extração alcalina

Com base nos resultados obtidos anteriormente foi proposto o planejamento DCCR considerando como variáveis de controle apenas os teores de NaOH e antraquinona. Quanto a consistência e temperatura, os mesmos foram mantidos constantes nos valores de 5% e  $70^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Os novos níveis propostos foram entre 2,5 e 7,4% de NaOH considerando a necessidade de alcançar menores valores de número kappa, e entre 0,45 e 0,94% de  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$  explorando o efeito protetivo a cadeia celulósica demonstrado nos resultados anteriores (Tabela 40). Na Tabela 41 é apresentada a matriz experimental do DCCR e na Tabela 42 tem-se os resultados de número kappa, grau de alvura e viscosidade para este conjunto de experimentos.

**Tabela 40** - Variáveis de controle e respectivos níveis do DCCR (Segunda etapa).

Variável de controle	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
NaOH (%)*	2,59	3,00	5,00	7,00	7,41
$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ (%)*	0,459	0,500	0,700	0,900	0,941

\*Valores relativos à massa seca da polpa.

**Tabela 41** - Matriz do DCCR (Segunda etapa).

Experimento	NaOH (%)	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (%)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	-1,41	0
6	+1,41	0
7	0	-1,41
8	0	+1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

**Tabela 42** - Matriz experimental de DCCR e resultados de número kappa, grau de alvura e viscosidade.

Exp.	NaOH (%)	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (%)	Número kappa	Alvura (% ISO)	Viscosidade (cP.s)
1	3,0	0,5	30,4	36,7	6,8
2	7,0	0,5	30,7	36,3	6,8
3	3,0	0,9	33,1	36,2	6,5
4	7,0	0,9	31,1	35,2	6,0
5	2,59	0,7	29,8	36,5	6,9
6	7,41	0,7	29,6	36,1	6,7
7	5,0	0,46	30,4	37,1	6,9
8	5,0	0,94	28,4	36,9	7,1
9	5,0	0,7	30,3	36,6	6,7
10	5,0	0,7	29,9	36,7	6,8
11	5,0	0,7	29,4	37,0	6,6

Com os resultados obtidos nesse novo planejamento é possível observar que o experimento 8 apresentou menor número kappa e maior viscosidade e o experimento 7 apresentou maior grau de alvura. Para ambos a extração alcalina foi realizada com 5% de NaOH. Os experimentos do ponto central indicam, de maneira geral, um bom efeito às amostras, com isso, pode-se esperar que a região de otimização se encontre próximo ao ponto central.

Com a aplicação da análise estatística (teste t), foram obtidos os coeficientes dos modelos matemáticos a um nível de confiança de 95%, os quais descrevem os resultados de número kappa, grau de alvura e viscosidade. Nas Tabelas 43, 44 e 45 são apresentados os valores de t e p-valor de cada termo para as variáveis resposta estudadas.



**Tabela 43** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para número kappa do DCCR (Segunda etapa).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p
Média	34,6	11,2	3,08	0,027
NaOH	-0,81	2,12	-0,38	0,716
C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-8,1	25,8	-0,31	0,766
NaOH * NaOH	0,172	0,173	0,99	0,366
C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> * C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	11,6	17,3	0,67	0,533
NaOH * C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-1,50	1,70	-0,88	0,417

**Tabela 44** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para grau de alvura do DCCR (Segunda etapa).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p
Média	33,21	2,92	11,36	0,000
NaOH	1,461	0,551	2,65	0,045
C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	2,14	6,72	0,32	0,763
NaOH * NaOH	-0,1319	0,0451	-2,93	0,033
C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> * C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-1,14	4,51	-0,25	0,810
NaOH * C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-0,375	0,443	-0,85	0,436

**Tabela 45** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para viscosidade do DCCR (Segunda etapa).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p
Média	6,14	2,50	2,46	0,058
NaOH	0,477	0,472	1,01	0,359
C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-0,65	5,75	-0,11	0,914
NaOH * NaOH	-0,0306	0,0386	-0,79	0,464
C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> * C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,19	3,86	0,31	0,770
NaOH * C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-0,324	0,379	-0,86	0,431

Para as variáveis resposta número kappa e viscosidade, os fatores não apresentaram significância estatística a um nível de confiança de 95%. Já para a variável grau de alvura, o teor de NaOH apresentou um p-valor de p foi menor que 0,05 mostrando que o mesmo foi significativo.

Logo após, realizou-se a ANOVA para avaliar a qualidade de ajuste do modelo para o planejamento DCCR quanto às variáveis número kappa, grau de alvura e viscosidade e os resultados são apresentadas nas Tabelas 46 a 48.

Através dos valores obtidos pela ANOVA para as referidas variáveis resposta, é possível considerar todos os modelos válidos, pois nos três a falta de ajuste não foi significativa ( $p > 0,05$ ) indicando que os modelos apresentam significância estatística de 95%.

**Tabela 46** - ANOVA para número kappa do DCCR (Segunda etapa).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	P
Regressão	0,3666	2	0,1833	0,907
Resíduos	9,2349	5	1,847	
Falta de ajuste	8,8647	3	2,9549	0,060
Erro puro	0,3702	2	0,1851	*
Total	13,8269	10		

**Tabela 47** - ANOVA para grau de alvura do DCCR (Segunda etapa).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	P
Regressão	0,8971	2	0,44855	0,109
Resíduos	0,62725	5	0,12545	
Falta de ajuste	0,55984	3	0,18661	0,157
Erro puro	0,06741	2	0,0337	*
Total	2,68505	10		

**Tabela 48** - ANOVA para viscosidade do DCCR (Segunda etapa).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	P
Regressão	0,106913	2	0,053456	0,593
Resíduos	0,459169	5	0,091834	
Falta de ajuste	0,441077	3	0,147026	0,059
Erro puro	0,018092	2	0,009046	*
Total	0,784915	10		

Assim, os modelos matemáticos propostos para as variáveis resposta número kappa, grau de alvura e viscosidade estão apresentados nas Equações 19 a 21, respectivamente:

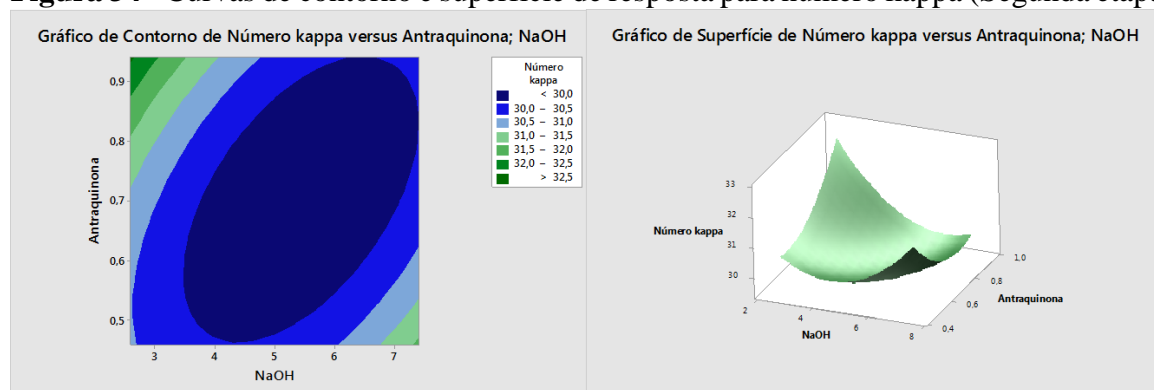
$$\begin{aligned} \text{Número kappa} &= 34,6 - 0,81.\text{NaOH} - 8,1.\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 + 0,172.\text{NaOH}^2 & (19) \\ &+ 11,6.\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2^2 - 1,50.\text{NaOH}*\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Grau de alvura} &= 33,21 + 1,461.\text{NaOH} + 2,14.\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 - 0,1319.\text{NaOH}^2 & (20) \\ (\% \text{ISO}) &- 1,14.\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2^2 - 0,375 \text{NaOH}*\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Viscosidade} &= 6,14 + 0,477.\text{NaOH} - 0,65.\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 - 0,0306.\text{NaOH}^2 & (21) \\ (\text{cP.s}) &+ 1,19.\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2^2 - 0,324.\text{NaOH}*\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 \end{aligned}$$

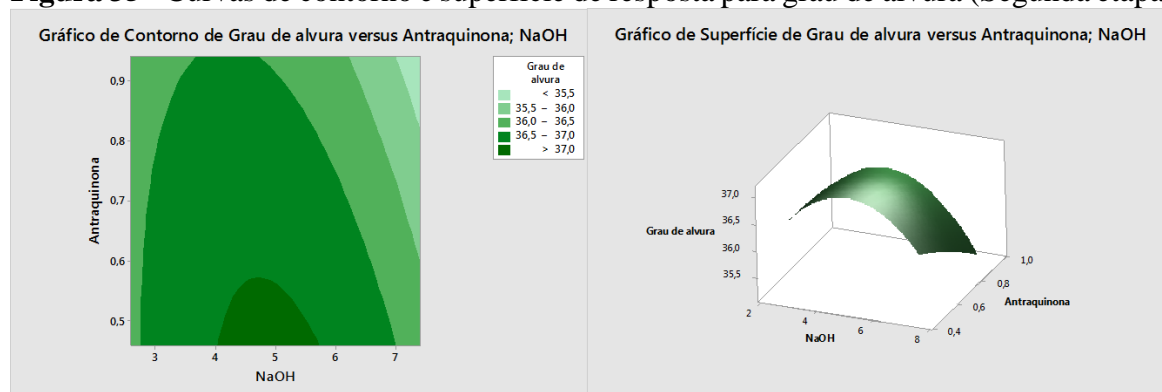
A partir destes modelos matemáticos foram gerados os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a interação entre as variáveis de controle estudadas (Figuras 34 a 36).

**Figura 34** - Curvas de contorno e superfície de resposta para número kappa (Segunda etapa).



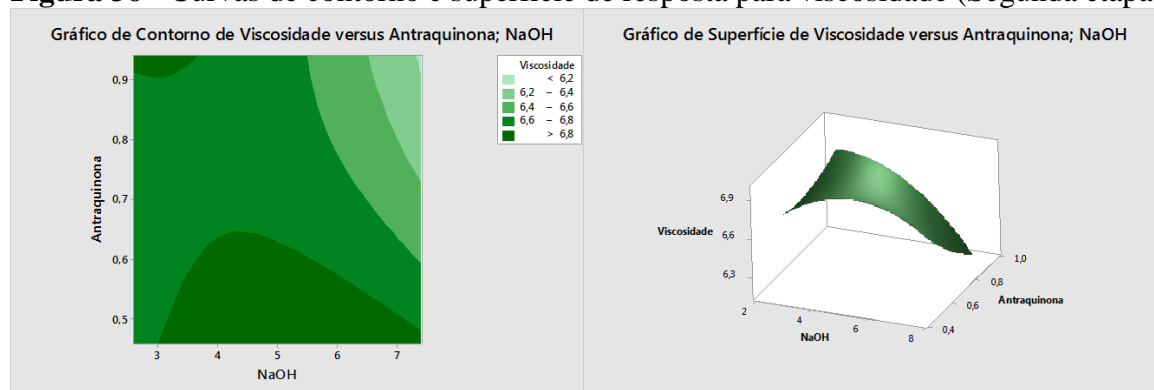
Fonte: Própria.

**Figura 35** - Curvas de contorno e superfície de resposta para grau de alvura (Segunda etapa).



Fonte: Própria.

**Figura 36** - Curvas de contorno e superfície de resposta para viscosidade (Segunda etapa).



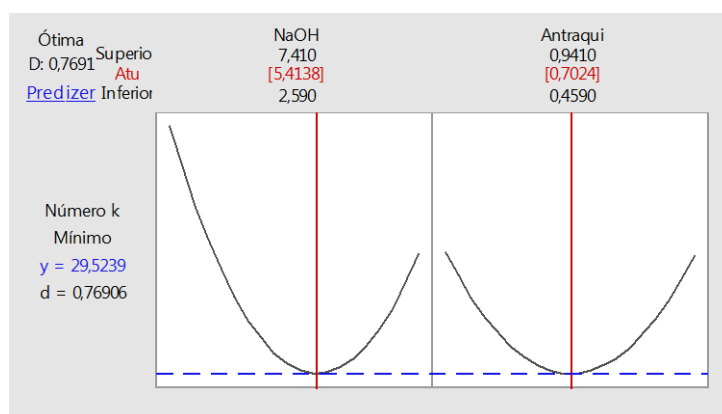
Fonte: Própria.

Considerando os gráficos de contorno e os gráficos de superfície de resposta apresentados, foi possível observar que houve uma região de ótimo bem definida para o número kappa, já para o grau de alvura e viscosidade as superfícies mostram que os níveis

escolhidos foram adequados, porém menos precisos quanto à região de ótimo. Considerando esses resultados e com o auxílio da função *Desirability*, a partir dos modelos obtidos foi determinada a condição ótima de branqueamento (Figura 37).

Observa-se por meio dos resultados obtidos que teores próximos ao ponto central proporcionaram maior grau de alvura e menor número kappa à celulose. Sendo assim, os valores ótimos encontrados para NaOH e  $C_{14}H_8O_2$ , após análise por *Desirability* (Figura 37), corroboraram com esta afirmação, e foram de 5,4% e 0,7%, respectivamente. Em seguida foi realizada a validação experimental nesta condição de ótimo, obtendo redução de 11,9% no número kappa e aumento de 13,8% no grau de alvura em relação à celulose branqueada na primeira etapa com  $H_2O_2$ , possibilitando um aumento de viscosidade de 55,9% (Tabela 49).

**Figura 37** - Ponto de otimização do branqueamento por meio da função *Desirability* (Segunda etapa).



Fonte: Própria.

**Tabela 49** - Comparação entre as características das celuloses branqueadas pelas etapas  $H_2O_2$  e extração alcalina.

	Número kappa	Grau de alvura (% ISO)	Viscosidade (cP.s)
Condição otimizada (Primeira etapa)	32,9	30,1	4,4
Condição otimizada (Segunda etapa)	29,0	34,2	6,9

- **Terceira etapa: Hipocloração – NaClO**

A celulose tratada na condição otimizada da segunda etapa de branqueamento foi submetida a etapa de hipocloração com um planejamento exploratório fatorial completo  $2^2$ ,

cujos níveis variaram de 2 a 6% para o NaClO e de 0,1 a 0,5% para o aditivo ácido sulfâmico (Tabela 6). A consistência e a temperatura empregadas foram de 5% e 50°C, respectivamente. Optou-se por manter a temperatura constante num nível baixo devido à solubilidade do cloro em água que a 50°C é de 3,9 g/cm<sup>3</sup> e a 70°C é de 2,4 g/cm<sup>3</sup>. Com o aumento de temperatura há uma diminuição da solubilidade, nesse caso, aumentando-se 20°C tem-se uma perda de 40% da solubilidade (THE CHLORINE MANUAL, 2000).

Após a realização dos experimentos propostos, as amostras foram caracterizadas quanto ao número kappa, grau de alvura e viscosidade e os resultados apresentados na Tabela 50. Os testes de significância foram mantidos a 95% de confiança e geraram os gráficos de pareto apresentados nas Figuras 38 a 40. Na sequência os valores de p foram estimados para verificar a significância de cada fator estudado (Tabelas 51 a 53).

Os resultados obtidos foram tratados estatisticamente, empregando-se o teste de significância dos efeitos principais para todas as variáveis de resposta, gerando os diagramas de pareto apresentados nas Figuras 38 a 40.

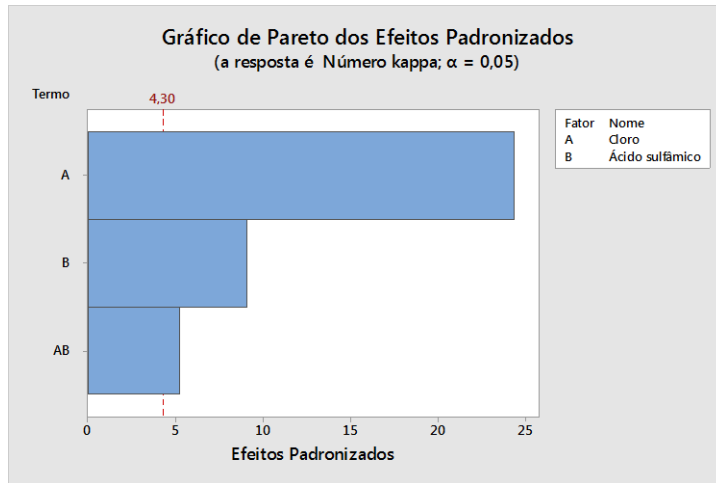
**Tabela 50** - Matriz experimental do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> e respectivos teores de número kappa, grau de alvura e viscosidade.

