

DANILA MORAIS DE CARVALHO

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E POLPAÇÃO ETANOL/SODA DO
BAGAÇO E DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2012

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

C331c
2012

Carvalho, Danila Morais de, 1984-

Caracterização físico-química e polpação etanol/soda do
bagaço e da palha de cana-de-açúcar / Danila Morais de
Carvalho. – Viçosa, MG, 2011.
xiv, 150f. : il. ; 29cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Resíduos orgânicos. 2. Cana-de-açúcar. 3. Bagaço de
cana. 4. Palha. 5. Polpação. I. Universidade Federal de
Viçosa. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.986

DANILA MORAIS DE CARVALHO

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E POLPAÇÃO ETANOL/SODA DO
BAGAÇO E DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 13 de fevereiro de 2012.

José Lívio Gomide
(Coorientador)

Teresa Cristina Fonseca da Silva

Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

*A Deus, por todas as alegrias e certezas,
milagres e sonhos durante esta caminhada.*

“A vida é muito curta para ser pequena...”
(Benjamim Disraeli)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo AMOR MAIOR que me mantém e conduz.

Aos meus pais, José Helvécio e Mariíinha, pelo amor incondicional, a ao meu irmão Diego, por todo o apoio e carinho.

Aos meus amigos, do LCP, de Viçosa, de Coronel Fabriciano, Huelva ou mesmo de outros lugares pelo mundo afora, por todo o incentivo e ajuda.

Aos meus familiares que comigo compartilham minhas angústias e conquistas, pela motivação e confiança.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pela oportunidade da realização deste curso.

À Capes, pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao meu orientador, Jorge Luiz Colodette, pela orientação, compreensão e ensinamentos durante todo este período de convivência. Por toda a contribuição ativa que teve para a formação da profissional que pretendo ser.

Ao professor Márcio Henrique Pereira Barbosa e ao Marcos Roberto Soares, responsáveis pelo Centro de Pesquisa e Experimentação de Cana-de-açúcar e a todo o pessoal envolvido na disponibilização, corte e processamento preliminar realizado nos materiais utilizados neste estudo.

Aos professores Francisco López Baldovín e Manuel Jesús Días Blanco, ao pesquisador Juan Carlos García e aos demais profissionais do Departamento de Engenharia Química, Química Física e Química Orgânica da Universidade de Huelva (UHU), que contribuíram para a realização de parte deste estudo. Agradeço a ajuda técnica e operacional disponibilizada.

E novamente a Deus, por me permitir toda essa linda história, e depois de toda essa trajetória já percorrida ter a certeza que cada momento vivido vale a pena, e cada

uma dessas pessoas acima listadas (citadas ou lembradas), são partes do que hoje eu sou!

OBRIGADA!

BIOGRAFIA

DANILA MORAIS DE CARVALHO, filha de Maria das Graças Moraes Carvalho e José Helvécio de Carvalho, nasceu em 04 de outubro de 1984 na cidade de Coronel Fabriciano, Minas Gerais.

Em 2002, iniciou o curso técnico de Química Industrial no CET-Timóteo CEFET/MG, tendo concluído no ano de 2003. Em atendimento às exigências do Curso Técnico de Química Industrial, estagiou na empresa Cenibra, localizada no município de Belo Oriente, no período de fevereiro a dezembro de 2004. Ainda no ano de 2004, ingressou no curso Pós-Técnico de Celulose e Papel no Colégio Universitário Padre de Man, em Coronel Fabriciano/MG, concluindo-o no mesmo ano.

Em 2005, ingressou no curso de Engenharia Florestal, na Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa, Minas Gerais. Durante a graduação desenvolveu diversas atividades como iniciação científica e estágios no Laboratório de Celulose e Papel/ UFV e na empresa Fibria – Unidade Jacareí/SP.

Em janeiro de 2010, concluiu o curso de Engenharia Florestal e, em março deste mesmo ano, iniciou o curso de Pós-Graduação em Ciência Florestal, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa. Durante o mestrado, desenvolveu parte do experimento no departamento de Engenharia Química, Química Física e Química Orgânica da Universidade de Huelva, em Huelva, Espanha. Concluiu os requisitos necessários à obtenção do título de *Magister Scientiae* em fevereiro de 2012.

SUMÁRIO

RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
1 INTRODUÇÃO GERAL	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Indústria de celulose e papel: aspectos gerais	3
2.2 Indústria canavieira: a história e o cenário atual	6
2.3 Cana-de-açúcar	7
2.4 Bagaço de cana: potencialidades deste resíduo	9
2.4.1 Bagaço de cana: aspectos gerais	9
2.4.2 Produção de polpa celulósica	10
2.4.2.1 Inconvenientes	10
2.4.2.2 Polpação kraft	11
2.4.2.3 Polpação organosolve	12
2.4.2.4 Branqueamento	13
2.4.2.5 Experiência industrial	14
2.4.3 Extração de hemiceluloses	14
2.4.3.1 Solventes orgânicos neutros	14
2.4.3.2 Pré-hidrólise	15
2.4.3.3 Extração alcalina	15
2.4.3.4 Peróxido de hidrogênio	16
2.4.3.5 Enzimas	16
2.4.4 Geração de Energia	17
2.4.5 Alimentação animal	18

2.5	Palha de cana: potencialidades deste resíduo	18
2.5.1	Palha de cana: aspectos gerais	18
2.5.2	Compostagem.....	19
2.5.3	Produção de polpa celulósica	20
2.5.4	Geração de Energia.....	21
2.5.5	Destinações alternativas	21
2.6	Processo organosolve.....	22
2.6.1	Polpação organosolve	22
2.6.1.1	Deslignificação do processo organosolve	24
2.6.2	Lavagem organosolve	25
2.6.3	Recuperação química	26
2.7	Biorrefinaria	26
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		30
CAPÍTULO 1		36
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MORFOLÓGICA DO BAGAÇO E DA PALHA DA CANA-DE-AÇÚCAR		36
RESUMO		36
ABSTRACT		37
1	INTRODUÇÃO.....	38
2	MATERIAIS E MÉTODOS	40
2.1	Materiais.....	40
2.2	Métodos.....	41
2.2.1	Análises químicas	41
2.2.2	Análises físicas	42
2.2.3	Análises morfológicas.....	43
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
3.1	Composição química.....	46
3.1.1	Constituintes inorgânicos	46
3.1.2	Constituintes orgânicos	48
3.1.2.1	Extrativos.....	48
3.1.2.2	Lignina.....	48
3.1.2.3	Carboidratos.....	51
3.1.3	Reatividade da lignina	55

3.1.4	Análise elementar	56
3.2	Análises físicas	57
3.2.1	Poder calorífico superior	57
3.2.2	Densidade básica e à granel	58
3.3	Análises morfológicas.....	59
4	SUMÁRIO DOS RESULTADOS	64
5	CONCLUSÃO.....	65
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
	CAPÍTULO 2	70
	POLPAÇÃO ETANOL/SODA DO BAGAÇO E DA PALHA DA CANA-DE- AÇÚCAR	70
	RESUMO	70
	ABSTRACT	71
1	INTRODUÇÃO.....	72
2	MATERIAIS E MÉTODOS	75
2.1	Materiais.....	75
2.2	Métodos.....	76
2.2.1	Desenho experimental.....	76
2.2.2	Polpação	82
2.2.3	Lavagem.....	83
2.2.4	Desfibramento	84
2.2.5	Procedimentos analíticos.....	84
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	86
3.1	Resultados para o bagaço de cana	87
3.1.1	Rendimento e características das polpas.....	87
3.1.2	Retenção de glicanas e xilanas na polpação.....	89
3.1.3	Modelos matemáticos ajustados para as variáveis dependentes	90
3.1.4	Variação das variáveis dependentes em função das variáveis independentes normalizadas.....	91
3.1.5	Superfícies de resposta.....	93
3.2	Resultados para a palha de cana	112
3.2.1	Rendimento e características das polpas.....	112
3.2.2	Retenção de glicanas e xilanas na polpação.....	114

3.2.3	Modelos matemáticos ajustados para as variáveis dependentes	115
3.2.4	Variação das variáveis dependentes em função das variáveis independentes normalizadas.....	116
3.2.5	Superfícies de resposta.....	118
4	SUMÁRIO DOS RESULTADOS	137
5	CONCLUSÃO.....	139
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	140
3	CONCLUSÃO GERAL.....	143
	APÊNDICES	144

RESUMO

CARVALHO, Danila Morais de, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2012. **Caracterização físico-química e polpação etanol/soda do bagaço e da palha de cana-de-açúcar.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Coorientador: José Lívio Gomide.