<b>Experimento</b>	<b>Cloro ativo (%)</b>	<b>H<sub>3</sub>NSO<sub>3</sub> (%)</b>	<b>Nº kappa</b>	<b>Alvura (%ISO)</b>	<b>Viscosidade (cP.s)</b>
1	2	0,1	21,6	37,5	6,1
2	6	0,1	16,3	49,6	6,3
3	2	0,5	19,7	42,6	6,1
4	6	0,5	15,7	49,1	6,8
5	4	0,3	17,7	45,3	6,7
6	4	0,3	17,9	45,2	6,7
7	4	0,3	17,9	45,2	6,7

Analisando os diagramas das variáveis resposta número kappa, grau de alvura e viscosidade, observa-se que ambas foram influenciadas significativamente com 95% de confiança pelos fatores teor de cloro ativo, teor de aditivo antraquinona e pela interação dos mesmos, sendo que todos os fatores apresentaram valor em módulo de t calculado superiores ao t crítico (4,20). As tabelas 51 a 53 apresentam os valores dos coeficientes para cada variável e suas interações, bem como o valor do t calculado e do p-valor para as respostas número kappa, grau de alvura e viscosidade, respectivamente.

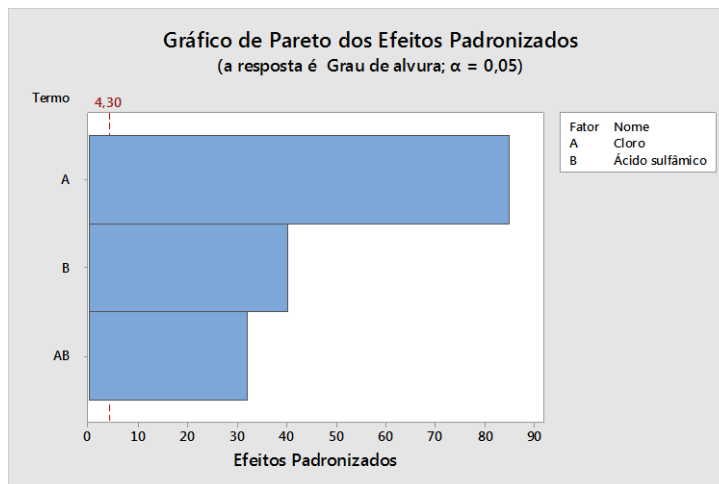
Para todas as variáveis resposta, os resultados das Tabelas 51 a 53 mostram que as variáveis de controle teores de hipoclorito e ácido sulfâmico foram significativos, apresentando p-valor <0,05 seja individualmente ou em interações.

**Figura 38** - Diagrama de pareto para número kappa através do planejamento 2<sup>2</sup> (Terceira etapa).



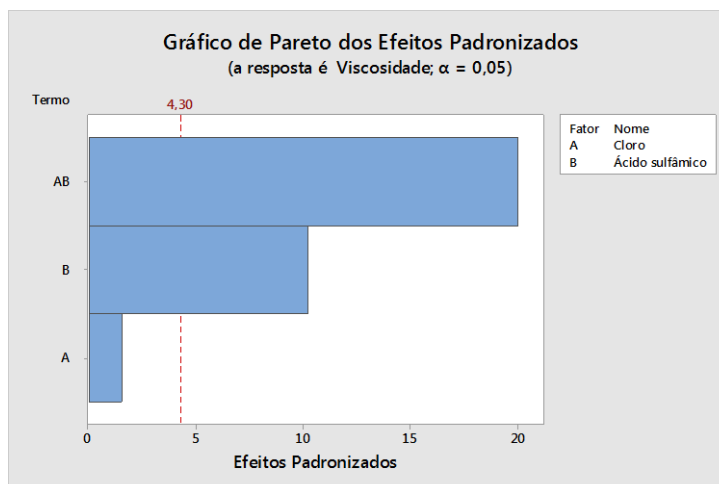
Fonte: Própria.

**Figura 39** - Diagrama de pareto para grau de alvura através do planejamento 2<sup>2</sup> Terceira etapa).



Fonte: Própria.

**Figura 40** - Diagrama de pareto para viscosidade através do planejamento 2<sup>2</sup> (Terceira etapa).



Fonte: Própria.

**Tabela 51** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para número kappa do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> (Terceira etapa).

<b>Termo</b>	<b>Coefficientes</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t</b>	<b>p</b>
Média	24,834	0,255	97,20	0,000
Cloro ativo	-13,890	0,0571	-24,31	0,002
H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub>	-6,448	0,709	-9,10	0,012
Cloro ativo * H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub>	0,822	0,158	5,19	0,035

**Tabela 52** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para grau de alvura do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> (Terceira etapa).

<b>Termo</b>	<b>Coefficientes</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t</b>	<b>p</b>
Média	29,4710	0,178	165,79	0,000
Cloro ativo	3,3771	0,0397	84,96	0,000
H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub>	19,7920	0,493	40,14	0,001
Cloro ativo * H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub>	-3,5210	0,11	-31,94	0,001

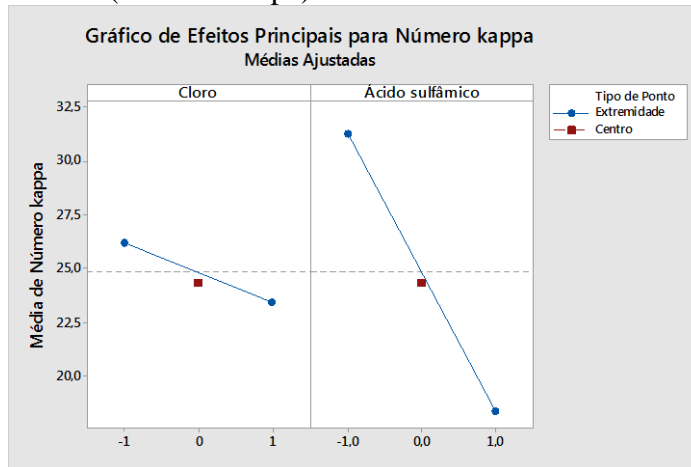
**Tabela 53** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para viscosidade do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> (Terceira etapa).

<b>Termo</b>	<b>Coefficientes</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t</b>	<b>p</b>
Média	6,1044	0,0271	225,31	0,000
Cloro ativo	0,00925	0,00606	1,53	0,266
H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub>	-0,7663	0,0751	-10,2	0,009
Cloro ativo * H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub>	0,3361	0,0168	20	0,002

Ainda explorando os resultados oriundos do tratamento estatístico do planejamento exploratório e avaliando os efeitos principais individualizados para auxiliar as decisões futuras do trabalho, para cada variável resposta (Figuras 41 a 43) é possível observar o quanto cada variável de controle é significativa para o modelo dentro dos limites escolhidos, de acordo com a inclinação das retas obtidas e sua direção.

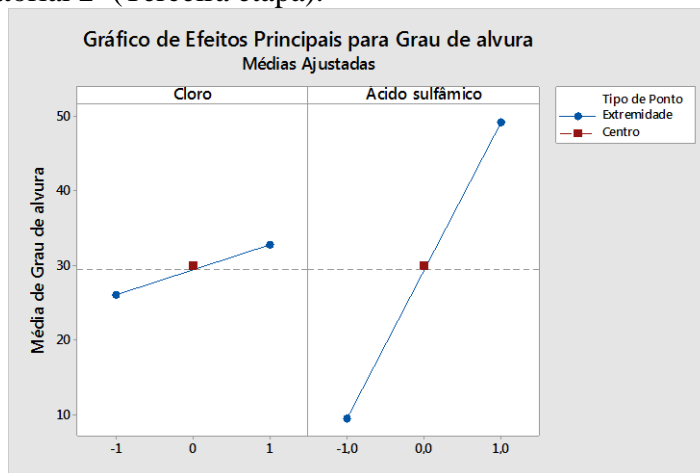
Em análise para as variáveis resposta número kappa e grau de alvura, a maior inclinação foi observada para o teor do aditivo ácido sulfâmico. Em relação aos níveis testados, observa-se a tendência em que os melhores resultados (menor kappa e maior alvura) são obtidos com altos teores do aditivo. Para a viscosidade, no entanto, observa-se a tendência em que os melhores resultados (menos perda de viscosidade) são obtidos com baixos teores deste aditivo.

**Figura 41** - Efeitos principais individualizados em função dos teores de número kappa para o planejamento fatorial 2<sup>2</sup> (Terceira etapa).



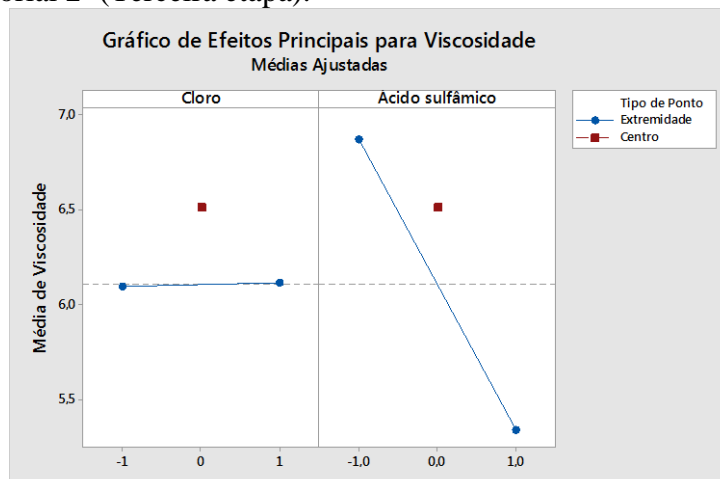
Fonte: Própria.

**Figura 42** - Efeitos principais individualizados em função dos teores de grau de alvura para o planejamento fatorial 2<sup>2</sup> (Terceira etapa).



Fonte: Própria.

**Figura 43** - Efeitos principais individualizados em função dos teores de viscosidade para o planejamento fatorial 2<sup>2</sup> (Terceira etapa).



Fonte: Própria.



Para confirmar se o modelo linear gerado pelo planejamento fatorial completo apresenta curvatura significativa na região estudada realizou-se a análise de variância para os resultados obtidos, apresentada nas Tabelas 54 a 56.

Os resultados obtidos pela ANOVA para todas as variáveis resposta foram significativos estatisticamente com um nível de confiança de 95%, uma vez que todos os p-valores foram menores que 0,05. Sendo assim, essa etapa pôde ser validada.

**Tabela 54 - ANOVA para número kappa do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> (Terceira etapa).**

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p
Regressão	12,4115	2	6,20573	0,003
Interações de 2 <sup>a</sup> ordem	0,432	1	0,43203	0,035
Curvatura	0,4365	1	0,43646	0,035
Resíduo	0,0321	2	0,01607	
Erro	0,0321	2	0,01607	
Total	23,3861	6		

**Tabela 55 - ANOVA para grau de alvura do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> (Terceira etapa).**

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p
Regressão	65,4371	2	32,7185	0,000
Interações de 2 <sup>a</sup> ordem	7,9336	1	7,9336	0,001
Curvatura	0,503	1	0,503	0,015
Resíduo	0,0156	2	0,0078	
Erro	0,0156	2	0,0078	
Total	99,846	6		

**Tabela 56 - ANOVA para viscosidade do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> (Terceira etapa).**

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p
Regressão	0,052447	2	0,026224	0,007
Interações de 2 <sup>a</sup> ordem	0,072295	1	0,072295	0,002
Curvatura	0,285054	1	0,285054	0,001
Resíduo	0,000361	2	0,000181	
Erro	0,000361	2	0,000181	
Total	0,605067	6		

Contudo, o branqueamento nessa etapa do estudo não atingiu os valores mínimos esperados para número kappa e grau de alvura, sendo assim, foi estabelecida como condição ótima o teor máximo de cloro ativo de 6%, o teor máximo de H<sub>3</sub>NSO<sub>3</sub> de 0,5%, consistência de 5% e temperatura de 50°C. A partir desta escolha um novo experimento foi realizado e os

resultados obtidos são apresentados na Tabela 57. Houve uma redução no número kappa de 45,6% em relação à segunda etapa com NaOH e um aumento de 43,4% do grau de alvura.

**Tabela 57** - Comparação entre as características das celuloses branqueadas pelas etapas de extração alcalina e hipocloração.

	<b>Número kappa</b>	<b>Grau de alvura (% ISO)</b>	<b>Viscosidade (cP.s)</b>
Condição otimizada (Segunda etapa)	29,0	34,2	6,9
Condição otimizada (Terceira etapa)	15,7	49,1	6,8

- **Quarta etapa: Extração alcalina – NaOH**

Para que a celulose atingisse os níveis mínimos esperados de número kappa e alvura e para que o hipoclorito tivesse uma melhor ação na celulose branqueada até a terceira etapa de branqueamento, realizou-se uma nova extração alcalina com o objetivo de depuração (solubilização dos compostos oxidados) da celulose recém tratada com hipoclorito e, com isso, serem obtidos melhores resultados nas etapas subsequentes. As condições experimentais empregadas foram otimizadas na segunda etapa (5,4% de NaOH e 0,7% de antraquinona). O material resultante desta etapa teve como resultado um número kappa constante e um aumento de 0,4% do grau de alvura em relação à terceira etapa com NaClO (Tabela 58).

**Tabela 58** - Comparação entre as características das celuloses branqueadas pelas etapas de hipocloração e extração alcalina.

	<b>Número kappa</b>	<b>Grau de alvura (% ISO)</b>	<b>Viscosidade (cP.s)</b>
Condição otimizada (Terceira etapa)	15,7	49,1	6,8
Condição otimizada (Quarta etapa)	15,7	49,2	6,4

- **Quinta etapa: Hipocloração – NaClO**

A celulose oriunda da segunda extração alcalina (quarta etapa) foi submetida a outra etapa de branqueamento com NaClO. Nesta fase, foi realizado um DCCR cujos níveis e condições experimentais são apresentados nas Tabela 8 e 9 e os resultados obtidos a partir desse DCCR se encontram na Tabela 59. Estes novos níveis avaliados foram escolhidos

considerando um aumento de aproximadamente 50% em relação aos níveis máximos estudados previamente (Terceira etapa).

**Tabela 59** - Matriz experimental de DCCR e resultados de número kappa, grau de alvura e viscosidade.

Exp.	Cloro ativo (%)	H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub> (%)	Nº kappa	Alvura (% ISO)	Viscosidade (cP.s)
1	5,0	0,3	10,6	61,1	6,0
2	9,0	0,3	9,1	67,8	4,9
3	5,0	0,7	12,8	63,8	6,5
4	9,0	0,7	8,6	68,3	5,2
5	4,59	0,5	13,3	61,4	6,1
6	9,41	0,5	9,3	70,7	4,5
7	7,0	0,26	9,4	64,5	5,0
8	7,0	0,74	10,9	65,6	5,0
9	7,0	0,5	9,9	65,4	5,1
10	7,0	0,5	9,9	65,8	5,2
11	7,0	0,5	9,8	65,5	5,1

Analisando estes resultados foi possível observar que, em geral, foi obtido um ganho considerável no grau de alvura juntamente com uma redução expressiva no número kappa, apesar da perda de viscosidade apresentada.

Para o grau de alvura o maior valor obtido foi de 70,7% para o experimento 6 (maior teor de cloro ativo e concentração mediana de ácido sulfâmico). Já o melhor valor de número kappa foi obtido no experimento 4 (valores acima da média para ambas as variáveis).

Os coeficientes dos modelos matemáticos que descrevem as características de número kappa, grau de alvura e viscosidade para um nível de confiança de 95% foram obtidos e os valores de t e p para cada termo das variáveis resposta estão apresentados nas Tabelas 60 a 62.

**Tabela 60** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para número kappa do DCCR (Quinta etapa).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p-valor
Média	15,44	3,43	4,50	0,006
Cloro ativo	-2,243	0,790	-2,84	0,036
H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub>	17,69	6,48	2,73	0,041
Cloro ativo * NaClO	0,1662	0,0530	3,14	0,026
H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub> * H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub>	-3,36	5,30	-0,63	0,554
Cloro ativo * H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub>	-1,690	0,520	-3,25	0,023

**Tabela 61** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para grau de alvura do DCCR (Quinta etapa).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p-valor
Média	47,51	5,56	8,55	0,000
Cloro ativo	1,55	1,28	1,21	0,280
H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub>	24,6	10,5	2,34	0,066
Cloro ativo * NaClO	0,0540	0,0858	0,63	0,557
H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub> * H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub>	-11,82	8,58	-1,38	0,227
Cloro ativo * H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub>	-1,354	0,842	-1,61	0,169

**Tabela 62** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para viscosidade do DCCR (Quinta etapa).

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t	p-valor
Média	11,40	2,33	4,90	0,004
Cloro ativo	-1,395	0,535	-2,60	0,048
H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub>	-2,11	4,39	-0,48	0,651
Cloro ativo * NaClO	0,0800	0,0359	2,23	0,076
H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub> * H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub>	3,11	3,59	0,86	0,427
Cloro ativo * H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub>	-0,064	0,353	-0,18	0,864

Das variáveis de controle estudadas considerando número kappa todas foram significativas, com exceção da interação do aditivo H<sub>3</sub>NSO<sub>3</sub> com ele mesmo. Para a resposta grau de alvura, nenhum fator apresentou significância estatística a 95% de confiança. Quanto a viscosidade, o fator NaClO foi o único fator significativo.