O bagaço e a palha da cana-de-açúcar são dois resíduos da indústria sucroalcooleira ricos em componentes lignocelulósicos, com quantidades representativas de celulose e hemiceluloses em sua composição e passíveis de serem utilizados em processos de biorrefinaria. Este estudo teve por objetivo caracterizar química, física e morfologicamente os materiais, além de otimizar o processo etanol/soda para a polpação destes materiais. O trabalho está dividido em dois capítulos, sendo os resultados de caracterização apresentados no capítulo 1 e de polpação no capítulo 2. Foram utilizados bagaço e palha de cana-de-açúcar (UFV/RIDES A RB867515) colhida aos 5 meses de idade. Esses materiais foram analisados quanto às suas propriedades químicas, físicas e morfológicas. No capítulo 1 foi concluído que os principais componentes destes materiais foram de glicanas, xilanas e ligninas, com valores de 41,8%, 24,8% e 21,4% para o bagaço e 41,4%, 26,0% e 16,2% para a palha, respectivamente. A relação H:G:S do bagaço (1: 2,1: 2,2) foi mais favorável para desconstrução química que a da palha (1: 3,7: 1,7). A palha apresentou valores elevados de cinzas (7,9%) e sílica (5,8%) em relação ao bagaço (2,3% cinzas e 1,4% sílica). Os teores de extrativos totais do bagaço e da palha foram de 15,0 e 12,2%, respectivamente. As densidades básica e à granel do bagaço foram de 131 e 76 kg/m³ e da palha foram de 173 e 64 kg/m³, respectivamente. As análises morfológicas dos materiais os caracterizam como fibra curta, com comprimentos médios de 1,59 e 1,61 mm para bagaço e palha, respectivamente. No capítulo 2 foi avaliado o processo etanol/soda para polpação do bagaço e da palha num

desenho experimental fatorial de composição central com três variáveis independentes e três diferentes níveis para cada uma delas. Foram mantidas fixas a relação licor/matéria (14/1 L/kg) e as cargas de soda de 15 e 10% para o bagaço e a palha, respectivamente. Conclui-se que o bagaço de cana é mais adequado para a produção de polpa de celulose que a palha. A condição ótima de polpação do bagaço ao número kappa $12,0 \pm 0,3$ foi 195°C por 90 minutos na concentração de 25% de etanol no licor de cozimento e 15% de soda base matéria seca; nesta condição a retenção de glicanas e xilanas na polpa foi de aproximadamente 69 e 42%, respectivamente. A condição ótima de polpação da palha ao número kappa $12,0 \pm 0,3$ foi 195°C por 150 minutos na concentração de 25% de etanol no licor de cozimento e 10% de soda base matéria seca; nesta condição a retenção de glicanas e xilanas na polpa foi de aproximadamente 54 e 30%, respectivamente.

ABSTRACT

CARVALHO, Danila Morais de, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2012. **Characterization and soda/ethanol pulping of sugarcane bagasse and straw.** Adviser: Jorge Luiz Colodette. Co-adviser: José Lívio Gomide.

The bagasse and straw of sugar cane are two kinds of the sugar industry waste, they are rich in lignocellulosic components, such as cellulose and hemicellulose, which can be used in biorefinery processes. This study aimed to characterize chemical, physical and morphological materials and optimize the process soda/ethanol pulping of these materials. The work was divided into two chapters, the characterization results will be presented in Chapter 1 and pulping in Chapter 2. Bagasse and straw were used for sugar cane (UFV / RIDESA RB867515), harvested at 5 months old. These materials were analyzed for their chemical, physical and morphological characteristics. In Chapter 1 it was concluded that the main components of these materials were glucans, xylan and lignin, with values of 41.8%, 24.8% and 21.4% for bagasse and 41.4%, 26.0% and 16.2% for the straw, respectively. The ratio H: G: S bagasse (1: 2.1: 2.2) was more favorable for the chemical deconstruction of the straw (1: 3.7: 1.7). The straw showed high levels of ash (7.9%) and silica (5.8%) compared to bagasse (2.3% ash and 1.4% silica). The content of total extractives of bagasse and straw were 15.0 and 12.2%, respectively. The basic density and bulk density of bagasse were 131 and 76 kg/m³; for straw they were 173 and 64 kg/m³, respectively. The morphological analysis of the materials classified fibers as short, with average lengths of 1.59 and 1.61 mm for bagasse and straw, respectively. In chapter 2, it was evaluated the process of soda/ethanol pulping of bagasse and straw in a factorial experimental design with three central composition of independent variables and three different levels for each. It was kept fixed relative to liquor / material (14/1 L/kg) and loads of soda for 15 and 10%

bagasse and straw, respectively. It was concluded that sugarcane bagasse is more suitable for the production of cellulose pulp than straw. The optimum condition of bagasse pulping to kappa number 12.0 ± 0.3 was 195°C for 90 minutes at a concentration of 25% ethanol in the cooking liquor and soda 15% dry matter basis. In this condition, the retention of glycans and xylans on pulp was approximately 69 and 42%, respectively. The great condition of the straw pulping for kappa number of 12.0 ± 0.3 was 195°C for 150 minutes at a concentration of 25% ethanol in the cooking liquor and soda 10% dry matter basis. In this condition, the retention of glycans and xylans on pulp was approximately 54 and 30%, respectively.

1 INTRODUÇÃO GERAL

Para uma melhor organização dos assuntos abordados neste estudo, o mesmo foi dividido em dois capítulos. O primeiro trata a respeito da caracterização química, física e morfológica dos materiais de trabalho (bagaço e palha de cana-de-açúcar). Já o segundo capítulo, aborda os processos de polpação etanol/soda dos materiais vegetais, para potencial utilização na fabricação de papel tissue e miolo de papelão.

A economia mundial passa atualmente por grandes mudanças que têm sido cada vez mais influenciadas pelas alterações climáticas que o planeta vem sofrendo. Indústrias de transformação que utilizam a biomassa vegetal correspondem aos principais alvos destas mudanças, que, além de buscar fontes energéticas mais limpas, tem investido esforços na busca de uma melhor utilização dos recursos naturais, aumentando a eficiência de processo ao mesmo tempo em que reduz a pressão sobre áreas de plantios. Estudos que correlacionem a utilização de uma matriz energética mais limpa e o incremento na eficiência da utilização dos recursos naturais têm, ainda, que relacionar esses dois fatores com a garantia da qualidade do produto final; o que torna mais desafiadora essa nova visão de desenvolvimento inserida nos setores de produção.

O setor de celulose branqueada encontra-se em pleno desenvolvimento no Brasil. Segundo estatísticas do ano de 2009, o país ocupa a quarta posição entre os países que mais produzem celulose no mundo, sendo o primeiro na produção de celulose de fibra curta e o nono na produção de papel (BRACELPA, 2011). Com essas posições de destaque ocupadas pelo país, a busca por inovações tem motivado este setor a ousar, não só no que diz respeito à utilização de outras matérias-primas e processos de produção, como também na capacidade de valer-se de outros ramos industriais como inspiração para garantir ao setor de celulose branqueada a sustentabilidade e qualidade de sua produção.

No Brasil, o eucalipto é a madeira mais utilizada para a obtenção industrial de polpa de celulose branqueada, o que se deve à qualidade das fibras de celulose presentes na madeira deste gênero e à alta produtividade dos plantios, que alcança atualmente 44 m³/ha/ano de incremento médio anual em florestas clonais, com potencial para alcançar até 70 m³/ha/ano (BRACELPA, 2011).

A utilização de eucalipto na indústria de celulose e papel é bem consolidada. No entanto, a possibilidade da utilização de gramíneas como a cana-de-açúcar, o bambu e o capim-elefante para agregar valor à essa indústria – utilizando-se o novo conceito de biorrefinaria – vem sendo grandemente estudada.

A cana-de-açúcar é largamente utilizada no Brasil pela indústria sucroalcooleira. Entretanto, a geração de resíduos proveniente dessas indústrias é inevitável, sendo que os mais representativos resíduos gerados são o bagaço e a palha. Ambos são materiais fibrosos lignocelulósicos com grande potencial de aplicação na indústria de polpa de celulose, especialmente utilizando-se do conceito de biorrefinaria (CARASCHI *et al.*, 1996; ANDRADE *et al.*, 2001; TITA *et al.*, 2002; CANILHA *et al.*, 2007; ALMEIDA, 2008; BRIENZO *et al.*, 2009; BOECHAT, 2010). A palha e o bagaço da cana-de-açúcar apresentam composições químicas adequadas e baixo custo de obtenção (CANILHA *et al.*, 2007, MARABEZI, 2009; WOLF, 2011), o que viabiliza suas utilizações para a produção de celulose.