Também para este DCCR foi realizada a análise de variância os resultados obtidos para avaliação da qualidade do modelo. As Tabelas 63 a 65 mostram as análises estatísticas sobre os modelos quadráticos propostos para as variáveis resposta número kappa, grau de alvura e viscosidade.

**Tabela 63** - ANOVA para número kappa do DCCR (Quinta etapa).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p
Regressão	3,5858	2	1,79289	0,017
Resíduos	0,8656	5	0,17312	
Falta de ajuste	0,8582	3	0,28606	0,013
Erro puro	0,0074	2	0,00372	*
Total	22,2419	10		

**Tabela 64** - ANOVA para grau de alvura do DCCR (Quinta etapa).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p
Regressão	2,6805	2	1,3403	0,142
Resíduos	2,2701	5	0,454	
Falta de ajuste	2,1872	3	0,7291	0,054
Erro puro	0,083	2	0,0415	*
Total	80,7321	10		

**Tabela 65** - ANOVA para viscosidade do DCCR (Quinta etapa).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p
Regressão	0,54221	2	0,271105	0,116
Resíduos	0,39776	5	0,079552	
Falta de ajuste	0,39175	3	0,130582	0,023
Erro puro	0,00602	2	0,003008	*
Total	3,50873	10		

A ANOVA realizada para a variável resposta número kappa mostrou que a regressão de dados não foi significativa e que não é possível considerar o modelo quadrático válido, pois a falta de ajuste mostrou-se significativa a 95% de confiança. Para a resposta grau de alvura, a ANOVA mostrou que a regressão não foi significativa e a falta de ajuste, apesar de ter sido significativa estatisticamente a 95% de confiança, teve um valor próximo ao limite ( $p=0,054$ ). Por outro lado, através da ANOVA para a resposta viscosidade foi possível considerar o modelo válido, porque a falta de ajuste para essa variável não foi significativa ( $p<0,05$ ).

Mesmo com as faltas de ajuste, por se tratar de uma de finalização do uso de cloro ativo e, por ter alcançado bons resultados de redução de número kappa e aumentos de alvura, com base nos dados obtidos, foram estabelecidos modelos matemáticos para as variáveis resposta número kappa, grau de alvura e viscosidade, apresentados nas Equações 22 a 24, respectivamente:

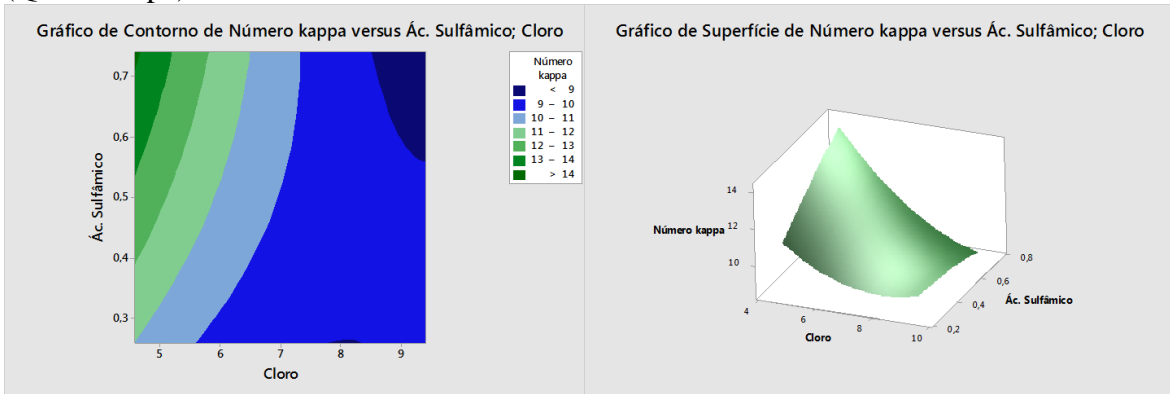
$$\begin{aligned} \text{Número kappa} &= 15,44 - 2,243 \cdot \text{NaClO} + 17,69 \cdot \text{H}_3\text{NSO}_3 + 0,1662 \cdot \text{NaClO}^2 & (22) \\ &- 3,36 \cdot \text{H}_3\text{NSO}_3^2 - 1,690 \cdot \text{NaClO} \cdot \text{H}_3\text{NSO}_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Grau de alvura} &= 47,51 + 1,55 \cdot \text{NaClO} + 24,6 \cdot \text{H}_3\text{NSO}_3 + 0,0540 \cdot \text{NaClO}^2 & (23) \\ (\% \text{ ISO}) &- 11,82 \cdot \text{H}_3\text{NSO}_3^2 - 1,354 \cdot \text{NaClO} \cdot \text{H}_3\text{NSO}_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Viscosidade} &= 11,40 - 1,395 \cdot \text{NaClO} - 2,11 \cdot \text{H}_3\text{NSO}_3 + 0,0800 \cdot \text{NaClO}^2 & (24) \\ (\text{cP.s}) &+ 3,11 \cdot \text{H}_3\text{NSO}_3^2 - 0,064 \cdot \text{NaClO} \cdot \text{H}_3\text{NSO}_3 \end{aligned}$$

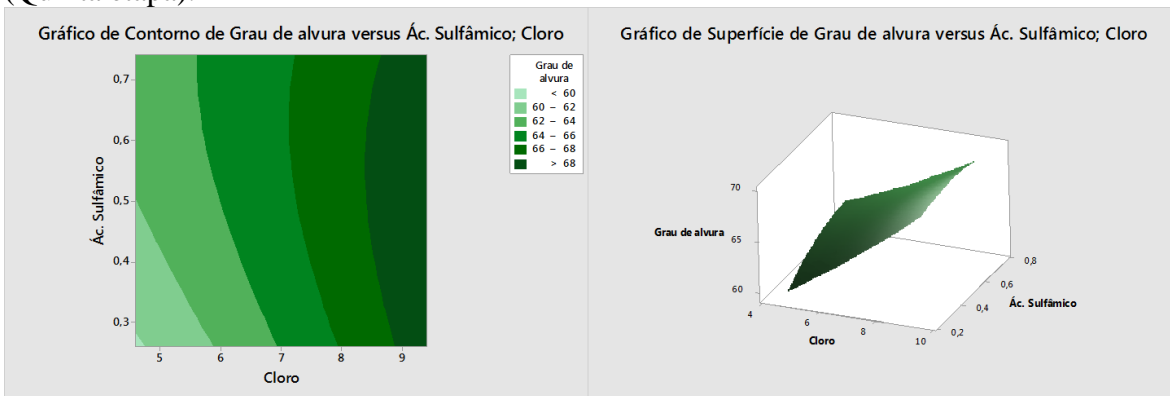
A partir destes modelos matemáticos foram gerados os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a interação entre as variáveis de controle estudadas, mostrados nas Figuras 44 a 46.

**Figura 44** - Gráfico de contorno e gráfico de superfície de resposta para número kappa (Quinta etapa).



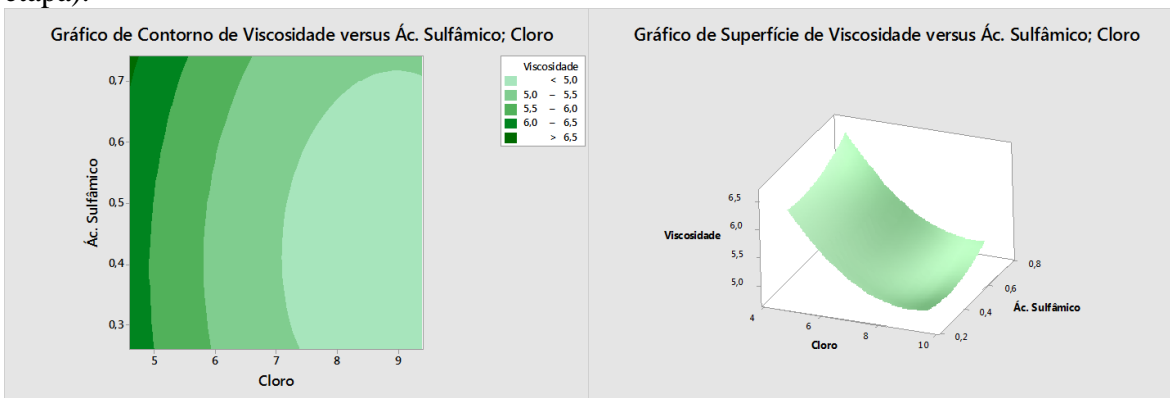
Fonte: Própria.

**Figura 45** - Gráfico de contorno e gráfico de superfície de resposta para grau de alvura (Quinta etapa).



Fonte: Própria.

**Figura 46** - Gráfico de contorno e gráfico de superfície de resposta para viscosidade (Quinta etapa).

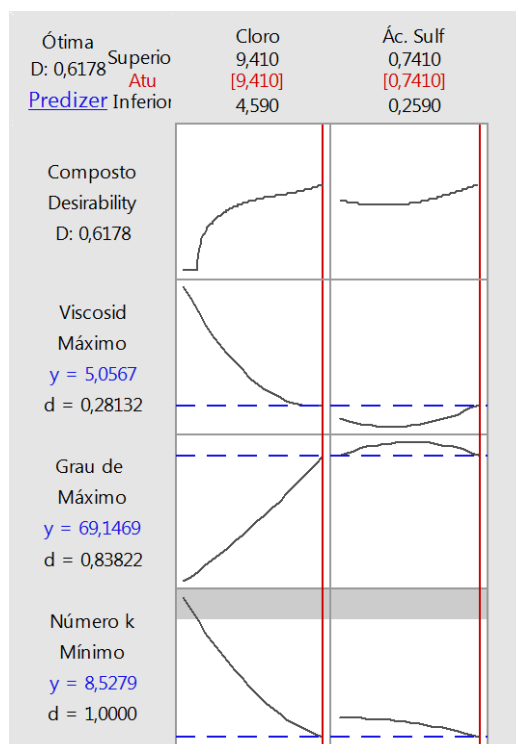


Fonte: Própria.

Os gráficos de contorno e os de superfície de resposta apresentados apesar de não mostrar claramente uma região de ótimo, mostram que há uma tendência em melhores resultados de número kappa e grau de alvura com maiores teores de NaClO e H<sub>3</sub>NSO<sub>3</sub>. Em contrapartida, maiores teores de cloro ativo causariam danos acentuados à viscosidade do material, ou seja, gerariam rupturas da estrutura celulósica, o que futuramente poderia acarretar num éter celulósico de qualidade reduzida.

Foi possível observar, não obstante às faltas de ajuste encontradas nas ANOVAs, que os níveis escolhidos foram satisfatórios, em consequência da avaliação dos resultados das respostas número kappa, grau de alvura e viscosidade. Assim, com o auxílio da função *Desirability* e a partir dos modelos obtidos foi determinada a condição ótima de branqueamento com os resultados apresentados na Figura 47. Os valores ótimos encontrados para as concentrações de cloro ativo e ácido sulfâmico foram de 9,41% e 0,74%, respectivamente. Em seguida foi realizada a validação experimental nas condições propostas, tendo como resultado uma redução de 40,1% no número kappa e um aumento de 47,7% no grau de alvura em relação a celulose branqueada a partir da quarta etapa. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 66.

**Figura 47** - Ponto de otimização do branqueamento por meio da função Desirability (Quinta etapa).



Fonte: Própria.

**Tabela 66** - Comparação entre as características das celuloses branqueadas pelas etapas de extração alcalina e hipocloração.

	<b>Número kappa</b>	<b>Grau de alvura (% ISO)</b>	<b>Viscosidade (cP.s)</b>
Condição otimizada (Quarta etapa)	15,7	49,2	6,4
Condição otimizada (Quinta etapa)	9,4	72,5	4,3

- **Sexta etapa: Peróxido de Hidrogênio – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Para finalizar os estudos de branqueamento foi aplicada a sexta e última etapa usando novamente o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante. As condições empregadas foram as mesmas otimizadas na primeira etapa. Ou seja, 7,41% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,641% de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 0,10% de MgSO<sub>4</sub>, consistência de 5% e temperatura de 70°C. Nestas condições foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 67, os quais representam uma redução de 13,2% no número kappa e 20,9% no grau de alvura em relação à celulose branqueada na condição otimizada na quinta etapa.

Quanto a viscosidade observou-se uma ação positiva do uso de peróxido propiciando um ligeiro aumento nesta grandeza. Isto pode ser explicado considerando uma ação oxidante efetiva e seletiva em regiões amorfas da celulose com reduzido tamanho de cadeia, promovendo a solubilização e conseqüente remoção nas lavagens finais.

Finalizando, na Figura 48 está sintetizada a evolução dos valores das variáveis resposta após cada etapa do branqueamento ECF estudados. Analisando os resultados, observa-se que o número kappa foi diminuindo significativamente ao longo de cada etapa, como era desejado. Porém nas etapas de extração alcalina (E) essa redução foi baixa ou nula, respectivamente. Isso se dá devido ao NaOH não ser um agente oxidante de branqueamento, ele extrai a lignina e produtos de oxidação remanescente no material, auxiliando as etapas posteriores. Ao final dos experimentos, foi possível obter um material com pouca lignina residual e grau de alvura elevado (número kappa igual a 8,11 e grau de alvura de 77% ISO). Esta observação pode ser corroborada através da inspeção visual em amostras de celulose oriundas de cada etapa de branqueamento estudada (Figura 49).

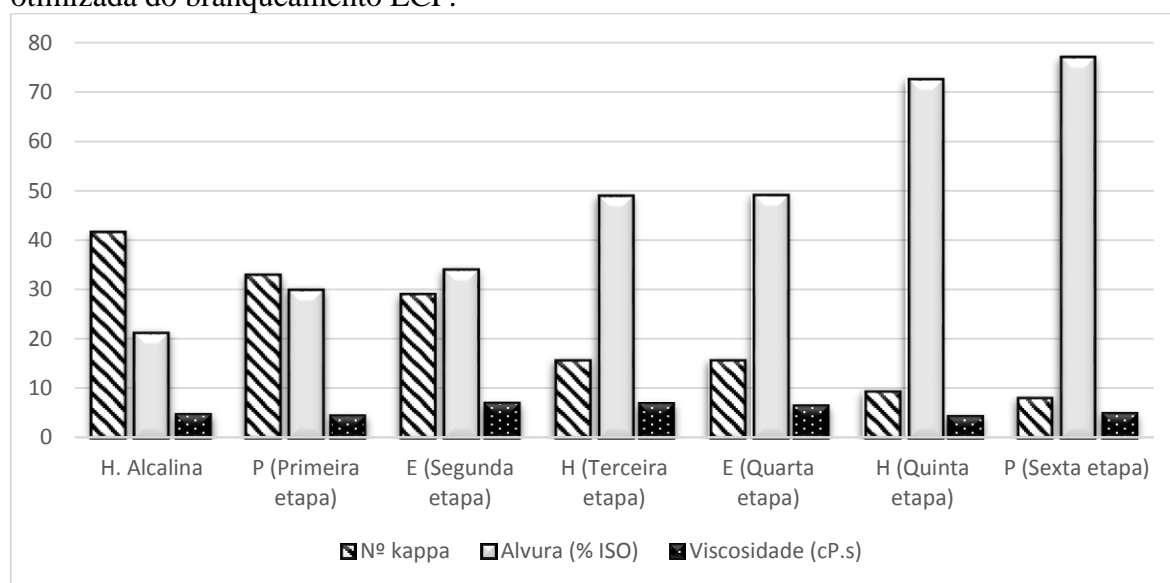
Vale ressaltar que, segundo Alvira *et al.* (2009), a viscosidade do material está relacionada com o grau de polimerização da celulose presente no mesmo, sendo a mesma afetada em cada etapa, porém o uso dos aditivos auxiliou na preservação de parte das cadeias celulósicas, mantendo as fibras e garantindo maior qualidade do polímero final.



**Tabela 67** - Comparação entre as características das celuloses branqueadas pelas etapas de hipocloração e peróxido.

Etapa	Nº kappa	Alvura (% ISO)	Viscosidade (cP.s)
H (Quinta etapa)	9,4	72,5	4,3
P (Sexta etapa)	8,1	77,0	4,9

**Figura 48** - Resultados de número kappa, grau de alvura e viscosidade para cada etapa otimizada do branqueamento ECF.



Fonte: Própria.

**Figura 49** - Análise visual da celulose a cada etapa de branqueamento ECF.



Fonte: Própria.

### 5.5.2 Sequência TCF (Peróxido/ Extração Alcalina/ Enzima/ Extração Alcalina/ e Peróxido)

Conforme citado anteriormente, a proposta de branqueamento TCF quando comparada à sequência de branqueamento ECF, teria como diferencial a substituição do uso de hipoclorito por enzima. Assim, a primeira e segunda etapas do branqueamento TCF foram as mesmas da sequência ECF, portanto, os estudos desta sequência iniciam a partir de uma celulose tratada nas condições otimizadas da primeira e segunda etapa ECF.