O objetivo deste estudo foi avaliar a utilização dos resíduos provenientes da indústria sucroalcooleira (bagaço e palha da cana-de-açúcar) na indústria de celulose por meio da caracterização física, química e morfológica destes materiais, bem como das suas conversões em polpa de celulose pelo processo etanol/soda, para potencial utilização na fabricação de papel tissue e miolo de papelão.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Indústria de celulose e papel: aspectos gerais

A economia mundial passa atualmente por grandes mudanças que têm sido cada vez mais influenciadas pelas alterações climáticas que o planeta vem sofrendo. Indústrias de transformação correspondem aos principais alvos destas mudanças, que além de buscar fontes energéticas mais limpas, tem investido esforços na busca de uma melhor utilização dos recursos naturais, aumentando a eficiência de processo ao mesmo tempo em que reduz a pressão sobre áreas de plantios. Estudos que correlacionem a utilização de uma matriz energética mais limpa e o incremento na eficiência da utilização dos recursos naturais têm, ainda, que relacionar esses dois fatores com a garantia da qualidade do produto final; o que torna mais desafiadora essa nova visão de desenvolvimento inserida nos setores de produção.

Apesar de a crise econômica mundial – ocorrida há alguns anos – ter desacelerado certos ramos da economia, o setor brasileiro de celulose branqueada encontra-se atualmente em pleno desenvolvimento. O Brasil, segundo estatísticas do ano de 2009, ocupa a quarta posição entre os países que mais produzem celulose no mundo, sendo o primeiro na produção de celulose de fibra curta e o nono na produção de papel (BRACELPA, 2011). Com estas posições de destaque ocupadas pelo país, a busca por inovações tem motivado este setor a ousar, não só no que diz respeito à utilização de outras matérias-primas e processos de produção, como também na capacidade de valer-se de outros ramos industriais como inspiração para garantir ao setor de celulose branqueada a sustentabilidade e qualidade de sua produção.

O processo de produção de celulose branqueada passa por três etapas. A primeira delas é a escolha da madeira, na qual clones selecionados são cultivados a fim

de suprir a demanda de madeira da fábrica. No Brasil, o eucalipto é o gênero mais plantado para a obtenção industrial de polpa de celulose branqueada, o que se deve à qualidade das fibras de celulose presentes na madeira deste gênero e à produtividade dos plantios, que alcança atualmente 44 m³/ha/ano de incremento médio anual em florestas clonais, apresentando um potencial para alcançar até 70 m³/ha/ano (BRACELPA, 2011).

Dados desse mesmo relatório indicam que o país apresenta não só o maior incremento real, como também o maior incremento potencial dentre os países que utilizam madeira de fibra curta em sua atividade industrial. Aliado a isso, o ciclo de corte do eucalipto no Brasil é de 7 anos, o menor dentre as demais espécies de fibra curta cultivadas no mundo para este fim, fazendo com que a combinação de baixo ciclo de corte e rápido crescimento potencialize ainda mais sua utilização no setor industrial brasileiro. Com todos estes indicadores é possível perceber que a necessidade florestal de madeira, tanto em volume quanto em área plantada para a produção de celulose no Brasil, é bem menor em relação a outras regiões do mundo, como por exemplo, Escandinávia e Península Ibérica (BRACELPA, 2011).

Apesar disso, diversos clones são continuamente melhorados e cultivados com o intuito de fornecer uma matéria-prima ainda mais adequada ao setor de produção de celulose brasileiro. Entretanto, mesmo que haja um rigoroso processo de seleção do material genético, ainda assim é possível verificar diferenças no que diz respeito aos componentes formadores da madeira, tanto em relação aos aspectos quantitativos quanto aos qualitativos. Para Latorraca e Albuquerque (2000), as propriedades da madeira são decorrentes das características inerentes da própria madeira e da influência que esta sofre do ambiente no qual se desenvolve.

A segunda etapa é a polpação, cujo processo mais utilizado é o kraft. Nessa fase, o principal objetivo é individualizar as fibras de celulose por meio da retirada da lignina. A quantidade de lignina presente na madeira interfere sobremaneira na eficiência dessa etapa, portanto, menores teores de lignina favorecem o rendimento e reduzem a demanda de álcali ativo (CARDOSO *et al.*, 2011). Entretanto, o tipo de lignina contribui de modo ainda mais efetivo para a dinâmica do processo de polpação, em que esse tipo de lignina presente pode aumentar ou diminuir sua reatividade durante o processo e afetar a branqueabilidade da polpa (GOMIDE *et al.*, 2000). Durante essa etapa, ocorre também a formação dos ácidos hexenurônicos a partir dos ácidos urônicos. Segundo Daniel *et al.* (2003), nas etapas iniciais do cozimento, os ácidos hexenurônicos

começam a ser formados e são mais rapidamente formados quanto maior for a temperatura e a carga alcalina. Com o desenvolvimento do processo de cozimento, o aumento do tempo e da temperatura favorece a degradação dos ácidos hexenurônicos gerados. Além disso, quanto maior a carga alcalina $[OH^-]$, maior será a degradação dos ácidos hexenurônicos formados, como afirmam Gustavsson *et al.* (2000). Em cozimentos kraft, a concentração de sulfeto de sódio não influencia diretamente na cinética da formação/degradação desses ácidos, no entanto sua presença facilita a acessibilidade do licor de cozimento à lignina e, por favorecendo a deslignificação, favorece também a reação dos ácidos hexenurônicos com o licor de cozimento e permitindo maior efetividade das reações de degradação dos ácidos hexenurônicos por meio de sua reação com o hidróxido de sódio presente no licor de cozimento (SIXTA; RUTKOWSKA, 2007).

Por fim, a terceira etapa consiste em, através de sequências definidas, branquear a polpa produzida pela etapa de polpação. Diversos reagentes podem ser utilizados durante a etapa de branqueamento, assim como diferentes tempos, pH e temperaturas são definidos para cada um destes reagentes, de modo a balancear a utilização mais eficiente de cada reagente com o menor custo e perda de qualidade da polpa, e neste sentido estudos têm sido desenvolvidos (GOMES, 2006; MILAGRES *et al.*, 2011).

A utilização de eucalipto nesse setor já se encontra bem consolidada, no entanto a possibilidade da utilização de gramíneas, como a cana-de-açúcar, o bambu e o capim-elefante para agregar a produção de polpa celulósica, vem cada vez mais impulsionando estudos que contemplam, ainda, o aproveitamento de resíduos dessas matérias-primas provenientes de outros segmentos industriais. A composição química apresentada pelos materiais fibrosos é o que possibilita a utilização desses vegetais na indústria de celulose. Materiais fibrosos como palha (composta pela parte foliar da cana e porção apical dos colmos), bagaço da cana-de-açúcar, bambu ou capim-elefante apresentam bons valores de hemicelulose em sua constituição (TAMOLANG *et al.*, 1980; ZANINE *et al.*, 2005; CANILHA *et al.*, 2007). Além disso, essas matérias-primas são abundantes, ricas em compostos lignocelulósicos e para sua aquisição demandam pouco investimento financeiro, o que é altamente vantajoso em processos de biorrefinaria visando à produção de etanol e de xilooligômeros (WOLF, 2011). Utilizar tais matérias-primas no sentido de incrementar da produção convencional de celulose pode ser uma alternativa interessante, uma vez que beneficiaria a qualidade da polpa kraft por um baixo custo.

2.2 Indústria canavieira: a história e o cenário atual

A história da cana-de-açúcar no Brasil começou nos primeiros anos da colonização, quando, em 1515, os primeiros exemplares de cana-de-açúcar provenientes da ilha da Madeira foram introduzidos pelos portugueses no território nacional. Já em 1532, a capitania de São Vicente contava com o primeiro engenho para processamento da cana da colônia. O material foi o primeiro recurso de exploração cultivado utilizado pelos colonizadores. Os primeiros plantios instalaram-se na costa nordestina e rapidamente se desenvolveram, sendo que a produção de açúcar colonial em pouco tempo começou a se destacar tanto no velho quanto no novo mundo, de modo que desde essa época a cana-de-açúcar já despontava como cultura de importante papel para a economia brasileira (CIB, 2009).

Inicialmente instalado na região Nordeste do Brasil, o cultivo da cana-de-açúcar desenvolveu-se e expandiu-se, ocupando as demais regiões do país e contribuindo para que hoje o Brasil apresente novamente o primeiro lugar no *ranking* mundial da cultura. Esta atende a, principalmente, duas indústrias: a de açúcar e a de álcool, sendo que a produção de açúcar brasileira responde sozinha por 45% de todo o açúcar comercializado no mundo, e figura, juntamente com os Estados Unidos, 70% da produção de etanol mundial. Como o etanol de milho produzido pelos Estados Unidos é principalmente utilizado no mercado interno, o etanol brasileiro corresponde a 54% de todo o etanol de exportação comercializado (CIB, 2009).

Ocupando somente 2,3% do território agrícola brasileiro, os 8,1 milhões de hectares no qual o vegetal é cultivado chegaram a produzir 563 milhões de toneladas de cana na safra 2008/2009. Da área nacional utilizada para o plantio da cana-de-açúcar, cerca de 1% é utilizada para plantio de cana destinada à produção de etanol (CIB, 2009).