- **Terceira etapa: Enzima (Lacase) e Quarta etapa: Extração alcalina – NaOH**

Para esta etapa foram utilizadas como variáveis de controle a atividade enzimática e o tempo de tratamento. O tempo de reação é um fator importante, uma vez que a enzima pode reagir de diferentes maneiras, em diferentes circunstâncias. A atividade enzimática foi calculada em triplicata e a média dos valores encontrados correspondeu a uma atividade de  $608,7 \pm 4,2$  UI/mL. Nessa etapa de branqueamento foram testadas as atividades enzimáticas de 20 a 60 UI/g de celulose e os tempos de reação de 1 a 3 horas (Tabela 10).

Vale ressaltar que o tratamento enzimático isoladamente proporciona poucas mudanças no material branqueado, para se obter resultados mais consistentes, é necessário realizar uma extração alcalina em seguida ao tratamento com enzimas. Avaliando apenas o tratamento enzimático foi possível reduzir em 1,72% o número kappa (28,5), aumentar em 17,8% o grau de alvura (40,3% ISO) e diminuir 10,9% da viscosidade (6,15 cP.s) em relação à celulose otimizada na segunda etapa.

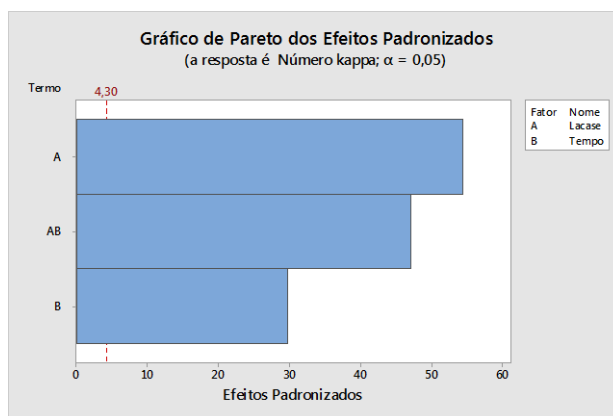
A celulose provinda da otimização da segunda etapa de branqueamento foi submetida aos experimentos propostos na matriz experimental mostrada na Tabela 11. Amostras de cada experimento foram analisadas quanto aos teores de número kappa, grau de alvura e viscosidade e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 68. Nessa etapa do planejamento empregou-se o teste de significância dos efeitos principais a um nível de significância de 95% para todas as variáveis de resposta, gerando os diagramas de pareto apresentados nas Figuras 50 a 52.

**Tabela 68.** Matriz experimental do planejamento fatorial  $2^2$  e respectivos teores de número kappa, grau de alvura e viscosidade.

Experimento	Lacase (UI/g)	Tempo (h)	Nº kappa	Alvura	Viscosidade
1	20	1	24,6	41,1	5,8
2	60	1	28,8	39,1	6,1
3	20	3	25,7	39,9	5,9
4	60	3	24,6	38,3	6,3
5	40	2	24,9	40,7	5,7
6	40	2	25,0	40,7	5,7
7	40	2	24,9	40,6	5,7

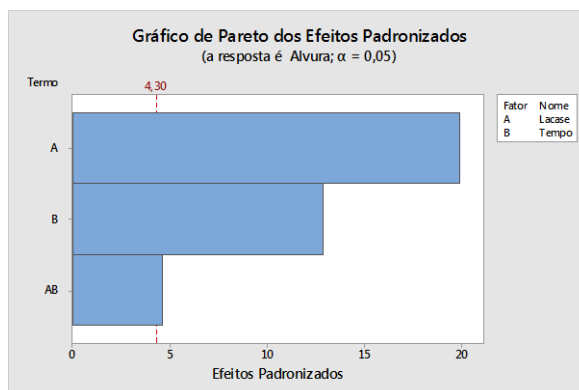
Analisando o diagrama de pareto para as variáveis número kappa e grau de alvura, observa-se que estas grandezas foram influenciada significativamente com 95% de confiança pelos fatores teor de lacase, tempo e a pela interação de ambos. Todos os fatores apresentaram valores em módulo de t superior ao t crítico (4,30). A variável resposta viscosidade, por sua vez, foi influenciada significativamente com 95% de confiança pelos fatores teor de lacase e tempo, mas não pela interação de ambos.

**Figura 50** - Diagrama de pareto para número kappa através do planejamento  $2^2$  (Quarta etapa).

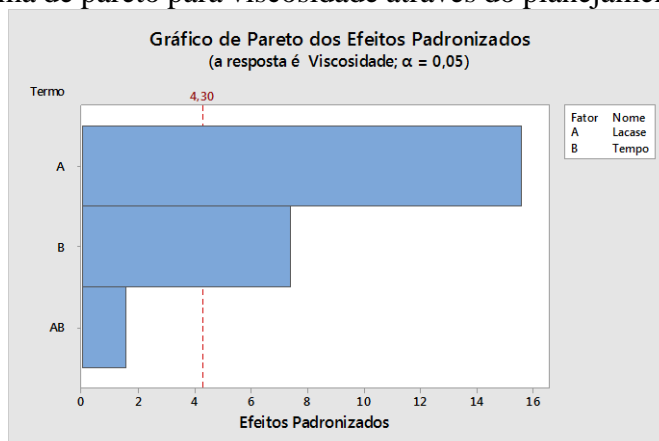


Fonte: Própria.

**Figura 51** - Diagrama de pareto para grau de alvura através do planejamento  $2^2$  (Quarta etapa).



Fonte: Própria.

**Figura 52** - Diagrama de Pareto para viscosidade através do planejamento  $2^2$  (Quarta etapa).

Fonte: Própria.

**Tabela 69** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para número kappa do planejamento fatorial  $2^2$  (Quarta etapa).

Termo	Coefficientes	Erro padrão	T	P
Média	20,561	0,142	144,69	0,000
Lacase	0,17315	0,00318	54,49	0,000
Tempo	1,8851	0,0636	29,66	0,001
Lacase * Tempo	-0,06697	0,00142	-47,13	0,000

**Tabela 70** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para grau de alvura do planejamento fatorial  $2^2$  (Quarta etapa).

Termo	Coefficientes	Erro padrão	T	p
Média	42,8830	0,127	336,88	0,000
Lacase	-0,05667	0,00285	-19,91	0,003
Tempo	-0,7333	0,0569	-12,88	0,006
Lacase * Tempo	0,00583	0,00127	4,58	0,044

**Tabela 71** - Determinação dos valores de t e p de cada termo para viscosidade do planejamento fatorial  $2^2$  (Quarta etapa).

Termo	Coefficientes	Erro padrão	T	p
Média	5,4881	0,0277	198,42	0,000
Lacase	0,009649	0,000618	15,6	0,004
Tempo	0,0914	0,0124	7,39	0,018
Lacase * Tempo	-0,00043	0,000277	-1,55	0,261

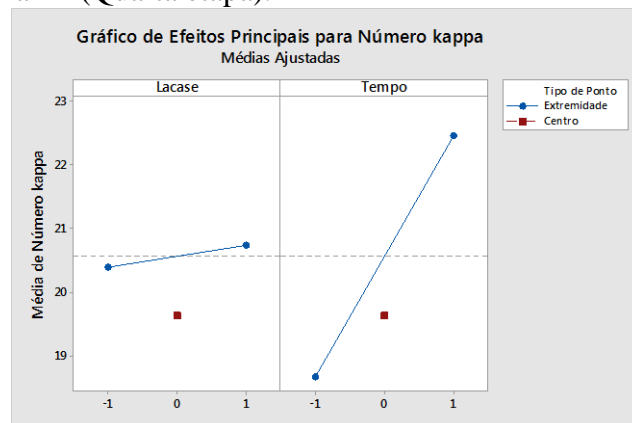
Para todas as variáveis resposta analisada, os resultados das Tabelas 69 a 71 corroboram com os digramas de Pareto, mostrando significância estatística em um nível de confiança de 95%, com o p-valor de variáveis de controle inferiores ao limite de 0,05.

Ainda explorando os resultados oriundos do tratamento estatístico do planejamento exploratório e avaliando os efeitos principais individualizados para auxiliar as decisões

futuras do trabalho, para cada variável resposta (Figura 53 a 55), de acordo com a inclinação das retas obtidas e sua direção é possível observar o quanto cada variável de controle é significativa para o modelo dentro dos limites escolhidos.

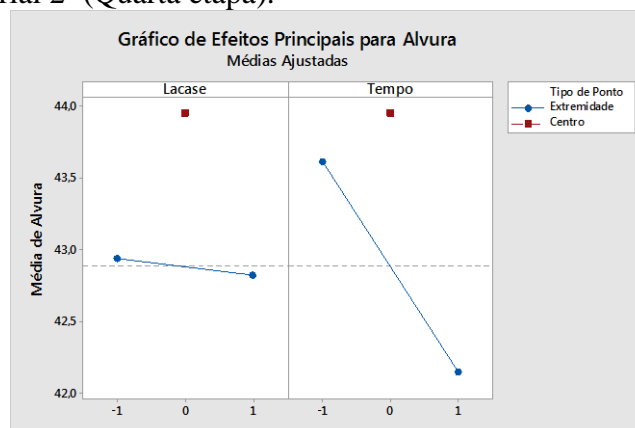
Em análise para a variável resposta número kappa, a maior inclinação foi observada para o tempo. Em relação aos níveis testados, nesse caso, observa-se a tendência em que os melhores resultados (menor kappa) são obtidos com menor tempo. Em análise para a variável resposta grau de alvura, a maior inclinação foi observada para o tempo. Em relação aos níveis testados, nesse caso, observa-se a tendência em que os melhores resultados (maior alvura) são obtidos com maior tempo. Em análise para a variável resposta viscosidade, a maior inclinação também foi observada para o tempo. Em relação aos níveis testados, observa-se a tendência em que os melhores resultados (maior viscosidade) são obtidos com maior tempo.

**Figura 53** - Efeitos principais individualizados em função dos teores de número kappa para o planejamento fatorial  $2^2$  (Quarta etapa).



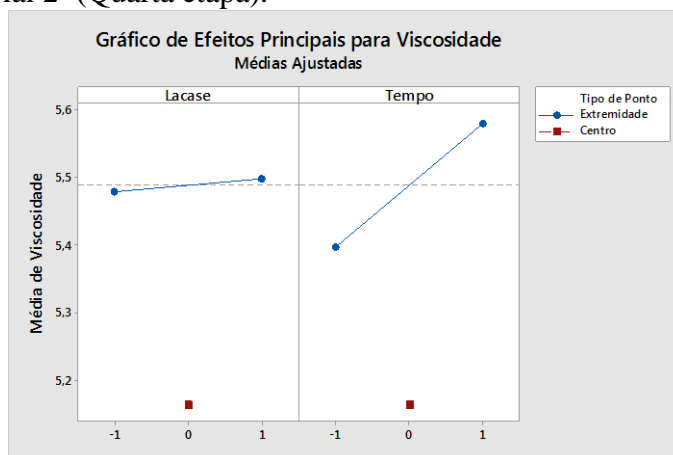
Fonte: Própria.

**Figura 54** - Efeitos principais individualizados em função dos teores de grau de alvura para o planejamento fatorial  $2^2$  (Quarta etapa).



Fonte: Própria.

**Figura 55** - Efeitos principais individualizados em função dos teores de viscosidade para o planejamento fatorial  $2^2$  (Quarta etapa).



Fonte: Própria.

Com o intuito de confirmar se o modelo linear gerado pelo planejamento fatorial completo  $2^2$  pode apresentar curvatura significativa na região estudada realizou-se a análise de variância para os resultados obtidos. As análises estatísticas estão apresentadas nas Tabelas 72, 73 e 74.

**Tabela 72** - ANOVA para número kappa do planejamento fatorial  $2^2$  (Quarta etapa).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p
Regressão	11,3349	2	5,66745	0,001
Interações de 2ª ordem	7,1768	1	7,17676	0,000
Curvatura	1,4672	1	1,46719	0,002
Resíduo	0,0065	2	0,00323	
Erro	0,0065	2	0,00323	
Total	13,6298	6		

**Tabela 73** - ANOVA para grau de alvura do planejamento fatorial  $2^2$  (Quarta etapa).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p
Regressão	1,09432	2	0,54716	0,005
Interações de 2ª ordem	0,05444	1	0,05444	0,044
Curvatura	1,97085	1	1,97085	0,001
Resíduo	0,00519	2	0,00259	
Erro	0,00519	2	0,00259	
Total	6,27048	6		

**Tabela 74** - ANOVA para viscosidade do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> (Quarta etapa).

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	p
Regressão	0,038618	2	0,019309	0,006
Interações de 2 <sup>a</sup> ordem	0,000294	1	0,000294	0,261
Curvatura	0,178882	1	0,178882	0,001
Resíduo	0,000245	2	0,000122	
Erro	0,000245	2	0,000122	
Total	0,325131	6		

Por meio dos resultados da ANOVA para todas as variáveis resposta, os modelos estabelecidos foram significativos, com exceção das interações de 2<sup>a</sup> ordem para grau de alvura. Os modelos apresentaram significância de 95%, uma vez que todos tiveram p-valor < 0,05 além de ter havido existência de curvatura para todas as respostas com significância estatística.

Os resultados obtidos possibilitaram concluir que menores teores de lacase proporcionaram menores valores para número kappa e que os altos teores de lacase, por sua vez, preservaram mais a viscosidade do material. Quanto ao tempo, observa-se que níveis mais baixos proporcionaram melhores resultados.

Analisando todos os resultados obtidos, foi estabelecida a condição de 20 UI/g e 1 hora de reação, sendo que, ao final dessa etapa, houve uma redução de 13,6% do número kappa (24,6), aumento de 2,0% do grau de alvura (41,1% ISO) e 14,7% de aumento da viscosidade (5,8 cP.s).

Os resultados encontrados nesse estágio não alcançaram os valores mínimos esperados para número kappa e grau de alvura, foram muito inferiores aos encontrados na quarta etapa da sequência de branqueamento ECF. Portanto, devido à baixa eficiência da etapa enzimática, optou-se por não realizar um DCCR.

- **Quinta etapa: Peróxido de Hidrogênio – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

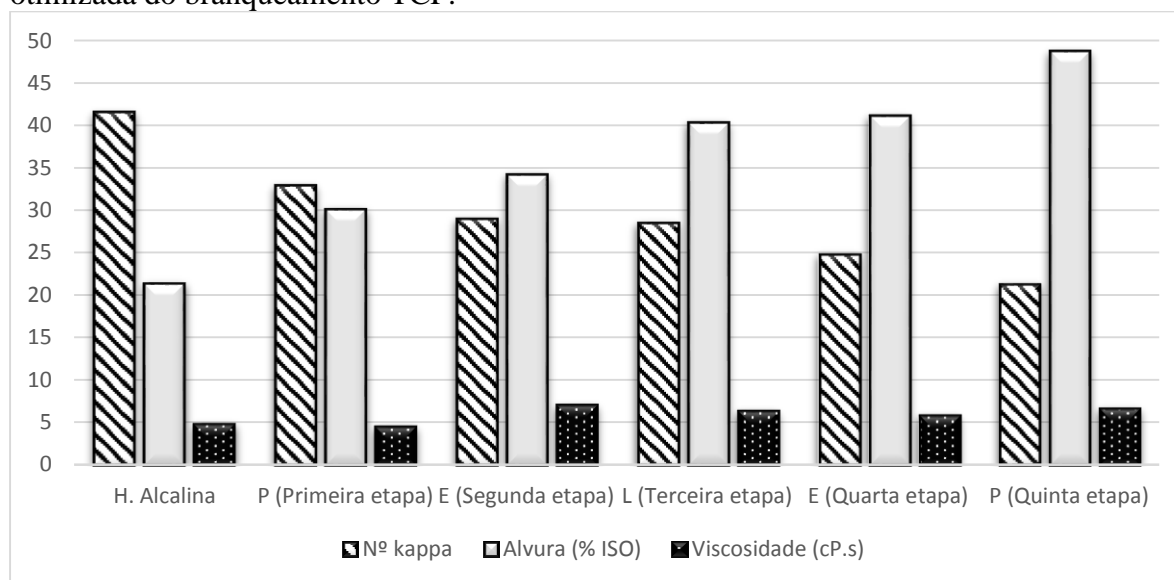
A celulose provinda do estágio de branqueamento enzimático seguido da extração alcalina foi novamente branqueada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sob as condições otimizadas na primeira etapa, sendo que esta etapa finalizou a sequência de branqueamento TCF. O número kappa final foi de 21,3, havendo uma redução de 13,2%, o grau de alvura foi de 48,7% ISO, aumentando em 20,7% e a viscosidade foi de 6,5 cP.s, aumentando em 8,5% em relação à

quarta etapa (Tabela 75). Os resultados de número kappa, grau de alvura e viscosidade de todos os estágios são apresentados na Figura 56, a fim de se obter uma comparação entre as etapas.

**Tabela 75** - Comparação entre as características das celuloses branqueadas pelas etapas de extração alcalina e peróxido.

Etapa	Nº kappa	Alvura (% ISO)	Viscosidade (cP.s)
E (Quarta etapa)	24,8	41,1	5,7
P (Quinta etapa)	21,3	48,7	6,5

**Figura 56** - Resultados de número kappa, grau de alvura e viscosidade para cada etapa otimizada do branqueamento TCF.



Fonte: Própria.