A posição de destaque que o país ocupa no mercado mundial por meio dos produtos gerados pela cana-de-açúcar conta, ainda, com diversas contribuições tecnológicas. Dentre elas está o aprimoramento do cultivo do vegetal, que tem desenvolvido variedades de cana mais produtivas e resistentes, o desenvolvimento de melhores técnicas de colheita e processamento, bem como os resultados satisfatórios encontrados em estudos de mapeamento genético; o que seria de grande valia para programas de melhoramento genético assistido por meio de marcadores moleculares e sistemas de biotecnologia (CIB, 2009).

2.3 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é um vegetal pertencente à família Poaceae e do gênero *Saccharum*. Trata-se de uma monocotiledônea alógama, ou seja, que se reproduz por meio de fecundação cruzada. O vegetal pode apresentar raízes, caules, folhas e flores. O sistema radicular é do tipo fasciculado com raízes tipicamente fibrosas. O caule é do tipo colmo, segmentado em nós e entrenós. Os nós abrigam as gemas do vegetal responsáveis pela propagação da planta e é desse segmento que saem as folhas do vegetal. Os entrenós são suculentos e ricos em açúcares, estes apresentam uma porção fibrosa principalmente concentrada nas extremidades do colmo, quando visto em corte transversal, e uma parte esponjosa, denominada medula. As folhas, que apresentam seu ponto de inserção no caule nos nós, apresentam bainha e as nervuras secundárias são paralelas entre si. São, ainda, lanceoladas, lineares, largas e agudas, com filotaxia alterna. A florescência é do tipo panicular e desenvolve-se a partir do último entrenó. As flores são hermafroditas de fecundação cruzada (SILVA JÚNIOR *et al.*, 2010). A floração pode tanto ser prematura como tardia e varia de indivíduo para indivíduo, assim como a abundância de flores, que pode ser em excesso, como também ausente.

Quando cultivada a cana-de-açúcar forma culturas perenes. Os cultivares utilizados desse vegetal na atualidade são originários da Ásia e pertencem ao gênero *Saccharum*. O cultivo da cana-de-açúcar no Brasil vem desde a colonização e seu plantio adapta-se tanto ao clima tropical quanto ao subtropical (SOUZA; SANTOS, 2002). Embora amplamente difundida em todos os continentes, a faixa de ocorrência da cana-de-açúcar no mundo corresponde à das palmeiras (*palm tree line*), ou seja, ao norte e ao sul do equador na região de maior influência do clima tropical, onde ocorre um maior regime de chuvas e incidência solar ao longo do ano (Figura 1).

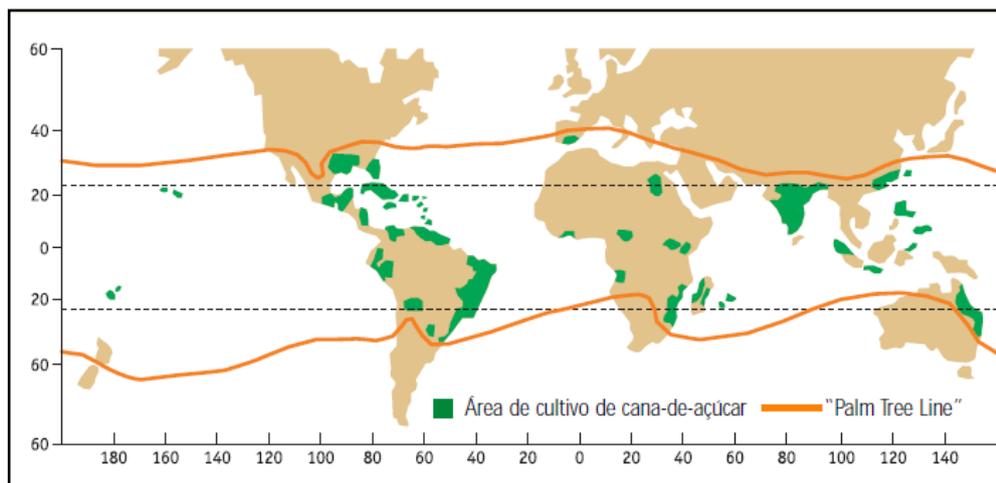


Figura 1 – Localização dos cultivos de cana-de-açúcar no mundo.

Fonte: CIB, 2009.

Atualmente as variedades de cana-de-açúcar plantadas para a produção de álcool e açúcar no Brasil são as originadas dos cruzamentos realizados na ilha de Java no início do século passado. Os cruzamentos foram realizados com o objetivo de inserir em um único indivíduo a alta produção de açúcar da *Saccharum officinarum* – que também apresenta baixa resistência a doenças – com a resistência a doenças apresentada pela espécie rústica *Saccharum spontaneum*, que, por sua vez, apresenta o inconveniente da baixa produção de açúcar. O híbrido gerado apresentava altas produções de açúcar e resistências, tanto a doenças quanto a fatores climáticos e difundiu-se rapidamente pelo país. As duas espécies utilizadas para esse processo de hibridação são consideradas, hoje, como base de melhoramento de diversas variedades melhoradas e plantadas pelo país (CIB, 2009).

Apesar de todas as tentativas de utilização dos subprodutos gerados, seja por utilização destes como matéria-prima para a compostagem na própria área de plantio (URQUIAGA *et al.*, 1991) ou utilização destes resíduos para a geração de produtos com maior valor agregado, existe ainda um excedente de bagaço que pode causar problemas ambientais e de estocagem, caso não seja devidamente disponibilizado (SUN *et al.*, 2004). Diversos trabalhos têm buscado alternativas para a utilização desse subproduto, seja para o preparo de ração animal, para a fabricação de papel e celulose, confecção de compósitos, produção energética (etanol de segunda geração, carvão, briquetes e pellets) ou para a produção de insumos com maior valor agregado por meio de processos fermentativos (CARASCHI *et al.*, 1996; TITA *et al.*, 2002; ANDRADE *et al.*, 2001; SOUZA; SANTOS, 2002; CANILHA *et al.*, 2007; ALMEIDA, 2008; BRIENZO *et al.*, 2009; BOECHAT, 2010).

2.4 Bagaço de cana: potencialidades deste resíduo

2.4.1 Bagaço de cana: aspectos gerais

O bagaço de cana pode ser definido como o que resta dos colmos após o processamento destes para a retirada do caldo e cada 1 tonelada de cana processada produz em torno de 280 kg de bagaço úmidos (SUN *et al.*, 2004). A cultura da cana-de-açúcar no país apresenta uma produtividade média de 85 toneladas por hectare. Cada tonelada de cana processada gera em torno de 140 kg de bagaço base seca (CTC, 2012). Desse modo, por cada hectare de cana plantada são gerados em torno de 12 toneladas de bagaço. Ocupando 2,3% do território agrícola brasileiro, os 8,1 milhões de hectares no qual o vegetal é cultivado chegaram a produzir, na safra 2008/2009, 563 milhões de toneladas de cana (CIB, 2009). Tendo em vista a área cultivada de cana-de-açúcar no país, a geração de bagaço chega a alcançar 97 milhões de toneladas. É o mais significativo resíduo da indústria sucroalcooleira em volume e a cada ano estima-se que gere um excesso de 12 a 15 milhões de toneladas (REZENDE *et al.*, 2002 citado por MACIEL, 2006).

O bagaço trata-se de um resíduo da indústria canavieira formado por três constituintes químicos principais (celulose, hemiceluloses e ligninas), perfazendo, juntos, mais de 90% da massa seca total deste material (PANDEY *et al.*, 2000). Com dimensões de fibras de comprimento entre 1,0 e 1,5 mm e diâmetro de 20 μm , as fibras deste vegetal são classificadas como fibras curtas, semelhante às fibras de eucalipto, que apresentam comprimento entre 0,7 e 1,3mm e diâmetro entre 20 e 30 μm (BOECHAT, 2010).

As células de parênquima respondem por valores entre 30 e 35% da constituição do bagaço de cana. Estas células são responsáveis pelo armazenamento de substâncias nutritivas no vegetal e apresentam parede celular estreita e com baixo conteúdo de celulose.

O bagaço de cana sem extrativos apresenta em torno de 42,4% de celulose, 25,2% de hemiceluloses, sendo as xilanas a mais expressiva hemicelulose do bagaço, 19,6% de ligninas e 1,6% de cinzas, base bagaço seco (BRIENZO *et al.*, 2009). Valores reportados por Maciel (2006) apontam teores de 45, 35 e 15%, respectivamente, para a celulose, hemiceluloses e lignina. Teores de cinzas tradicionalmente encontrados para

madeiras (BRITO; BARRICHELO, 1978; MORI *et al.*, 2003) são mais baixos que os encontrados em bagaço de cana, o que pode ser justificado pela natureza botânica do vegetal; que por apresentar rápido crescimento e imobiliza nutrientes na biomassa. Grande parte das cinzas do bagaço é representada pela sílica. Em estudo realizado por Boechat (2010), este reporta que aproximadamente 1,8% do bagaço são constituídos de sílica.

2.4.2 Produção de polpa celulósica

2.4.2.1 Inconvenientes

Uma alternativa para a utilização do bagaço de cana é a produção de polpa celulósica, entretanto a composição química deste material pode trazer alguns inconvenientes. A elevada presença de células de parênquima nesse material reduz consideravelmente o rendimento do processo, consumir desnecessariamente reagentes de cozimento, além de, quando presentes no papel formado, dificultar sua drenagem (BOECHAT, 2010).

Outro constituinte potencialmente danoso a produção de polpa celulósica a partir do bagaço é a sílica, comumente encontrada em teores expressivos em materiais não madeira. Quando dissolvida nas condições básicas do licor de cozimento e lixiviada junto com o licor negro a sílica pode causar (BOECHAT, 2010);

- Elevação da viscosidade do licor em alta concentração;
- Incrustação em evaporadores e caldeiras de recuperação;
- Redução da taxa de recuperação dentro do forno de cal por formação de um gel coloidal dentro do sistema; e
- Formação de um material vítreo dentro do forno de cal.

A utilização do bagaço de cana como matéria-prima para a produção de celulose traz é ainda prejudicada pelo fato de que esse vegetal não está disponível durante todo o ano e, desse modo, necessitaria de locais de armazenamento do subproduto para os períodos de entressafra. E não só o local para tal armazenamento é importante, as condições desse local também devem ser observadas, isso porque o bagaço contém certo conteúdo de açúcares, e evitar a fermentação e degradação biológica significa

garantir qualidade da polpa de celulose, pela manutenção da integridade das fibras e o rendimento do processo (BOECHAT, 2010).

A resistência mecânica de polpas produzidas com bagaço de cana é insatisfatória (inferior às encontradas para polpas de eucalipto ou bétula). Desse modo, caso se queira agregar resistência a estas polpas, é necessário adicionar a polpa de bagaço de cana a outra que apresente resistência elevada, normalmente polpas de fibras longas. A resistência ao rasgo das polpas de bagaço de cana é um exemplo de quão baixa é a resistência mecânica destas, e, para que se atinjam valores satisfatórios para este índice, é essencial combinar polpa de bagaço com outra de uma fibra mais resistente (BOECHAT, 2010).

A Tabela 1 apresenta uma proporção sugerida para distintos papéis formados a partir de polpas de bagaço mesclados com polpas de fibra longa e suas respectivas qualidades.

Tabela 1 – Proporção de bagaço aplicável para diversos tipos de papel

Tipos de papéis	Bagaço (%)	Fibra longa (%)	Qualidade
Papel cartão	90	10	Excelente
Tissue	80-85	15-20	Muito boa
Imprimir e escrever	80-100	0-20	Muito boa
Embalagem	65-75	25-35	Boa
Jornal	80-100	0-20	Boa

Fonte: HURTER (2010 citado por BOECHAT, 2010).

2.4.2.2 Polpação kraft

Estudos que contemplam a produção de polpa celulósica para distintas finalidades têm sido continuamente investigados (PYE; LORA, 1991; CARASCHI *et al.*, 1996; MARTINEZ *et al.*, 1997; ANDRADE *et al.*, 2001; BOECHAT, 2010; WOLF, 2011).

Segundo Boechat (2010), a polpação do bagaço de cana por meio do processo kraft pode ser empregada, no entanto, o processo deve ser mais brando do que o convencional, em que, para uma temperatura de cozimento de 170°C, o tempo de cozimento deveria estar dentro da faixa de 8 a 12 minutos. Nesse caso, reduções de temperatura contribuiriam para aumentos de viscosidade (resistência) e diminuição da formação de finos. Ainda a respeito do cozimento kraft brando, a sulfidez empregada,

de um modo geral, é inferior a 20% e o descarregamento admite que sua operação seja realizada tanto a quente quanto a frio.

Além de mesclas de polpas de bagaço com polpas de fibra longa (TABELA 1) outras misturas de polpas podem ser feitas. Andrade *et al.* (2001) estudaram a possibilidade de misturar pastas de bagaço de cana com pastas de bambu e aparas de papel para a produção de papel artesanal e obtiveram como resultados melhorias em certas propriedades do papel reciclado, com destaque para as melhorias no índice de estouro para os papéis produzidos com uma proporção de 80% de aparas e 20% de pasta de bagaço de cana. Nessas condições, os papéis formados foram ideais para a confecção de sacolas e sacos. Proporções de pastas de bagaço superior a 20% melhoram a resistência a dobras e o índice de rasgo, propriedades que também são desejáveis para a fabricação de sacos, sacolas e embalagens em geral.

2.4.2.3 Polpação organosolve

Embora o processo kraft de cozimento possa ser utilizado para a produção de polpa a partir de bagaço de cana (ANDRADE *et al.*, 2001), a tecnologia organosolve, que utiliza solventes orgânicos de baixo peso molecular no licor de cozimento, parece melhor interagir com esse tipo de material lignocelulósico, principalmente se o objetivo for a extração de xilanas (WOLF, 2011).

Dentre os processos organosolve, o que mais se destaca em campos industriais é a tecnologia Alcell, pois no licor de cozimento é utilizada uma mistura de etanol e água. Para Pye e Lora (1991) e Curvelo e Groote (1992 citado por CARASCHI *et al.*, 1996), as principais vantagens desse processo quando comparado com os processos de cozimento convencionais são: 1) O baixo investimento capital para implantação de plantas organosolve; 2) Possibilidade de instalação de plantas regionais, já que a tecnologia permite a implantação de médio porte; 3) Minimização de problemas de poluição ambiental; 4) Facilidade de recuperação de ligninas e polioses; e 5) Agregação de valor às polioses e ligninas recuperadas favorecendo a viabilidade econômica dessa tecnologia, uma vez que as ligninas e polioses recuperadas encontram-se bem menos degradadas. Entretanto, esta tecnologia não é largamente aplicada, o que pode ser atribuído principalmente aos fatos de esta tecnologia compromete a resistência das fibras (DEMUNER *et al.*, 1986), requer equipamentos adequados às elevadas

temperaturas e pressões demandadas e apresenta limitação quanto à polpação com madeira de coníferas (STOCKBURGER, 1993), o que faz com que esse processo não seja competitivo com processo kraft, tradicionalmente utilizado para a produção de polpa de celulose.

Segundo estudo realizado por Caraschi *et al.* (1996), a utilização de bagaço de cana para a produção de polpa para dissolução apresenta um futuro promissor. Nesse mesmo estudo, foi realizada uma pré-hidrólise do bagaço seguida de sua polpação, tanto pelo processo soda/antraquinona quanto pelo processo Alcell. As polpas produzidas pelo Alcell dispensam a necessidade de pré-hidrólise, uma vez que polioses são mais facilmente dissolvidas no licor orgânico em relação ao licor alcalino, ainda que o teor de ligninas nessas polpas seja maior do que nas polpas soda/antraquinona. Os rendimentos do processo Alcell foram muito satisfatórios e o fato de ser possível recuperar os componentes químicos dissolvidos no licor de cozimento representa uma grande oportunidade para esse tipo de processo no campo da biorrefinaria.

Não somente o bagaço integral foi investigado para a produção de polpa, Martinez *et al.* (1997) investigaram a possibilidade da utilização da medula do bagaço para produção de carboximetilcelulose insolúvel aplicável em materiais absorventes e obtiveram resultados satisfatórios não só no que diz respeito à propriedade absorvente do material formado, como também no que se refere a sua excelente alvura. Nesse caso o processo de polpação utilizado foi o etanol/água.

2.4.2.4 Branqueamento

A produção de polpa celulósica a partir de bagaço de cana prossegue com as etapas de deslignificação com oxigênio, eficiente para a remoção de lignina também para materiais não madeira e o processo de branqueamento. De um modo geral, a sequência de branqueamento mais recomendada para esses tipos de materiais é a DED, sendo uma etapa de dioxidação seguida de uma de extração e, ao final, mais uma de dioxidação. A etapa de extração pode ser realizada em presença de oxigênio e/ou peróxido de oxigênio (BOECHAT, 2010).