Por meio da Figura 56, percebe-se que o número kappa diminuiu gradativamente ao longo dos estágios, porém de maneira pouco efetiva. Nesse estudo, era esperada uma maior redução desses parâmetros. O grau de alvura de alvura foi alterado, assim como o número kappa, de maneira gradual e aos poucos. O grau de alvura atingido foi considerado insuficiente para os estudos futuros. Como foi dito anteriormente, para a síntese de um éter celulósico, é necessária uma grande pureza da celulose e isso é garantido por meio de elevados graus de alvura (próximos a 80%). O material gerado ao final dessa sequência não alcançou os requisitos desejados para número kappa e grau de alvura. A variação no aspecto visual da celulose ao longo das etapas da sequência TCF pode ser visto na Figura 57, onde observa-se que o grau de alvura final foi bem inferior quando comparado ao alcançado pelo uso da sequência de branqueamento ECF. Em contrapartida, a viscosidade ao longo da



sequência TCF foi aumentando, o que não aconteceu na sequência ECF. Isso mostra que o uso de enzimas foi benéfico para a estrutura da cadeia celulósica e que, apesar da menor eficiência para o branqueamento, a lacase pode ser usada em tratamentos de celulose, dependendo da finalidade do material a ser obtido.

Em virtude destas análises, a celulose purificada pela sequência ECF que apresentou níveis de branqueamento e purificação mais elevados foi a escolhida para a eterificação, produzindo a metilcelulose.

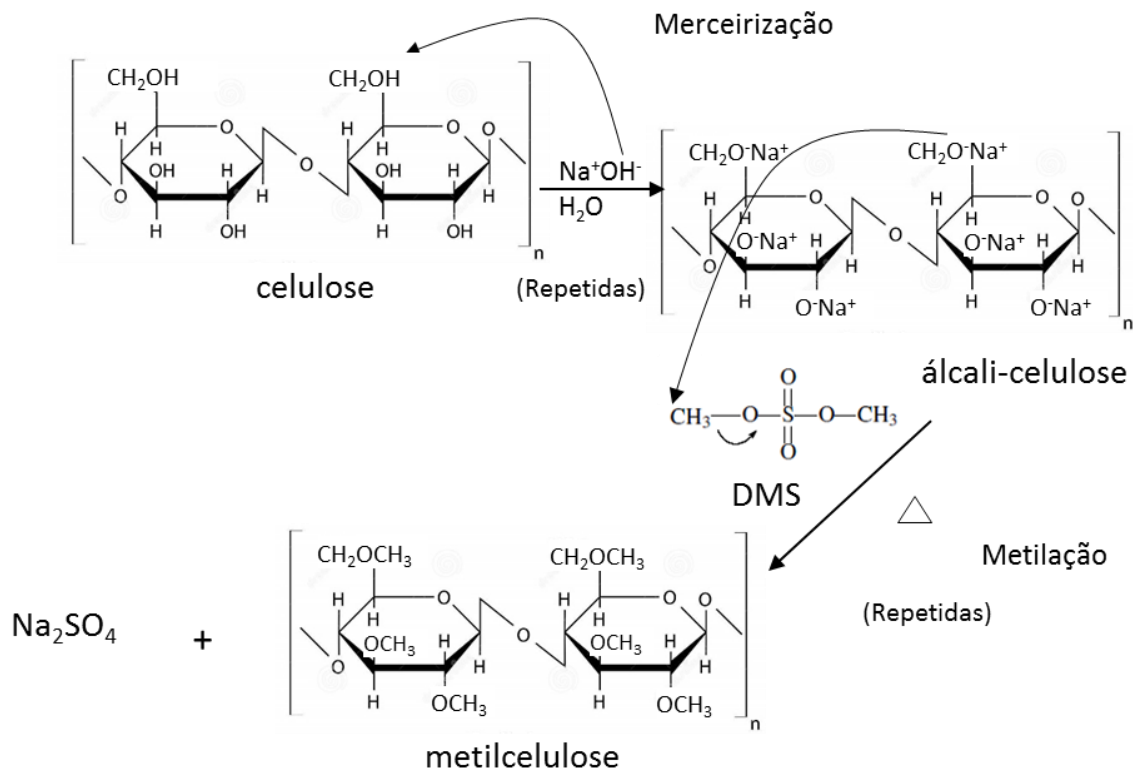
**Figura 57** - Análise visual do material a cada etapa de branqueamento TCF.



Fonte: Própria.

## 5.6 Obtenção da metilcelulose

Após branqueamento da celulose nas condições otimizadas, a mesma foi utilizada como matéria-prima da síntese da metilcelulose. A metilação, demonstrada na Figura 58, consiste de uma merceirização inicial e posterior substituição nucleofílica de segunda ordem. Nesta etapa, o objetivo principal não foi otimizar a síntese, mas sim produzir a metilcelulose a partir de uma celulose oriunda do bagaço de cana tratado nas condições aqui propostas.

**Figura 58** - Processo de merceirização e eterificação da celulose para a produção de MC.

Fonte: Própria.

De acordo com Vieira (2012), a síntese da MC ocorre via mecanismo de Williamsom, envolvendo a reação de um íon alcóxico com um haleto de alquila primário por substituição nucleofílica molecular ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ). O íon alcóxico é um álcali celulose produzida posteriormente por meio de uma etapa de merceirização, a qual ativa a celulose para posterior reação química (VIEIRA, 2012).

Neste trabalho a celulose branqueada escolhida foi submetida a merceirização e obtenção da metilcelulose por eterificação com DMS em dois ciclos de 1,5 horas cada, conforme descrito no item 4.6. O material foi caracterizado pelas técnicas DRX, FTIR, TGA, MEV e solubilidade. Na Figura 59 é possível avaliar aspectos visuais entre os materiais das diferentes fases deste trabalho.

**Figura 59** – Análise visual comparativa entre as diferentes fases do estudo: bagaço de cana *in natura* (a), celulose deslignificada (b), celulose purificada (c) e metilcelulose (d).

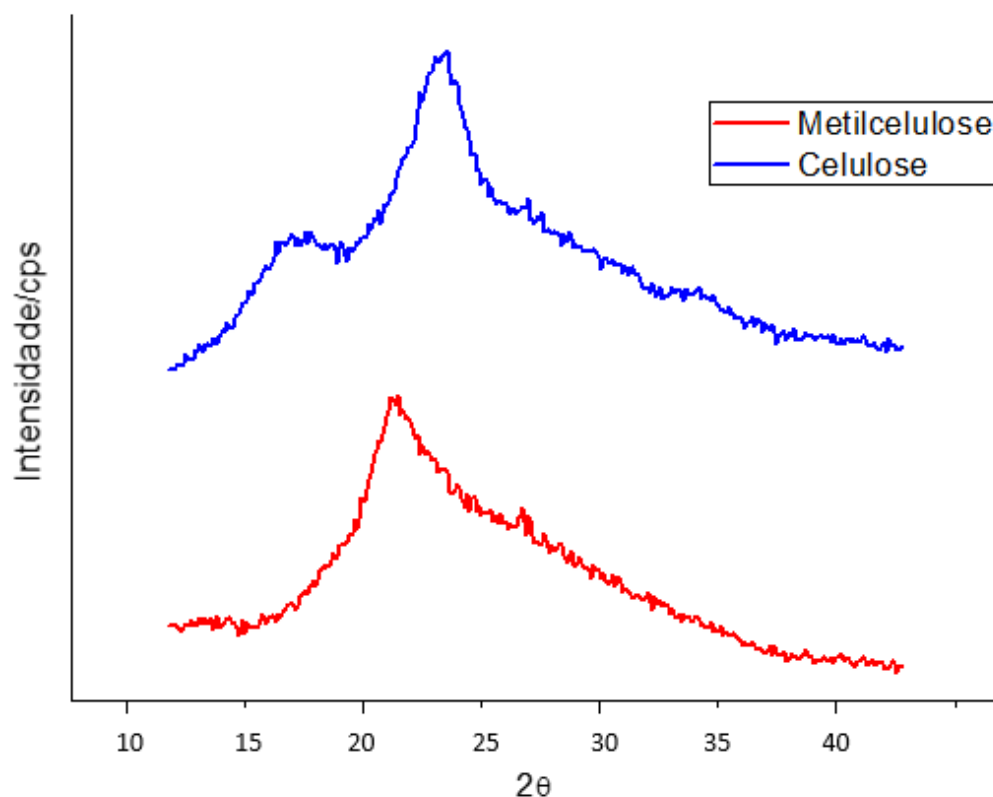


Fonte: Própria.

### 5.6.1 Análises de Difractometria de Raio X (DRX)

A difratometria de raio X é uma técnica de grande importância para a identificação das espécies presentes em um material, bem como para a observação de mudanças estruturais decorrentes de diferentes tratamentos. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares são característicos de cada fase cristalina e geram um padrão difratométrico. A identificação destas fases pode ser realizada mediante comparação dos resultados obtidos na análise com aqueles disponíveis em um banco de dados (PEREIRA, 2014). Os difratogramas de raios-X da celulose purificada e da metilcelulose sintetizada estão apresentados na Figura 60.

**Figura 60** - Difratoograma de raio X da celulose purificada e metilcelulose obtidas neste trabalho.



Fonte: Própria.

A linha azul apresenta a difração para a celulose, com um pico nítido em  $2\theta$  entre a 22 e 23° atribuído à fase cristalina, devido ao arranjo molecular espacial típico da celulose (LI; RENNECKAR; 2011). O gráfico apresenta ainda dois picos em  $2\theta$  próximos a 16° e 34° que indicam as características difusas de uma fase amorfa (SILVA, 2014).

A linha vermelha apresenta a difração para a metilcelulose. Por meio do gráfico, observa-se a modificação química da celulose em decorrência do deslocamento do primeiro pico em  $2\theta$  para valores de baixo ângulo (menores que 15°). Segundo Rodrigues Filho *et al.* (2007), este deslocamento é atribuído à presença de grupos metoxilas ao longo da cadeia celulósica, sendo que quanto menor o ângulo, maior o grau de substituição da MC.

O índice de cristalinidade (IC) das amostras foi calculado por meio da Equação 15 (Método de Segal), a partir dos picos referentes às regiões cristalinas e dos halos referente às regiões amorfas. A celulose apresentou um índice de cristalinidade de 65,7% e a metilcelulose, de 70%. Segundo Ye (2005), a celulose é um sólido semicristalino com aproximadamente 67% de cristalinidade. É possível observar por meio dos gráficos que a

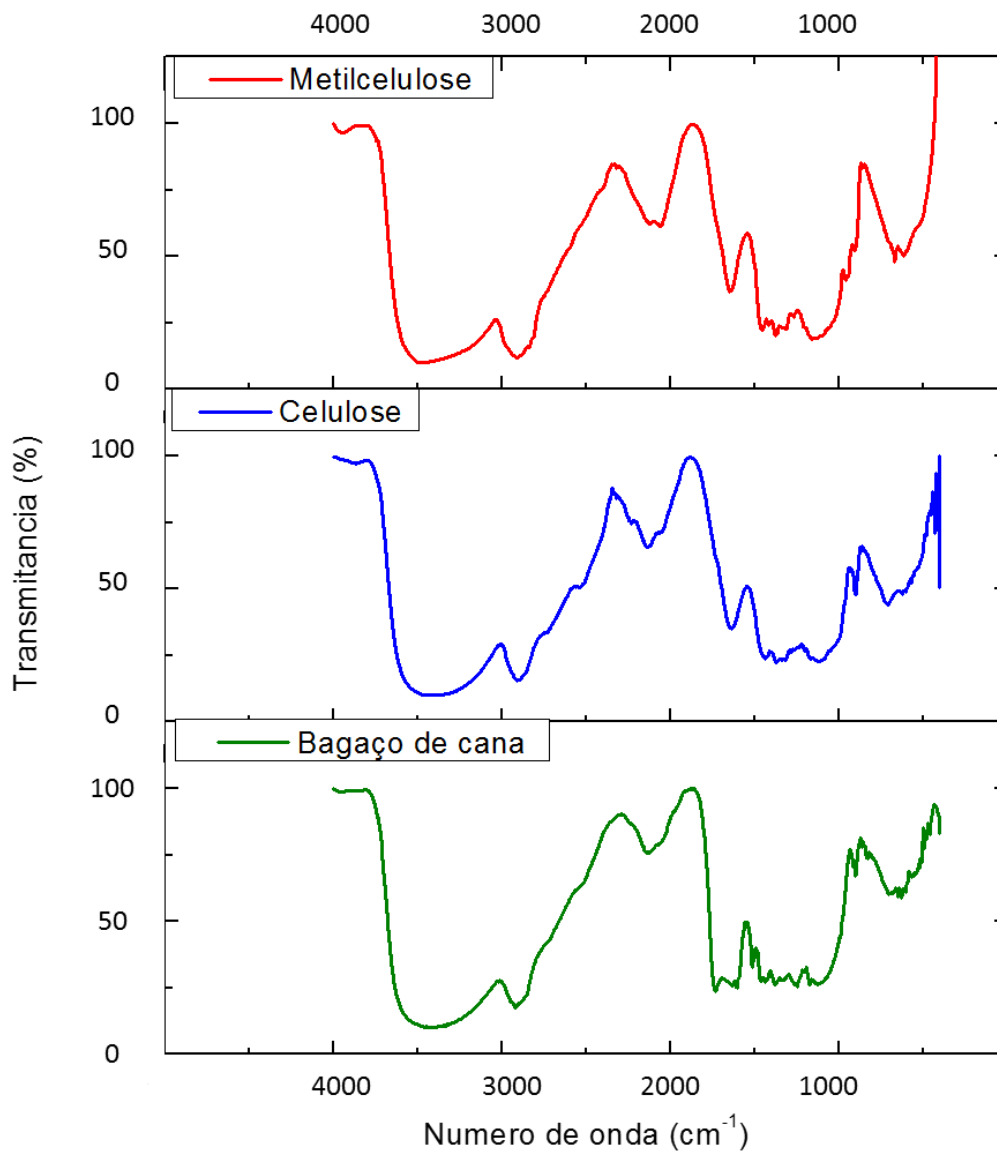
MC possui um pico de menor intensidade de região cristalina em relação à celulose. Segundo D’Almeida (1981), a proporção entre as regiões cristalinas e amorfas é que determina o índice de cristalinidade, como a MC possui região amorfa muito pequena, seu IC é maior que o da celulose, a qual apresenta um pico de maior intensidade cristalina, mas também um halo amorfo significativo.

Kadla e Gilbert (2000) afirmam que menor ordenação das regiões amorfas as tornam mais acessíveis aos reagentes e à absorção da água, sendo assim, é importante haver uma proporção balanceada de regiões cristalinas e amorfas. Os resultados de IC encontrados nesse estudo foram considerados satisfatórios, uma vez que a região amorfa da celulose pode ter facilitado a penetração do reagente DMS na etapa de eterificação promovendo uma metilação mais intensa, produzindo uma MC de melhor qualidade.

### **5.6.2 Análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)**

A espectroscopia FTIR é muito utilizada para estudar as modificações dos grupos funcionais dos produtos em relação aos seus materiais de origem. Os espectros obtidos para a análise de FTIR do bagaço de cana-de-açúcar in natura, celulose purificada e metilcelulose estão exibidos na Figura 61.

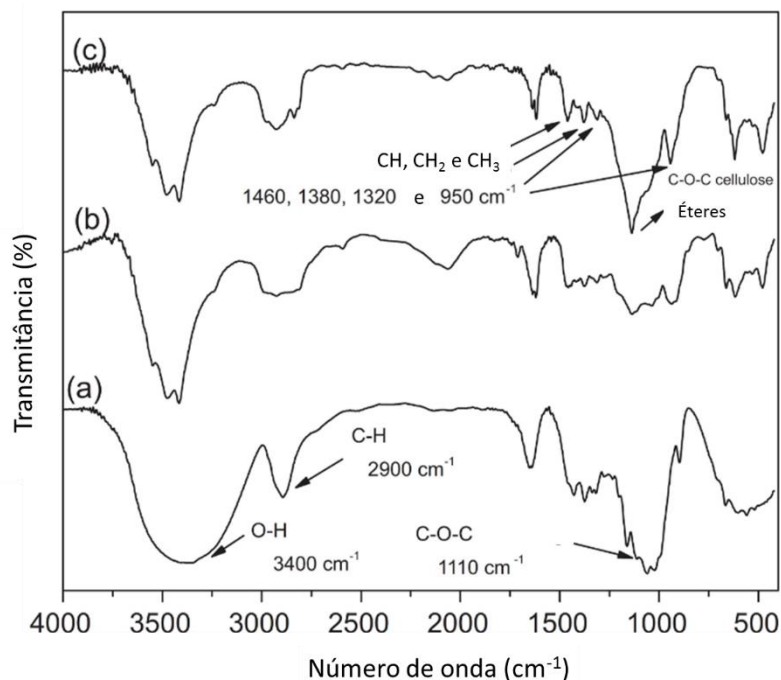
O espectro do bagaço de cana foi comparado aos estudos de Miranda (2009), a qual associa os picos em  $1721\text{ cm}^{-1}$  à presença de hemicelulose e em  $1243\text{ cm}^{-1}$  às ligações C-O-C, relacionadas à presença de lignina. O pico em  $1155\text{ cm}^{-1}$  é relativo à deformação assimétrica de C-O-C, representando a presença de hemicelulose e celulose. Percebe-se que esse último é encontrado de maneira mais evidente no primeiro gráfico, o que indica a presença de hemicelulose antes do branqueamento. Ainda com relação à esta técnica, comparou-se os espectros da celulose purificada nesse trabalho com o da celulose comercial, apresentada nos estudos de Andrade *et al.* (2014) e percebeu-se a semelhança da presença e intensidade dos picos característicos em  $3355$ ,  $2910$ ,  $1375$  e  $1050\text{ cm}^{-1}$ . Comprovando a eficiência do branqueamento proposto nesse trabalho.