2.4.2.5 Experiência industrial

O bagaço de cana é utilizado em escala industrial para a produção de papel *tissue* em uma fábrica localizada em Kous, no Egito (BOECHAT, 2010). Este autor vê grandes possibilidades de desenvolvimento do Brasil nesse tipo de produção. Isso devido a sua já consolidada tradição na produção de papel a partir de fibras vegetais de eucalipto, a sua grande produção de cana-de-açúcar, e ao fato de que o papel *tissue* seja consumido por todas as classes da população e, dessa forma, o mercado consumidor para este produto ser sempre existente e crescente. As grandes vantagens reportadas por Boechat (2010) para a utilização de bagaço de cana para a produção de papel estão no fato de que o consumo de energia durante o cozimento é menor, bem como é menor a quantidade de reagentes químicos demandados para o branqueamento e, por fim, pelo baixo custo de capital necessário para a implantação de novas fábricas.

2.4.3 Extração de hemiceluloses

O bagaço de cana também tem uma promissora utilização para extração de hemiceluloses, tema que tem sido muito estudado (SUN *et al.*, 2004; MACIEL, 2006; XU *et al.*, 2006; BRIEZO *et al.*, 2009; WOLF, 2011).

2.4.3.1 Solventes orgânicos neutros

O método, utilizando solventes orgânicos neutros, utiliza principalmente dimetilsulfóxido no processo de extração, sendo que a matéria-prima já totalmente livre de extrativos e devidamente deslignificada passa por um processo de solubilização das hemiceluloses contidas em sua constituição neste solvente orgânico neutro utilizado. Este processo é realizado a baixas temperaturas. Após esta extração a fração solubilizada, que, nesse caso, é representada pela hemicelulose, é precipitada pela ação de etanol em pH baixo (em torno de 3,5). A hemicelulose pode ser separada do solvente

via centrifugação e purificada utilizando-se lavagens com metanol (MAGATON *et al.*, 2008).

2.4.3.2 Pré-hidrólise

O método da pré-hidrólise é muito utilizado para a produção de polpa de celulose pura, em que se deseja reduzir o teor de hemicelulose contida na polpa (CARASCHI *et al.*, 1996). Para a realização da pré-hidrólise, a matéria-prima não necessita ser previamente deslignificada nem estar livre de extrativos. A pré-hidrólise é realizada a temperaturas elevadas, sendo que a remoção de hemicelulose é tanto maior quanto maiores forem os tempos e as temperaturas utilizadas no processo (SANTIAGO; CARASCHI, 2008). Segundo estes autores, esse processo é muito seletivo, uma vez que promove reduções consideráveis no conteúdo de hemicelulose presente na polpa ao passo que quase não altera os percentuais de celulose referentes à madeira original, principalmente quando as extrações são processadas a temperaturas mais baixas.

2.4.3.3 Extração alcalina

O processo de extração alcalina é realizado à temperatura ambiente e a concentração e natureza química do reagente alcalino inorgânico podem variar. As hemiceluloses hidrolisadas em meio básico tornam-se solúveis no veículo extrator sem alterar o conteúdo cristalino da celulose, como afirmam Souza e Santos (2002). Os autores ressaltam, também, que tratamentos com álcali, além de não afetarem a celulose, promovem a dissolução de lignina, sílica e hemiceluloses. O álcali utilizado na realização dessa extração hidrolisa as ligações glicosídicas da hemicelulose, que são potencialmente atacadas pela presença de grupos laterais presentes nestes constituintes. Silva *et al.* (1998) reporta que os fragmentos formados a partir desta hidrólise são solubilizados pela solução de extração, sendo a precipitação da hemicelulose contida na solução efetuada por meio da redução do pH pelo uso de ácido acético e da adição de etanol. A separação da fase líquida processa-se por meio de centrifugação. Lavagens

utilizando etanol são utilizadas em combinação com a centrifugação como um modo de purificação das hemiceluloses extraídas.

2.4.3.4 Peróxido de hidrogênio

Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (2-6% m/m) e sulfato de magnésio (0-0,5% m/m) foi testada por Brienzo *et al.* (2009). Nesse estudo, a temperatura variou de 20, 40 e 60°C e o tempo de reação variou de 4, 10 e 16 horas. Para a precipitação das hemiceluloses contidas no extrato utilizou-se etanol a 70%. Os resultados desse estudo indicaram uma resposta positiva de extração de hemicelulose com relação ao aumento das concentrações de peróxido de hidrogênio e de sulfato de magnésio, sendo que não só o rendimento da extração foi favorecido nessas condições, como também a pureza da hemicelulose extraída. Segundo esses autores, a extração de hemicelulose em tais condições tem um futuro promissor, com rendimentos chegando a 90%.

2.4.3.5 Enzimas

As xilanases são enzimas produzidas a partir de diversos grupos de fungos e também responsáveis por promover a hidrólise das ligações β -1,4 presente nas hemiceluloses (MACIEL, 2006). No setor de celulose e papel, a utilização de xilanases já vem sendo testada como um modo de melhorar as condições e a eficiência do processo de branqueamento de polpa de celulose (RUEGGER; TAU-K-TORNISIELO, 2002). O mecanismo de atuação das xilanases compreende a atuação de dois grupos distintos de xilanases, sendo elas as que degradam a cadeia principal e as que degradam os grupos laterais das cadeias de hemicelulose (MACIEL, 2006). A utilização de enzimas para a extração de hemicelulose traz como principal inconveniente o alto custo de aquisição dessas enzimas. O fato é que trabalhar com enzimas exige ainda condições ótimas de temperatura e pH.

2.4.4 Geração de Energia

Conversões energéticas como a gaseificação, peletização, briquetagem ou mesmo a produção de álcool de segunda geração despontam como alternativas viáveis para esse resíduo, apresentando como grande vantagem o baixo custo de aquisição desses insumos associada à necessidade cada vez mais crescente de geração de energia (CORTEZ *et al.*, 1992). Além disso, o aumento da densidade desse resíduo por meio dessas conversões energéticas representa uma grande vantagem por reduzir os custos de transporte desse material. A produção de biocarvão pode ser aplicável, gerando um poder calorífico inferior, com valores entre 4300 a 4700 kcal/kg (CORTEZ *et al.*, 1992).

A queima direta do bagaço de cana é realizada, e os principais inconvenientes dessa prática estão fundamentados na presença de umidade e açúcares no bagaço. Este último, entretanto, não representa tanto um problema, uma vez que o bagaço utilizado para a queima já passou pelo processo de moagem e, com isso, a maior parte dos açúcares foi removida com a extração do caldo. Umidade e teor de açúcares são variáveis que contribuem para diminuir o valor do poder calorífico do bagaço, sendo que um valor habitual para o poder calorífico do bagaço contendo 50% de umidade e valores baixos de açúcares, típico do bagaço após a moagem, é de 1850 kcal/kg (PELLEGRINI, 2002).

O autor supracitado afirma que a umidade prejudica o processo de queima de tal modo que interfere diretamente no rendimento da combustão por meio da elevação da temperatura de ignição requerida pelo bagaço. Em condições onde a umidade do bagaço é de 35 a 40%, a temperatura de ignição varia de 300 a 400°C; já quando a umidade aumenta para 50%, a temperatura necessária para a ignição sobe para de 500 a 600°C. O tempo e a energia demandados para o processo de secagem na fornalha de bagaço menos úmido também é bem menor; o que ainda favorece a velocidade do processo. Por fim, a temperatura da chama mostra-se altamente sensível à umidade, permanecendo entre 850 e 920°C quando a umidade encontra-se em torno de 50%, podendo alcançar até 1100°C quando fica na faixa de 35%.

2.4.5 Alimentação animal

O bagaço de cana pode ainda ser utilizado na alimentação animal sem que isso acarrete qualquer efeito para o gado (LEME *et al.*, 2003; TORRES *et al.*, 2003) ou para coelhos em crescimento (PEREIRA *et al.*, 2008). Como o material tem considerável teor de lignina, tratamentos para tornar o material mais degradável devem ser realizados. Isso porque a fração fibrosa inibe o consumo voluntário do alimento, uma vez que enche o rúmen do animal e satura sua capacidade de ruminação (FERREIRA *et al.*, 2000 citado por PIRES *et al.*, 2006). Alguns tratamentos empregados são moagem, tratamentos térmicos (auto-hidrólise) e tratamentos químicos. Dentre os tratamentos químicos pode-se empregar amônia, ureia e hidróxido de sódio (SOUZA; SANTOS, 2002; PIRES *et al.*, 2006). Os tratamentos químicos têm como objetivo hidrolisar a parede celular tornando a celulose mais acessível, objetivo semelhante é buscado quando o bagaço é submetido à auto-hidrólise; isso porque os ácidos liberados durante o processo afrouxam a parte fibrosa da parede celular, o que incrementa o valor nutritivo dos materiais devido ao aumento de sua digestibilidade (SOUZA; SANTOS, 2002).