**Figura 61** - Espectros de FTIR de bagaço de cana, celulose purificada e metilcelulose.

Fonte: Própria.

O espectro obtido para a metilcelulose apresenta diferenças quando comparado ao da celulose. De acordo com Zhabankov (1966), a metilcelulose é caracterizada pela presença de picos nas bandas em 1460, 1380, 1320 e 950  $\text{cm}^{-1}$ , os quais podem ser visualizados no gráfico da metilcelulose produzida nesse estudo, comprovando que a eterificação foi realizada corretamente. Oliveira *et al.* (2015) obteve espectros com características próximas às encontradas nesse estudo ao analisar uma metilcelulose sintetizada com DMS em 5 horas de reação, sendo que o pico referente à formação dos éteres foi maior em seu gráfico, provavelmente devido às 2 horas a mais de reação (Figura 62).

**Figura 62** - Espectro FTIR de celulose bacteriana (a), metilcelulose 3h (b) e metilcelulose 5h (c).



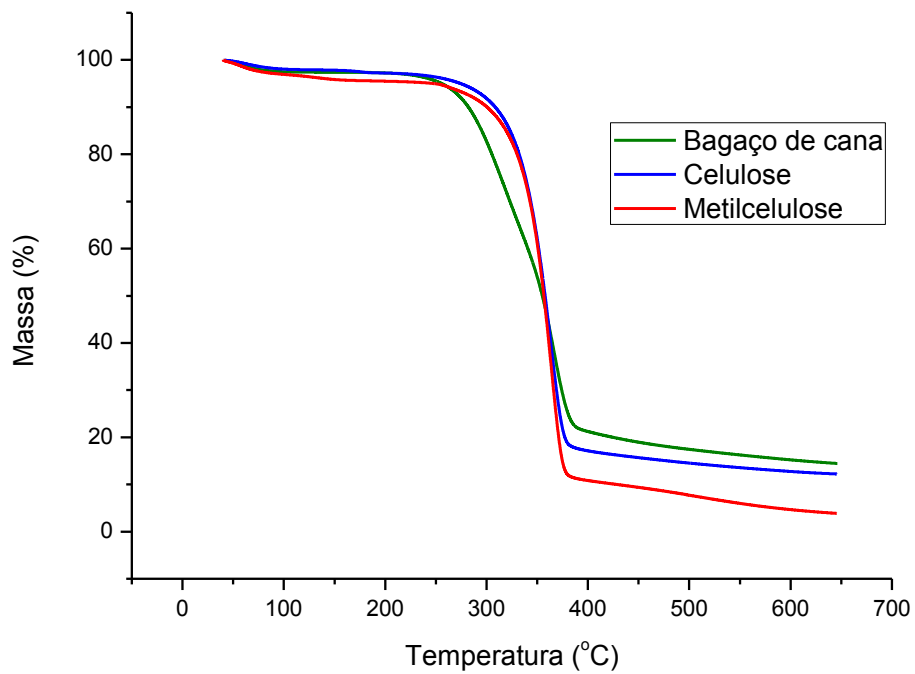
Fonte: (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

### 5.6.3 Termogravimetria (TGA)

A Termogravimetria é uma técnica onde monitora-se a variação da massa de uma amostra em função da temperatura, enquanto esta é submetida a um aquecimento sob atmosfera controlada. Cada material, ao ser aquecido, apresentará eventos térmicos característicos, que dependem de seus constituintes. A variação de massa, no entanto, pode ser muito sutil, o que dificulta a sua identificação. Uma alternativa para facilitar essa identificação é o uso da derivada da curva termogravimétrica (DTG). A DTG acusa picos nas regiões de variação de massa, mesmo nos casos em que esta variação é muito pequena (PEREIRA, 2014).

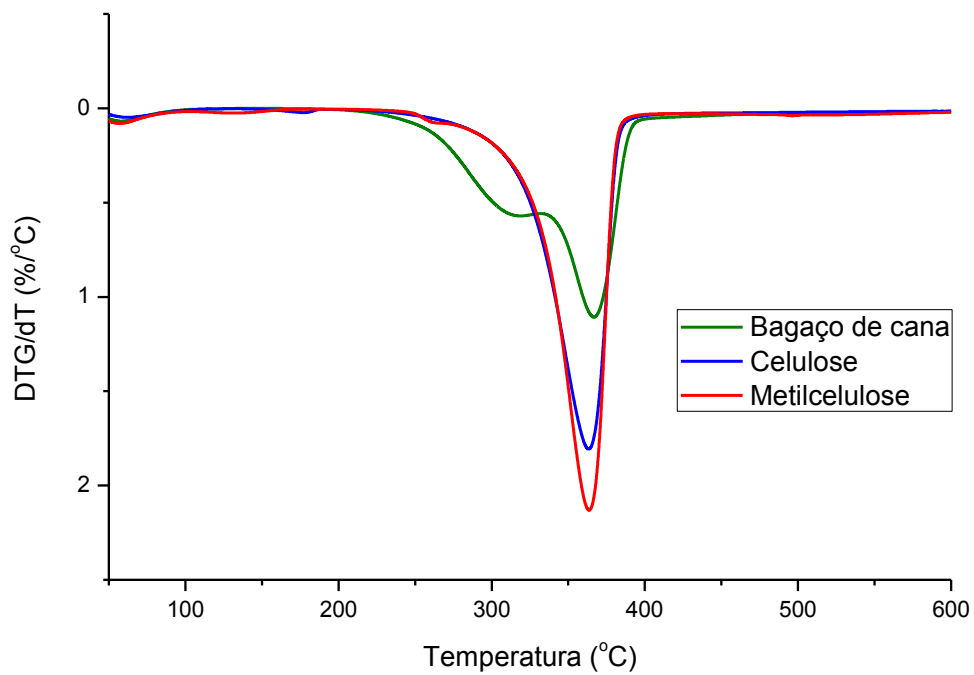
A análise das propriedades térmicas de um material é muito importante para verificar sua estabilidade e, quando o mesmo é sintetizado, compará-lo aos produtos comerciais. As curvas termogravimétricas obtidas para o bagaço de cana in natura, celulose branqueada e metilcelulose encontram-se na Figura 63 e suas respectivas derivadas na Figura 64.

**Figura 63** - Curvas termogravimétricas de bagaço de cana, celulose purificada e metilcelulose.



Fonte: Própria.

**Figura 64** - Derivadas das curvas termogravimétricas de bagaço de cana, celulose purificada e metilcelulose.



Fonte: Própria.

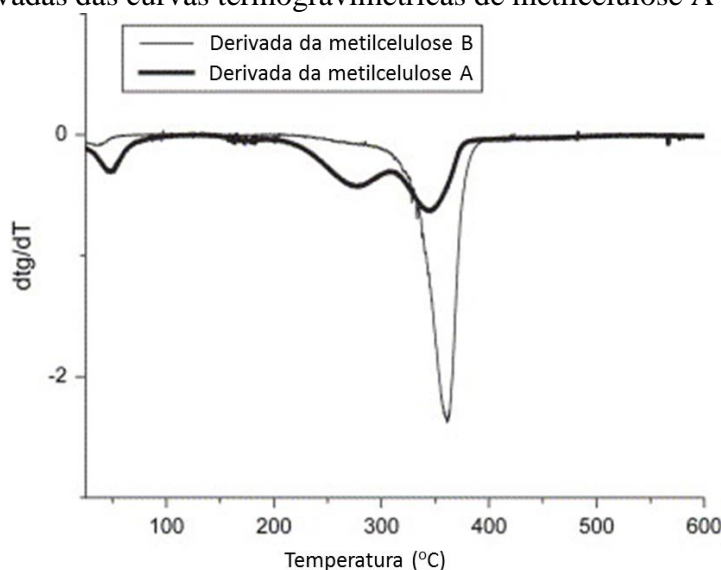


Através destes gráficos observa-se em torno de 100°C a primeira perda de massa, a qual está ligada à perda de água. Esse efeito para o bagaço e celulose corresponde a, aproximadamente, 2,6% do material e para a MC, corresponde a cerca de 4,4% (ANEXOS A, B e C). É possível observar que as três amostras possuem estabilidade térmica até próximo de 220°C. Segundo os estudos de Yang *et al.* (2007) e Liu *et al.* (2011), a hemicelulose se decompõe entre 220-315°C, a lignina entre 200-550°C e a celulose por volta de 327-450°C. Os autores também afirmam que a decomposição da lignina ocorre de maneira mais lenta quando comparada com a celulose. Os resultados obtidos nesse estudo, apresentam coerência quando comparados aos dados da literatura. Sendo possível observar apenas para o bagaço de cana uma perda de massa de aproximadamente 34%, iniciada em 220°C, referente à hemicelulose e a lignina e, em seguida, uma perda de 48,7% relacionada à lignina e à celulose. Nos espectros da celulose e MC, por sua vez, a perda de massa é mais pronunciada e inicia-se a partir de 327°C, de quase 85% para a primeira e de 89% para a segunda, demonstrando que a presença de hemicelulose e lignina nesses materiais é quase nula.

Rodrigues Filho *et al.* (2007) analisaram as propriedades térmicas de dois tipos de metilcelulose (A: celulose menos metilada e B: celulose mais metilada) como pode ser observado na Figura 65. A metilcelulose B foi considerada termicamente mais estável, com maior cristalinidade e propriedades semelhantes às de uma MC comercial.

A curva termogravimétrica obtida no presente estudo apresentou características similares às da metilcelulose B, o que mostra que a síntese foi realizada de maneira eficiente.

**Figura 65** - Derivadas das curvas termogravimétricas de metilcelulose A e metilcelulose B.

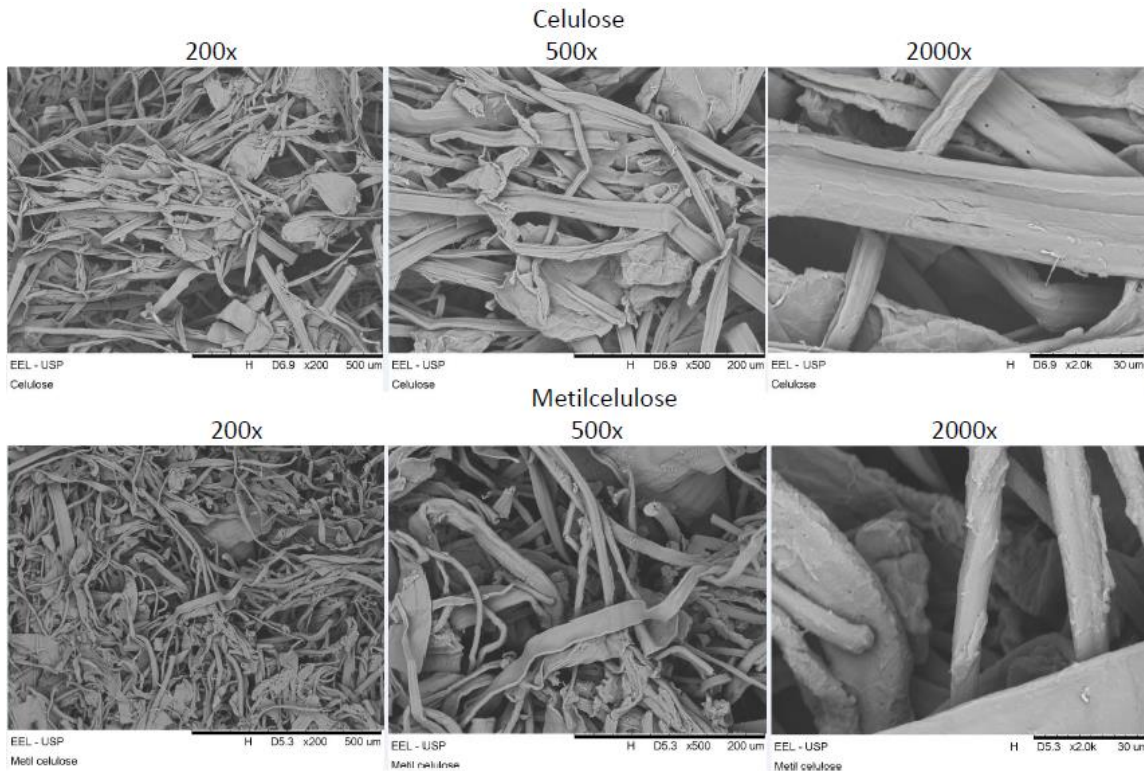


Fonte: (RODRIGUES FILHO *et al.*, 2007).

### 5.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica utilizada para avaliar a morfologia dos materiais. As micrografias da celulose purificada e da metilcelulose estão apresentadas na Figura 66, sendo que ambas foram ampliadas em 200, 500 e 2000 vezes.

**Figura 66** - Micrografias ampliadas em 200, 500 e 2000x de celulose purificada e metilcelulose.



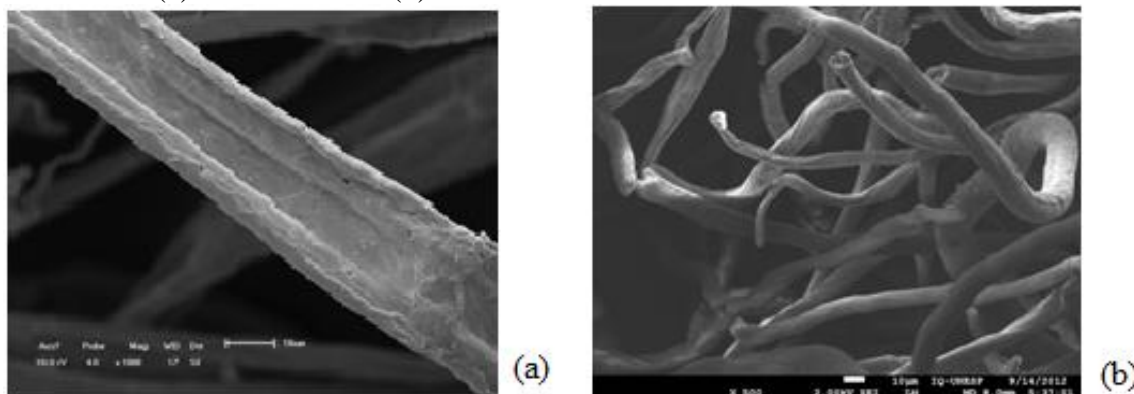
Fonte: Própria.

A topografia da celulose branqueada mostra que o material possui poucas interferências e imperfeições, porém uma superfície desuniforme e desorganizada. Já a topografia da metilcelulose, mostra que o material é ligeiramente mais uniforme e ordenado. Observa-se também que as fibras de MC são mais arredondadas, mais uniformes em relação aos diâmetros e mais circulares em relação à seção transversal.

Resultados próximos aos observados nesse estudo foram obtidos por MILÉO (2015) a qual, em cada etapa de branqueamento do material lignocelulósico, percebeu uma característica visual mais uniforme em sua morfologia.

Comparadas as micrografias da metilcelulose obtida nesse trabalho com às obtidas por VIEIRA (2012), mostradas na Figura 67, observa-se uma grande similaridade em ambas, principalmente quanto às fibras mais polidas e arredondadas entre as amostras de MC apresentadas.

**Figura 67** - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para amostras de celulose não modificada (a) e metilcelulose (b).



Fonte: (VIEIRA, 2012).

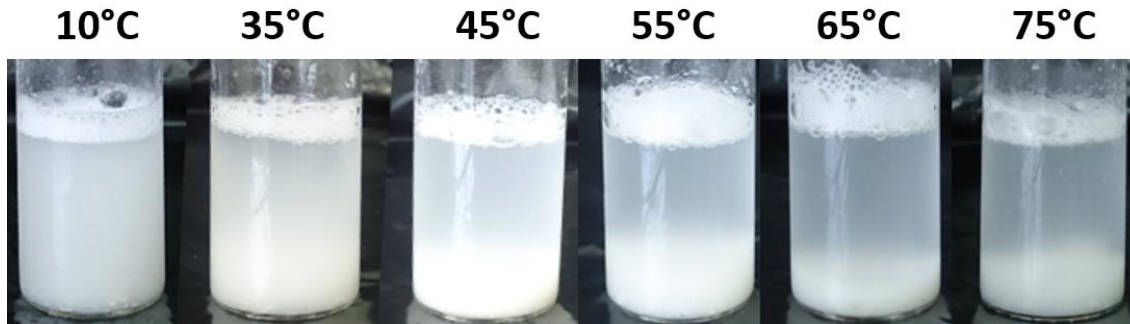
### 5.6.5 Solubilidade da metilcelulose obtida em função a temperatura

A análise de solubilidade é de suma importância para se definir as possíveis aplicações da metilcelulose, pois mostra seu desempenho em diferentes temperaturas. Para que esta possa ser empregada como um aditivo para a indústria alimentícia, por exemplo, deve-se avaliar suas características na temperatura de consumo do produto. Sopas e molhos são usualmente preparadas a altas temperaturas. Sorvetes e pudins, por sua vez, são armazenados a baixas temperaturas. A MC deve, portanto, manter ou até mesmo melhorar as propriedades do alimento na sua temperatura de utilização.

Segundo Nasatto *et al.* (2015), a solubilidade da MC pode variar de acordo com o grau de substituição e a forma como a mesma foi sintetizada. Wuestenberg (2014) afirma que a MC é bastante solúvel em água fria (até 15°C) e tende a aglutinar-se quando é utilizada apenas água como solvente. A Figura 68 mostra o comportamento da solução de MC obtida neste estudo em diferentes temperaturas (10 a 75°C). É possível observar uma maior estabilidade da solução a 10°C, bem como uma espuma mais densa e permanente. Na temperatura de 35°C pode-se verificar que a MC começa a precipitar e que a espuma se faz

menos presente do que na temperatura anterior. À medida que se aumenta a temperatura, observa-se uma evolução no processo de precipitação da MC e menor estabilidade da espuma.

**Figura 68** - Análise de solubilidade de metilcelulose em diferentes temperaturas.



Fonte: Própria.

Os resultados encontrados neste estudo corroboram com a literatura. Oliveira *et al.* (2015) testaram a solubilidade de duas amostras de MC (eterificadas por 3 e 5 horas e solubilizadas a 90°C). Estes autores observaram que à baixas temperaturas as moléculas do material foram hidratadas e, nesta condição há pouca interação entre as cadeias de MC. À medida que a temperatura foi aumentando, percebeu-se que as moléculas perderam gradualmente sua hidratação e sofreram uma redução de viscosidade devido à absorção por parte das moléculas de energia translacional. Nasatto *et al.* (2015), por sua vez, concluíram que, abaixo da temperatura crítica por eles estabelecida ( $29 \pm 2^\circ\text{C}$ ), a solução de MC torna-se mais propensa à geleificação. Para maiores temperaturas, no entanto, a mesma mostrou-se menos propícia à formação de gel.

## 6 CONCLUSÃO

Através da caracterização do bagaço de cana-de-açúcar foi possível determinar os teores dos principais constituintes, os quais ficaram próximos aos valores encontrados na literatura, com exceção das cinzas, que apresentaram uma concentração elevada em relação aos demais estudos.

A hidrólise ácida segregou parte dos constituintes lignocelulósicos, sendo possível obter a fração sólida celulignina, e a hidrólise alcalina extraiu a maior parte dos componentes da lignina obtendo, como produto, a celulose deslignificada.

A celulose deslignificada foi apta a ser branqueada pela sequência ECF a qual mostrou ser bastante seletiva quanto a remoção de lignina e cromóforos quando na presença dos aditivos utilizados. Nas condições otimizadas foi possível reduzir em 80,5% o número kappa (kappa final de 8,1) e aumentar 3,6 vezes o grau de alvura (alvura final de 77% ISO), sem alterações significativas na viscosidade da celulose.

Por meio da sequência de branqueamento TCF houve uma remoção menos expressiva de lignina e cromóforos, indicada pelos resultados de número kappa e grau de alvura, contudo houve maior preservação da viscosidade do material. Com as condições otimizadas o número kappa foi reduzido em 48,7% (kappa final de 21,3) e um aumento de 2,3 vezes do grau de alvura (alvura final de 48,7% ISO).

As análises de DRX e FTIR mostraram que os espectros apresentados neste trabalho foram similares aos encontrados na literatura e os picos mostrados nos gráficos foram característicos para cada material de estudo.

Quanto ao comportamento térmico, a análise de TGA mostrou que o bagaço de cana, a celulose purificada e a metilcelulose apresentaram curvas termogravimétricas coincidentes às encontradas na literatura e similares às dos produtos comerciais (celulose e metilcelulose).

As micrografias obtidas por análise de MEV mostraram que houve uma variação na morfologia da metilcelulose em relação à celulose purificada, sendo que a MC mostrou uma estrutura mais uniforme e arredondada em relação à celulose purificada.

A análise de solubilidade da MC mostrou-se em consonância com a literatura, apresentando alta solubilidade em baixas temperaturas e solubilidade reduzida em altas temperaturas. Esta característica pode ser importante em função da aplicação deste produto.

Por fim, foi possível produzir celulose branqueada e MC a partir de bagaço de cana com características similares a MC comercial, podendo ser aplicada em estudos futuros.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo do aproveitamento simultâneo das diferentes frações principais segregadas do bagaço de cana;
- Realização das mesmas condições experimentais, otimizadas nesse trabalho, em outros tipos de biomassa (palha de cana, palha de trigo, caroço de manga, etc.);
- Estudo econômico da agregação de valor oriundo da obtenção da metilcelulose em relação ao bagaço *in natura*;
- Aplicação da metilcelulose derivada de bagaço de cana em produtos alimentícios;

## REFERÊNCIAS

- ALENCAR, K. **Análise do balanço entre demanda por etanol e oferta de cana de açúcar no Brasil**. 2012. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) - Escola de Economia de São Paulo, Fundação Getúlio Vargas, São Paulo, 2012.
- ALVIRA, P.; TOMÁS-PEJÓ, E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M.J. Pretreatment Technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. **Bioresource Technology**, 2009.
- ANDRADE, J.C.F.; SILVA, V.L.; CARVALHO, L.S.; OLIVEIRA, K.G.; COSTA, G.I.Q.; SILVA, E.G.; CÂMARA, A.B.F.; SILVA, T.M.G.; LIMA, R.R.S.; CAMPOS, L.M.A.. Obtenção da celulose oriunda do bagaço da cana de açúcar (*Saccharum Officinarum*) e caracterização por FTIR/DRX. In: 54<sup>o</sup> CBQ. 2014.
- ARORA, D. S.; SHARMA, R. K. Ligninolytic fungal Laccases and their biotechnological applications. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 2009.
- ATALLA, R. H.; HACKNEY, J. M.; UHLIN, I.; THOMPSON, N. S. Hemicelluloses as structure regulators in the aggregation of native cellulose. **Int. J. Biol. Macromol.** v. 15, n. 2, p. 109 – 12, 1993.
- BAJPAI, P. **Xylanolytic Enzymes**. Waltham, USA: Elsevier. v. 1, p. 1 - 23, 2014.
- BALDRIAN, P. Fungal laccases: occurrence and properties. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 30, p. 215 – 242, 2006.
- BARRICHELO, L. E.; BRITO, J. Variabilidade radial da madeira *Pinus caribaea* var *hondurensis*. **IPEF**, v. 18, p. 81-102, 1979.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 3<sup>a</sup> ed. Campinas. UNICAMP, 2007.
- BIANCHI, M.L. **Branqueamento de polpas kraft com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e reação de oxidação de compostos modelos de ligninas catalisadas por polioxometalatos**. Tese (Doutorado) - Universidade de Campinas, Campinas, 1999.

BON, Elba P. S.; FERRARA, Maria Antonieta; CORVO, Maria Luísa. **Enzimas em Biotecnologia**. Produção Aplicação e Mercado. Rio de Janeiro: Interciência, v.1, p. 205 – 229, 2008.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G. e HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: an introduction to designs, data analysis and model building**. New York: Wiley, 1978.

BRANDÃO, E. M.; ANDRADE, C. T. Influência de fatores estruturais no processo de gelificação de pectinas de alto grau de metoxilação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** - Jul/Set, 1999.

BRETT, C. T.; WALDRON, K. W. **Physiology and Biochemistry of Plant Cell Walls**, 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1996.

BRIENZO, M. SIQUEIRA, A. F.; MILAGRES, A. M. F. Search for optimum conditions of sugarcane bagasse hemicellulose extraction. **Biochemical Engineering Journal**, v. 46, n. 2, p. 199-204, Oct. 2009.

CÂNDIDO, R. G. **Utilização da celulose de resíduos lignocelulósicos para obtenção de produtos de alto valor agregado**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2011.

CÂNDIDO, R. G. **Produção de membranas a partir do bagaço de cana-de-açúcar e sua utilização na detoxificação do hidrolisado hemicelulósico**. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2015.

CALEGUER, V. F.; BENASSI, M. T. Effect of adding pulp, carboxymethyl cellulose and arabic gum to sensory characteristics and acceptance of powdered orange-flavored refreshments. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 27, n. 2, p. 270 - 277, 2007.

CASTRO, H. F. **Processos Químicos Industriais II**. Apostila 4 – Papel e Celulose. Lorena: Escola de Engenharia de Lorena, 2009.

CGEE. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos – Ciência Tecnologia e Inovação. **Química verde no Brasil: 2010 – 2030**. Brasília, 438 p, 2010.

CHEN, H. -G.; ZHANG, Y. -H. P. New biorefineries and sustainable agriculture: Increased food, biofuels, and ecosystem security. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 47, p. 117-132, 2015.



CHERUBINI, F. The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 1412–1421, 2010.

COLODETTE, J. L. **Utilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpa kraft de eucalipto**. 1981. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1981.

COLODETTE, J. L.; GOMES, C. M.; RABELO, M. S.; EIRAS, K. M. M.; GOMES, A. F.; OLIVEIRA, K. D. Branqueamento de polpa kraft de eucalipto: nível atual da técnica e novos desenvolvimentos. **O Papel**, v. 67, n. 9, p. 88-110, set. 2006.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acomp. safra bras. cana-de-açúcar**, v. 1 – Safra 2014/15, n.3 – Terceiro Levantamento, Brasília, p. 1-27, dez. 2014. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em 12 de janeiro de 2015.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acomp. safra bras. cana**, v. 2 - Safra 2015/16, n. 3 - Terceiro levantamento, Brasília, p. 1-65, dez. 2015. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em 20 de fevereiro de 2016.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. Efeito da composição química da polpa Kraft – O2 na sua branqueabilidade. **O Papel**, v.8, p. 93 – 103, 2002.

CUNHA, H. C. M. **Caracterização do hidrolisado hemicelulósico e do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor: avaliação do poder inibitório dos compostos aromáticos de baixa massa molar em processos fermentativos**. 2005. Tese. Universidade de São Paulo, 2005.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: IPT-SENAI, 1981. v. 1.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4ª ed. Editora Artmed, 2010.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching: principles and practice**. Atlanta: TAPPI. 1996. 868 p.

DING, S. Y.; HIMMEL, M. E. The maize primary cell wall microfibril: a new model derived from direct visualization. **J Agric Food Chem**, v.54, n. 3, p. 597-606, 2006.

ELIAS, A. M. **Ação das enzimas de Ceriporiopsis subvermispora no biobranqueamento de polpas Kraft de Eucalyptus grandis.** 2007. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.

EIRAS, K. M. M.; COLODETTE, J. L. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 31, n. 1, p. 1, 2005.

FARIA, L. F. F. **Preparação de nitrato de celulose a partir de bagaço de cana-de-açúcar.** 1994. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 1994.

FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions.** New York: Waster & Grugter, 1989. 613 p.

FOELKEL, C. **Utilização dos conceitos da ecoeficiência na gestão das emissões atmosféricas do processo de fabricação de celulose kraft de eucalipto.** Cap. 22. Eucalyptus Online Book e Newsletter. Disponível em: <<http://eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT22EmissoesAtmosfericas.pdf>>, acesso em 07 de abril de 2015, 2013.

FONSECA, C. F. **Uso combinado de processos de separação visando a destoxificação de hidrolisado hemicelulósico.** 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

GALDÁMEZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos.** 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2002.

GARZILLO, A.; COLAO, M. C.; BUONOCORE, V.; OLIVA, R.; FALCIGNO, L.; SAVIANO, M.; SANTORO, A.; ZAPPALA, R.; BONOMO, R.; BIANCO, C.; GIARDINA, P.; PALMIERI, G.; SANNIA, G. Structural and Kinetic Characterization of Native Laccases from *Pleurotus ostreatus*, *Rigidoporus lignosus*, and *Trametes trogii*. **Journal of Protein Chemistry**, v. 20, p. 192 - 201, 2001.

GOMES, V. J. **Aperfeiçoamento de processos de produção de polpas de eucalipto para dissolução e papel tissue.** 2011. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2011.

GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina de eucalipto. **Revista Árvore**, v.3, n.2, p.208-220, 1979.

GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T.; SOUTO-MAIOR, A. M.; ROCHA, G. J. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1500-1503, 2009.

GAVRILIU, M.; IRVING, J.; CHAPPEL, D. Introduction of soluble MgSO<sub>4</sub> in peroxide – reinforced oxidative extraction at Fort James, Camas. In: PULPING/PROCESS & PRODUCT QUALITY CONFERENCE, 2000.

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; ALKAN, M.; KUCUKBAYRAK, S. Mineralogical characterization of chemically isolated ingredients from biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 77, p. 221-226, 2014.

JIANU, C.; COCAN, I.; RUJESCU, C.; RINOVETZ, A.; BUJANĂ, G.; JIANU, I. Quantitative colourimetric assessments of carboxymethylcellulose in anionic and anionic-ionic food recipes. **Journal of Agroalimentary Processes and Technologies**, v. 14, n.2, p. 394-400, 2008.

JUNIOR, N. L. **Estudo de Lacases Fúngicas para degradação de compostos interferentes endócrinos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE. 139 f. Joinville, 2010.

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

KE, H.; ZHOU, J.; ZHANG, L. Structure and physical properties of methylcellulose synthesized in NaOH/urea solution. **Polymer Bulletin**, v. 56, p. 349-357, 2006.

KLEM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.; BOHN, A. A Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie**, v. 44, p. 3358-3393, 2005.

KUMAR, A.; SINGH, L.K.; GHOSH, S. Bioconversion of lignocellulosic fraction of water-hyacinth (*Eichhornia crassipes*) hemicellulose acid hydrolysate to ethanol by *Pichia stipitis*. **Bioresource Technology**, v.100, p. 3293-3297, 2009a.

KUMAR, R.; MAGO, G.; VENKATESH, B.; WYMAN, C.H. Physical and chemical characterizations of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies. **Bioresource Technology**, v.100, p. 3948-3962, 2009b.

KUMAR, A.; NEGI, Y. S.; BHARDWAJ, N. K. CHOUDHARY, V. Synthesis and characterization of methylcellulose/PVA based porous composite. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 1364– 1372, 2012.

LACHENAL, D; NGUYEN-THI, N. B.; CHIRAT, C.; SORIA, L. Optimum use of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in kraft pulp delignification. **Pap Puu**, v. 79, n. 4, p. 252 – 256, 1997.

LEONARDI, L. Brancura e alvura: sua importância para papeis e cartões revestidos. **O Papel**, v. 51, n. 11, p. 140-141, nov. 1990.

LI, Q.; RENNECKAR, S. Supramolecular structure characterization of molecularly thin cellulose I nanoparticles. **Biomacromolecules**, v. 12, p. 650-659, 2011.

LIU, Q.; ZHONG, Z.; WANG, S.; LUO, Z. Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.90, p.213-218, 2011.

LU, Y.; YANG, B.; GREGG, D.; SADDLER, J.N.; MANSFIELD, S.D. Cellulase adsorption and an evaluation of enzyme recycle during hydrolysis of steam-exploded softwood residues. **Appl Biochem Biotechnol**, v. 98-100, p. 641-54, 2002.

LOPES, C. M.; LOBO, J. M. S.; COSTA, P. Formas farmacêuticas de liberação modificada: polímeros hidrofílicos. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 41, n. 2, p. 143 – 154, 2005.

LYASHENKO, A. V.; ZHUKHLISTOVA, N. E.; GABDOULKHAKOV, A. G.; ZHUKOVA, Y. N.; VOELTER, W.; ZAITSEV, V. N.; BENTO, I.; STEPANOVA, E. V.; KACHALOVA, G. S.; KOROLEVA, O. V.; CHERKASHYN, E. A.; TISHKOV, V. I.; LAMZIN, V.S.; SCHIRWITZ, K.; MORGUNOVA, E.Y.; BETZEL, C.; LINDLEY, P. F.; MIKHAILOV, A. M. **Acta Crystallogr Sect F Struct Biol Cryst Commun.**, v. 62, n. 10, p. 954-7, 2006.

MACHADO, G. O. **Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos po,iméricos a partir dos derivados de celulose – hidroxietilcelulose e hidroxipropilcelulose.** 2004. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

MANCERA, A.; FIERRO, V.; PIZZI, A.; DUMARÇAY, S.; GÉRARDIN, P.; VELÁSQUEZ, J.; QUINTANA, G.; CELZARD, A. Physicochemical characterisation of

sugarcane bagasse lignin oxidized by hydrogen peroxide. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p.470-476, 2010.

MANZATTO, C. V. (org.). **Zoneamento agroecológico da cana-de-açúcar**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2009. 55p.