2.5 Palha de cana: potencialidades deste resíduo

2.5.1 Palha de cana: aspectos gerais

A cultura da cana-de-açúcar no país apresenta uma produtividade média de 85 toneladas por hectare. Cada tonelada de cana processada gera em torno de 140 kg de palha, base seca (CTC, 2012). Desse modo, por cada hectare de cana plantada são gerados em torno de 12 toneladas de palha. Ocupando somente 2,3% do território agrícola brasileiro, os 8,1 milhões de hectares no qual o vegetal é cultivado chegaram a produzir, na safra 2008/2009, 563 milhões de toneladas de cana (CIB, 2009). Tendo em vista a área cultivada de cana-de-açúcar no país, a geração de palha chega a alcançar 97 milhões de toneladas.

A palha corresponde às porções foliares e às ponteiros da cana, que, na maior parte das vezes, é colhida juntamente com os colmos, mas deixados no próprio lugar de

plantio para devolver ao solo parte dos nutrientes minerais imobilizados durante o crescimento. De um modo geral, este material não é utilizado e, algumas vezes, é queimado no campo, o que traz inconvenientes como queima incompleta, formação de material particulado e aumento do risco de incêndios (ALMEIDA, 2008).

Contendo 30% da energia total do vegetal, a utilização da palha pós-corte somente pode ser empregada se o corte é realizado de forma mecanizada e sem queima. O poder calorífico da palha apresenta valores de 17,7 e 16,5 MJ/kg para o poder calorífico superior e inferior, respectivamente (ALMEIDA, 2008). Este mesmo autor, analisando a composição química da palha de cana encontrou valores de celulose de 41,42%, hemiceluloses de 32,65% e ligninas de 22,82%. A palha da cana apresenta grande percentual de cinzas, sendo que seu principal representante é a sílica. Almeida (2008) afirma que essa grande presença de minerais é influenciada pelo cultivo e pelo manuseio da cana, onde adubos utilizados para a fertilização associado com metais carregados por arraste durante a movimentação da cana após o corte, seja durante o abate ou no local de armazenamento e/ou acondicionamento. Teores de cinzas tradicionalmente encontrados para madeiras (BRITO; BARRICHELO, 1978; MORI *et al.*, 2003) são mais baixos que os encontrados em palha de cana.

2.5.2 Compostagem

Durante muito tempo, a palha de cana foi queimada, apesar dessa prática sempre ter sido muito discutida. Isso porque, pela queima, grande parte da matéria seca presente na biomassa é liberada à atmosfera, o que significa uma grande perda de energia e dos insumos agrícolas utilizados para o crescimento do vegetal, gerando, na realidade, um novo dispêndio econômico, uma vez que se necessita repor nutriente ao solo via adubação (URQUIAGA *et al.*, 1991). Adicionalmente, cerca de 70 compostos químicos potencialmente danosos ao ambiente são liberados pela queima na forma de gases, sendo que alguns destes elevam o problema de efeito estufa, e parte do material particulado gerado acarreta problemas respiratórios à população do entorno dos canaviais (ECODEBATE, 2008). O Estado de São Paulo é o maior produtor de cana de açúcar do país e tem um projeto de lei estadual de número 0380/2001, no qual prevê a proibição gradativa da queima da cana-de-açúcar na lavoura – para as áreas

mecanizadas, até 2021, e para as áreas não mecanizadas, até 2031 (MARIANI FILHO, 2006).

Além disso, manter a palha da cana como cobertura de solo contribui para o controle de plantas daninhas, favorece a infiltração da água no solo evitando, assim, a erosão, o que ocorre principalmente em regiões de relevo inclinado e ainda melhora as condições do micro clima do local onde estão depositadas (URQUIAGA *et al.*, 1991). Estes autores reportam um aumento nos teores de potássio e magnésio na camada de 20 cm de profundidade ao longo de 5 anos e uma redução nos teores de alumínio (acidez) em até 40%. Isso significa grandes ganhos em qualidade de solo mediante a manutenção da biomassa vegetal no campo. Assim, estes autores afirmam que não promovendo a queima da palha de cana podem-se obter ganhos econômicos, sociais, ambiental e de conservação de solo.

É sugerido que parte da palha de cana deva ser mantida no campo, a fim de repor parte dos nutrientes perdidos do solo para o vegetal durante o seu crescimento e manter a qualidade do solo; entretanto, o excedente gerado pode ser utilizado para outros usos (ECODEBATE, 2008).

2.5.3 Produção de polpa celulósica

A produção de polpa de celulose a partir da palha da cana-de-açúcar foi testada por Saad e Gonçalves (2005) por meio do processo biológico e químico conjuntamente, sendo o processo biológico um pré-tratamento à polpação química. O fungo utilizado para a degradação seletiva da lignina foi o *Ceriporiopsis subvermispora* – CS1, e o processo organossolve utilizado para a realização dos cozimentos foi a polpação acetossolve, no qual o reagente de cozimento empregado é o ácido acético em presença de ácido clorídrico como catalisador. Estes autores concluíram que o uso de pré-tratamento biológico não altera o rendimento do processo de polpação, que decresce para as polpas controle e biotratadas com o aumento do tempo de reação. Em contrapartida o efeito do biotratamento foi positivo para o decréscimo do número kappa, que para todos os tempos de reação foi no mínimo 6 pontos menor para as polpas biotratadas quando comparadas com as polpas controle. As viscosidades das polpas controle tenderam a apresentar melhores resultados quando comparadas com as polpas biotratadas para as condições experimentais utilizadas. Estes autores afirmam, ainda,

que polpas com estas condições são adequadas à fabricação de recheio de papelão e papel cartão.

2.5.4 Geração de Energia

O uso da palha de cana para a produção de energia pode ser feita por meio da produção de carvão, como reportado por Almeida (2008) em seu estudo. Embora o carvão de palha de cana apresentasse menor poder calorífico superior (16,4 MJ/kg) em relação ao carvão mineral (26,5 MJ/kg), fato atribuído ao alto teor de cinza e oxigênio presente no carvão vegetal, este apresentou mais baixos teores de enxofre (0,12%) quando comparado com os habituais 2% apresentados pelo carvão mineral. Este mesmo autor notou, ainda, a baixa granulometria associada a este carvão, o que favorece sua utilização para pelletização do minério de ferro e queima em suspensão nos fornos. Caso a necessidade seja um material de maior granulometria, a pelletização e a briquetagem são alternativas aplicáveis. Pellegrini (2002) também afirma a possibilidade da utilização da palha da cana-de-açúcar como um modo de incrementar o rendimento do processo de produção energética.

2.5.5 Destinações alternativas

Destinações alternativas podem ser dadas à palha de cana como: produção de energia elétrica, biocombustíveis, bioplásticos, carvão, cimento, entre outros. Destaque deve ser dado aos estudos que visam produzir carvão de silício a partir da palha de cana, que, por apresentar elevada resistência ao desgaste, ao choque térmico e ao ataque de ácido, permite a utilização desse material em semicondutores, abrasivos, indústrias de refratários, blindagem de aeronaves, microeletrônica, dentre outras. A palha de cana apresenta elevados teores de sílica e, assim, após a extração da sílica dessa biomassa e mediante reação com uma fonte de carbono (grafite) em uma atmosfera controlada, o carvão de silício pode ser produzido (ECODEBATE, 2008).

A palha picada pode, também, ser submetida a uma pirólise rápida. Trata-se de um processo de termoconversão que resulta na formação de três produtos distintos: um

bio-óleo aplicável à indústria química, um pó fino de carvão vegetal, utilizado na siderurgia e um gás de elevado poder calorífico, contendo monóxido de carbono, metano e hidrogênio, aplicável em reatores para geração de energia elétrica (ECODEBATE, 2008).

2.6 Processo organosolve

2.6.1 Polpação organosolve

O processo de polpação corresponde à etapa utilizada para individualização das fibras de celulose por meio da separação dos constituintes formadores da biomassa vegetal (ligninas, hemiceluloses e celulose) (WOLF, 2011).

O processo de produção de polpa celulósica dominante atualmente é o processo kraft, que utiliza no licor de cozimento basicamente dois reagentes; hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. Algumas das vantagens deste processo são: 1) Flexibilidade quanto à madeira utilizada; 2) Possibilidade de atingir elevadas alvuras no branqueamento; 3) Produzir polpas com elevadas resistências; e 4) Possibilidade de recuperação dos reagentes. Dentre as desvantagens deste processo pode-se citar: 1) Poluição odorífica; 2) Baixa alvura das polpas não branqueadas; e 3) Elevados custos de branqueamento (GOMIDE *et al.*, 1980). A Figura 2 apresenta o fluxograma geral do processo kraft.