MARIN, F.; NASSIF, D. S. P. Mudanças climáticas e a cana-de-açúcar no Brasil: Fisiologia, conjuntura e cenário futuro. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v.17, n.2, p.232–239, 2013.

MAZIERO, P.; NETO, M.O.; MACHADO, D.; BATISTA, T.; CAVALHEIRO, C.C.S.; NEUMANN, M.G.; CRAIEVICH, A.F.; ROCHA, G.J.M.; POLIKARPOV, I.; GONÇALVES, A.R. Structural features of lignina obtained at diferente alkaline oxidation conditions from sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v.35, p.61-69, 2012.

MEDRONHO, B.; LINDMAN, B. Brief overview on cellulose dissolution/regeneration interactions and mechanisms. **Advances in Colloids and Interface Science**. Disponível em:< <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.05.004>>, acesso em: 17 de mar de 2015. 2014.

MEIRELES, C. S. **Síntese e caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose obtido a partir da celulose do caroço de manga e do jornal**. 2011. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

MENDES, P. R. A. **Integração de processos físicos-químicos e oxidativos avançados no tratamento de efluentes da indústria de laticínios**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

MIKOLASCH, A., SCHAUER, F. Fungal laccases as tools for the synthesis of new hybrid molecules and biomaterials. **Appl. Microbiol Biotechnol.**, v. 82, p. 605 – 624, 2009.

MILÉO, P. C. **Aplicações da celulose de palha de cana-de-açúcar: obtenção de derivados partindo da celulose branqueada e de biocompósitos com poliuretana obtida a partir de óleo de mamona (*Ricinus communis* L.)**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

MILÉO, P.C. **Estudo do uso de ligninas como agente compatibilizante em compósitos de polipropileno reforçados com celulose de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2015. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

MIRANDA, I. C. **Aproveitamento energético a partir de resíduos de biomassa: bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2009. Dissertação. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 7<sup>th</sup> ed. New York: John Wiley, 2013. 698 p.

MORALES, J. F.; BOEKEL, M. A. J. S. Van. A study on advanced Maillard reaction in heated casein/sugar solutions: colour formation. **International Dairy Journal**, v. 8, n. 10-11, p. 907-915, 1999.

MORIYA, R. Y. **Uso de xilanases e lacases de microrganismos no branqueamento de polpas organosolv de palha de cana-de-açúcar e estudo dos derivados celulósicos obtidos**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.

MOROZOVA, O. V.; SHUMAKOVICH, G.P.; GORBACHEVA, M.A.; SHLEEV, S. V.; YAROLOV, A. I. "Blue" Laccases. **J Biochem**, v. 72, n. 10, p. 1136-1150, 2007.

NAKANISHI, S.C.; GONÇALVES, A.R.; BALLINAS, M.L.; GONZALEZ, G. Obtainment polymeric composite membranes from lignocellulosic components of sugarcane bagasse for use in wastewater treatment. **Desalination and Water treatment**, v.27, n.1-3, p.66-71, 2011.

NASATTO, P. L; PIGNON, F.; SILVEIRA, J. L. M.; DUARTE, M. E. R.; NOSEDA, M. D.; RINAUDO, M. Methylcellulose, a Cellulose Derivative with Original Physical Properties and Extended Applications. Review. **Polymers**, v. 7, p. 777-803, 2015.

NAVARRO, R. M. S. **Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

NEUREITER, M.; DANNER, H.; THOMASSER, C.; SAIDI, B.; BRAUN, R. Dilute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 98-100, p. 50-55, 2002.

OGATA, B. H. **Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial uso em biorrefinarias**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

OLIVEIRA, F. M. V. **Avaliação de diferentes pré-tratamentos e deslignificação alcalina na sacarificação e fermentação simultânea da celulose de palha de cana.** 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

OLIVEIRA, G. C. **Síntese e caracterização da metilcelulose a partir do jornal reciclado para utilização como aditivo na construção civil.** 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

OLIVEIRA, R. L.; VIEIRA, J. G.; BARUD, H. S.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; RODRIGUES FILHO, G.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADEQQ, Y. Synthesis and characterization of methylcellulose produced from bacterial cellulose under heterogeneous condition. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 26, n. 9, p. 1861-1870, 2015.

PANDA, H. **The complete book on gums and stabilizers for food industry.** Kamla Nagar - New Delhi: Editora Asia Pacific Business Press Inc, 106-E, 2010.

PARKER, W. F.; BURROWAY, G. L. Method of bleaching cellulosic materials with hydrogen peroxide. **United States Patent Office**, US 3193445, 1965.

PEREIRA, L. G. F. **Desenvolvimento de materiais catalíticos à base de óxidos mistos para a decomposição do monopropelente peróxido de hidrogênio.** 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M. L., **Celulose e papel:** tecnologia de fabricação de pasta celulósica. 2ª Ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - Centro Técnico em Celulose e Papel, 1988. v. 1.

PINTO, A. C. R. T. **Caracterização do secretoma de *Aspergillus oryzae* crescido em estado sólido de bagaço de cana.** 2012. Dissertação (Mestrado em Biologia Molecular) - Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

PUGLIA, D.; TOMASSUCCI, A.; KENNY, J. M. Processing, properties and stability of biodegradable composites based on mater-bi1 and cellulose fibre. **Polym. Adv. Technol.**, v. 14, p. 749–756, 2003.

PQ Corporation. PQ® Products and Services for the Pulp and Paper Industry. Papel e Celulose, 2012. Disponível em: < <http://www.pqcorp.com/pc/North-America/Mercados/Papel-e-Celulose>>. Acesso em 04 de fevereiro de 2016.

RABELO, S. C.; CARRERE, H.; MACIEL FILHO, R.; COSTA, A. C. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 7887–7895, 2011.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Quim. Nova**, v. 26, n. 6, p. 863-871, 2003.

RAO, Y.; XIANG, B. Determination of total ash and acid-insoluble ash of Chinese herbal medicine *Prunellae spica* by infrared spectroscopy. **Yakugaku Zasshi**, v. 129, n. 7, p. 881-886, 2009.

RAPPE, C.; ANDERSSON, R.; BERGQVIST, P. A.; BROHEDE, C.; HANSSON, M.; KJELLER, L. O.; LINDSTROEM, G.; MARKLUND, S., NYGREN, M. **Chemosphere**. 16<sup>a</sup> Ed, 1987. 1603p.

ROCHA, G. J. M.; SILVA, F. T.; CURVELO, A. A. S; ARAÚJO, G. T. A Fast and Accurate Method for Determination of Cellulose and Polyoses. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 5, 1997. Curitiba. p.53

RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; VIEIRA, J. G.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; BARUD, H. S.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 205-210, 2007.

RODRIGUES, M. I.; IEMAA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos**. Campinas: Casa do Pão Editora, 2005.

ROCHA, G. J. M.; NASCIMENTO, V. M.; GONÇALVES, A. R.; SILVA, V. F. N.; MARTÍN, C. Influence of mixed sugarcane bagasse samples evaluated by elemental and physical–chemical composition. **Industrial Crops and Products**, v. 64, p. 52–58, 2015.

RUZENE, D. S. **Obtenção de polpas de dissolução por processos organosolov a partir de palha ou bagaço de cana-de-açúcar**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2005.



SALVADOR, E.; CALDAS, P.; G. MANFREDI, V.; SILVA, F. A. **Utilização de sulfato de magnésio na linha de branqueamento da bahia sul.** Icep01. Disponível em: <[http://www.eucalyptus.com.br/icep01/elias\\_salvador.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/icep01/elias_salvador.pdf)>, acesso em 12 de março de 2015, 2002.

SÁNCHEZ, O.J.; CARDONA, C. A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. **Bioresour Technol.**, v. 99, n.13, p.5270-95, 2008.

SANTIAGO, A. S.; NETO, C. P.. Impact of Kraft Process Modifications on Eucalyptus globulus Pulping Performance and Polysaccharide Retention. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p. 7433-7440, 2008.

SANTOS, F. A.; QUÉIROZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SEABRA, J. E. A. **Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil.** 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

SENAI CETCEP. CENTRO DE TECNOLOGIA EM CELULOSE E PAPEL. **Branqueamento de Celulose.** Apostila do Curso de Especialização em Celulose e Papel, 2001.

SILVA, M. K.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Influência da antraquinona no tempo e temperatura de cozimento de Eucalyptus grandis. In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, Florianópolis, 2014.

SILVA, V. F. **Estudos de pré-tratamento e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção de etanol celulósico.** 2009. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena, 2009.

SILVA, V. L. **Aproveitamento sustentável do bagaço de cana de açúcar para obtenção do acetato de celulose.** 2014. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Natal, 2014.

SIRVIÖ, J. A.; LIIMATAINENA, H.; VISANKO, M.; NIINIMÄKI, J. Optimization of dicarboxylic acid cellulose synthesis: reaction stoichiometry and role of hypochlorite scavengers. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 73–77, 2014.

SOLOMON, E. I., SUNDARAM, U. M., MACHONKIN, T. E. Multicopper oxidases and oxygenases. **Chemical Reviews**, v. 96, p. 2563 - 2606, 1996.

SOUSA, V. M. Z. **Desenvolvimento de novas metodologias para o pré-tratamento e hidrólise do bagaço de cana para a produção de etanol celulósico**. Monografia (Bacharelado em Engenharia de Energia) – Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

STEINMEIER, H. Acetate manufacturing, process and technology. **Macromolecular Symposium**, v. 208, p. 49-60, 2004.

SUN, J. X.; SUN, X. F.; ZHAO, H.; SUN, R. C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v.84, p.331-339, 2004.

TAIZ, L., ZEIGER, E. Cell wall: structure, biogenesis and expansion. **Plant Physiology**, v.1, p. 313- 338, 2009.

THE CHLORINE MANUAL. 6<sup>a</sup> Ed. Washington: The Chlorine Institute, 2000.

THYGESEN, A.; ODDERSHEDE, J.; LILHOLT, H.; THOMSEN, A. B.; STAHL, K. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. **Cellulose**, v.12, p.563-576, 2005.

TRIANA-HERNÁNDEZ, O.; LEÓN-MARTÍNEZ, T. S.; CÉSPEDES-VÁZQUEZ, M. I.; CÁMARA-PÉREZ, A. Caracterización de los residuos de la cosecha de la caña de azúcar almacenados a granel ICIDCA. **Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar**, v. 48, n. 1, p. 65-70, 2014.

VALLS, C.; RONCERO, M. B. Using both xylanase and laccase enzymes for pulp bleaching. **Bioresour Technol.**, v. 100, n. 6, 2008.

VELÁZQUEZ, D. L.; HERNÁNDEZ-SOSA, A. R.; PÉREZ, E. Effect of the degree of substitution in the transition temperatures and hydrophobicity of hydroxypropyl cellulose esters. **Carbohydrate Polymers**, v. 125, p. 224–231, 2015.

VIEIRA, J. G. **Síntese e caracterização da metilcelulose, a partir do bagaço de cana-de-açúcar, para utilização como aditivo na construção civil.** 2009. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

VIEIRA, J. G. **Produção da metilcelulose a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar usando dois agentes metilantes: sulfato de dimetila e iodometano, para aplicação como aditivo na formulação de argamassas.** 2012. Tese (Doutorado em Química) – Programa Multiinstitucional de Doutorado em Química – UFG/UFMS/UFU, Uberlândia, 2012.

VIERA, R. G. P.; RODRIGUES FILHO, G.; DE ASSUNÇÃO, R. M. N.; MEIRELES, C. S.; VIEIRA, J. G.; DE OLIVEIRA, G. S. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 182–189, 2007.

VISSER, J.; BELDMAN, G.; SOMEREN, M. A. K.; VORAGEN, A. G. J. Xylans and Xylanases. **Progress in Biotechnology**, v. 7, p. 315-378, 1992.

WUESTENBERG, T. **Cellulose and cellulose derivatives in the food industry: fundamentals and applications.** Pinneberg: Wiley-VCH, 2014.

XU, F. *et al.* A study of a series of recombinant fungal laccases and bilirubin oxidase that exhibit significant differences in redox potential, substrate specificity, and stability. **Biochim. Biophysica Acta**, v. 1292, p. 303-311, 1996

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v.86, p.1781-1788, 2007.

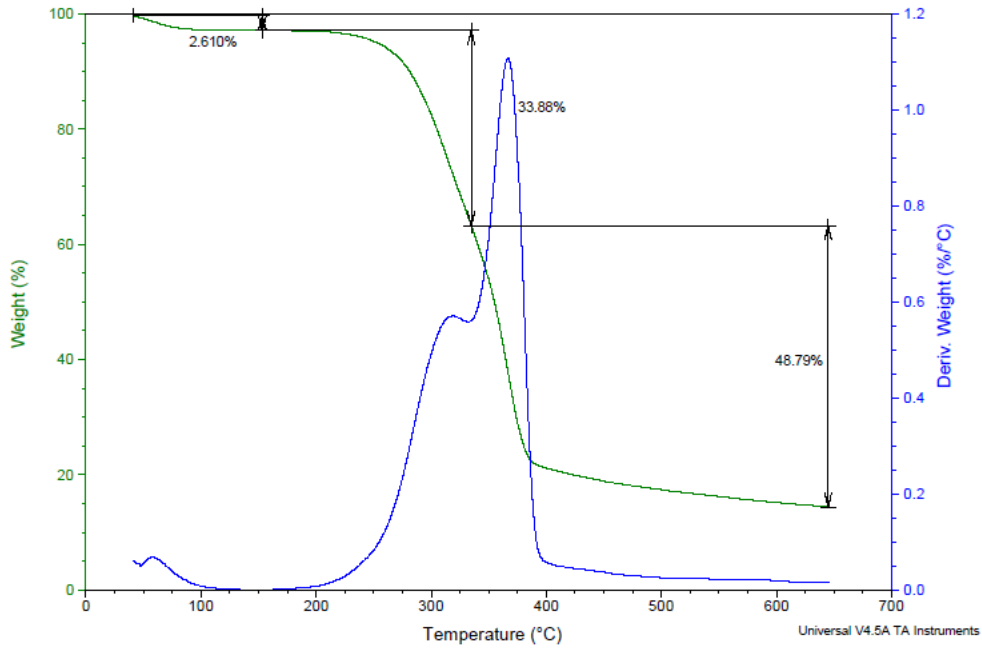
YE, D. **Preparation of methylcellulose from annual plants.** Tese (Doutorado). Universitat Rovira i Virgili, 2005.

ZHANG, L. N.; RUAN, D.; GAO, S. J. Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution. **Journal of Polymer Science. Part B – Polymer Physics**, v.40, p.1521-1529, 2002.

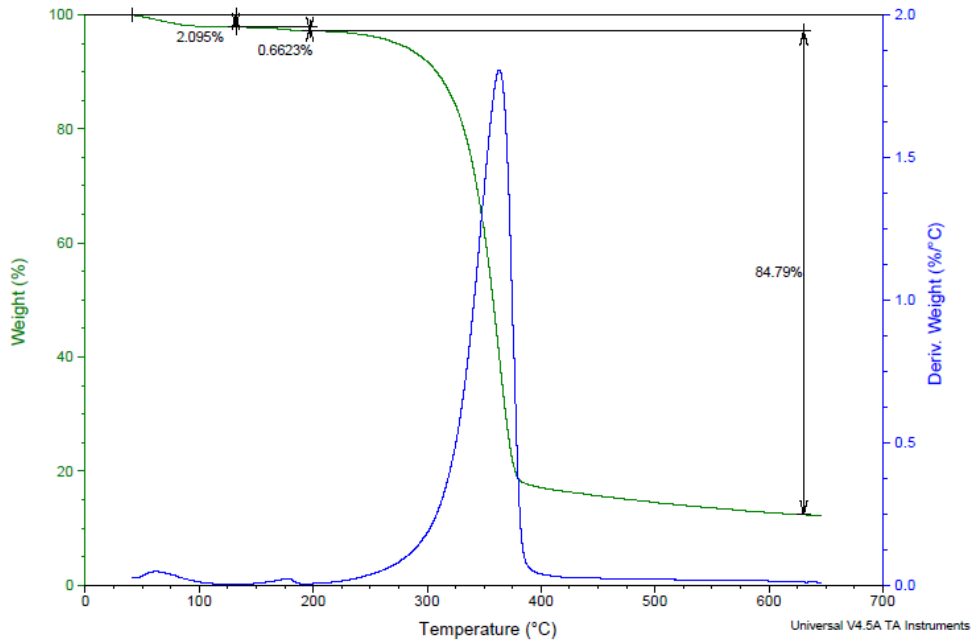
ZHBANKOV, R. G. **Infrared spectra of cellulose and its derivatives.** Consultants Bureau. Universidade de Michigan, 1966.

ANEXOS

ANEXO A – Curva termogravimétrica e derivada da curva gravimétrica com porcentagens de perda para bagaço de cana.



ANEXO B – Curva termogravimétrica e derivada da curva gravimétrica com porcentagens de perda para bagaço de celulose.



ANEXO C – Curva termogravimétrica e derivada da curva gravimétrica com porcentagens de perda para metilcelulose.