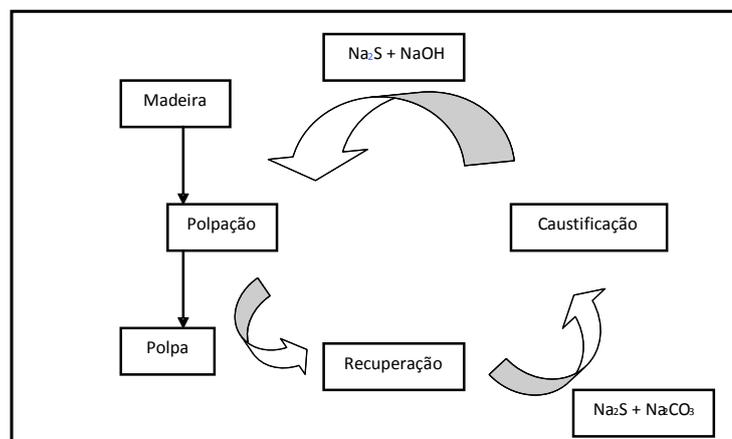


Figura 2 – Fluxograma geral do processo kraft.
Fonte: Adaptado de Stockburger (1993).

Devido às desvantagens apresentadas pelo processo kraft e ao fato de que nem sempre este processo é adequado à produção de polpa celulósica para as diversas finalidades e matérias-primas disponíveis, outros processos são continuamente investigados (KLEINERT, 1974; AZIZ; SARKANEN, 1989; SARKANEN, 1990; PYE; LORA, 1991 citado por CARASCHI *et al.*, 1996; MARTINEZ *et al.*, 1997; ANDRADE *et al.*, 2001; WOLF, 2011).

Um processo alternativo ao kraft é o processo organosolve, que é realizado em elevadas pressões e temperaturas e utiliza no licor de cozimento solventes orgânicos. Esta tecnologia permite ainda a utilização de aditivos para potencializar a obtenção dos resultados desejados. Para Pye e Lora (1991) e Curvelo e Groote (1992 citados por Caraschi *et al.*, 1996) e Stockburger (1993), as principais vantagens desse processo quando comparado com os processos de cozimento convencionais são: 1) O baixo investimento de capital para implantação de plantas organosolve; 2) Possibilidade de instalação de plantas regionais, já que a tecnologia permite a implantação de médio porte; 3) Minimização de problemas de poluição ambiental; 4) Facilidade de recuperação de ligninas e polioses; 5) Agregação de valor às polioses e ligninas recuperadas favorecendo a viabilidade econômica dessa tecnologia, uma vez que as ligninas e polioses recuperadas encontram-se bem menos degradadas; 6) Facilidade de branqueamento; 7) Alto rendimento da polpação; e 8) Não emissão gases sulfurosos. Entretanto, esta tecnologia não é largamente aplicada, o que pode ser atribuído principalmente aos fatos de esta tecnologia compromete a resistência das fibras (DEMUNER *et al.*, 1986), requer equipamentos adequados às elevadas temperaturas e pressões demandas e apresenta limitação quanto à polpação com madeira de coníferas (STOCKBURGER, 1993), o que faz com que esse processo não seja competitivo com processo kraft, tradicionalmente utilizado para a produção de polpa de celulose.

Solventes orgânicos como metanol, etanol, n-butanol, fenol, etileno glicol, ácido acético, acetona, ácido fórmico, etileno glicol, acetato de etila, dioxano, dentre outros, podem ser utilizados em processos organosolve (SARKANEN, 1990; STOCKBURGER, 1993; FERRAZ *et al.*, 2000; SAAD; GOLÇALVES, 2005), com maior capacidade de deslignificação verificada para alcoóis primários quando comparados com alcoóis secundários ou terciários (YAWALATA, 2001 citado por WOLF, 2011). Verifica-se, entretanto, que o solvente mais utilizado em cozimentos organosolve é o etanol, fato atribuído à elevada razão de deslignificação, baixo custo de

aquisição e facilidade de recuperação via destilação simples do licor negro contendo este solvente (KLEINERT, 1974).

A utilização de aditivos em cozimentos organosolve é uma prática comum, podendo estes aditivos ser ácidos (ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido oxálico, ácido salicílico, etc.), básicos (hidróxido de sódio, sulfito de sódio, amônia, etc.) ou mesmo catalisadores, como é o caso da antraquinona (SARKANEN, 1990; DEMUNER *et al.*, 1986; YOON *et al.*, 1997; GÜMÜSKAYA *et al.*, 2003; LÓPEZ, *et al.*, 2005; LÓPEZ *et al.*, 2010; LÓPEZ *et al.*, 2011). Polpações organosolve ácidas podem ser realizadas tanto com a adição de ácidos ao licor de cozimento quanto com a acidificação provocada pelos próprios ácidos presentes nos vegetais. Entretanto, para vegetais como coníferas e gramíneas processos ácidos não parecem ser adequados, de modo que o conteúdo de lignina residual é mais facilmente removido por meio de processos básicos (SARKANEN, 1990).

É sabido que cozimentos utilizando solventes orgânicos são realizados em temperaturas de cozimento elevadas, sendo comumente utilizado um intervalo entre 140 e 200°C (KLEINERT, 1974; AZIZ; SARKANEN, 1989; SARKANEN, 1990; STOCKBURGER, 1993; CARASCHI *et al.*, 1996; OLIET *et al.*, 2002; ALFARO, 2004; LÓPEZ *et al.*, 2005; WOLF, 2010;).

Tempos de polpação encontrados na literatura indicam amplitude de tempo variando de 30 a 135 minutos (AZIZ; SARKANEN, 1989; STOCKBURGER, 1993; CARASCHI *et al.*, 1996; OLIET *et al.*, 2002; ALFARO, 2004; LÓPEZ *et al.*, 2005; WOLF, 2010).

Cozimentos utilizando misturas de etanol e água no licor de cozimento geralmente apresentam concentração de etanol variando de 30 a 80% (STOCKBURGER, 1993; CARASCHI *et al.*, 1996; OLIET *et al.*, 2002; ALFARO, 2004; LÓPEZ *et al.*, 2005; WOLF, 2010), sendo que concentrações muito elevadas não são recomendadas, já que prejudicam a deslignificação.

2.6.1.1 Deslignificação do processo organosolve

A deslignificação verificada em processos organosolve ocorre em função das hidrólises de ligações do tipo éter da lignina (α -O-4 e β -O-4). Podem ainda ser hidrolisadas as ligações éter entre os carboidratos e os carbonos α das cadeias laterais de

ligninas, sendo que ambas as reações de hidrólise entre ligninas-ligninas e carboidratos-ligninas são verificadas tanto em condições de cozimentos organosolve ácidas quanto básicas (McDONOUGH, 1993). Hemiceluloses e celulose também podem ser fragmentadas durante os cozimentos, sendo que nesta última as reações são muito menos frequentes (WOLF, 2011).

Reações de condensação de lignina também são verificadas em processos organosolve, sendo que tais reações são potencializadas pela redução da temperatura e da concentração de etanol no licor principalmente durante as etapas de lavagem (NI; VAN HEININGEN, 1996). Neste processo, fragmentos já solubilizados estabelecem ligações intermoleculares devido às alterações das condições do meio e formam fragmentos maiores e insolúveis que se precipitam sobre as fibras (McDONOUGH, 1993).

A solubilização da lignina é favorecida em meios básicos, assim, o processo de deslignificação da polpa durante a lavagem pode ainda ser intensificado pela adição de álcali às soluções de lavagem (ZHANG *et al.*, 2007).

2.6.2 Lavagem organosolve

A tecnologia organosolve engloba ainda o processo de lavagem, sendo que utilização de licor de cozimento como licor de lavagem permite a remoção de lignina e, conseqüentemente diminuição do número kappa durante a etapa de lavagem (NI; VAN HEININGEN, 1996; WOLF, 2011). Isso acontece porque ao utilizar um licor com as mesmas características do licor de cozimento na lavagem, as características do licor não são drasticamente alteradas e, assim, a lignina se mantém solubilizada no licor negro. As reduções da temperatura e da concentração de etanol no licor de cozimento diminuem a solubilidade da lignina durante o processo de lavagem (WOLF, 2011), é recomendável que a lavagem das polpas seja realizada em temperaturas mais elevadas (em torno de 60°C), onde estudos mostram que neste caso o processo de remoção de número kappa durante a lavagem é potencializado (NI; VAN HEININGEN, 1996; WOLF, 2011).

A solubilização da lignina durante a lavagem pode ser favorecida pela adição de álcali ao licor utilizado nesta etapa, com substancial incremento do processo de deslignificação (ZHANG *et al.*, 2007).

2.6.3 Recuperação química

O licor proveniente do processo organosolve pode ser recuperado por destilação simples quando somente solventes orgânicos são utilizados no licor de cozimento. Em processos de polpação em que se utilizam aditivos a recuperação do licor se torna um pouco mais trabalhosa, entretanto a recuperação ainda é possível. A Figura 3 apresenta um fluxograma simplificado de um processo de polpação organosolve alcalino em que o solvente orgânico empregado é o etanol e o aditivo o hidróxido de sódio.

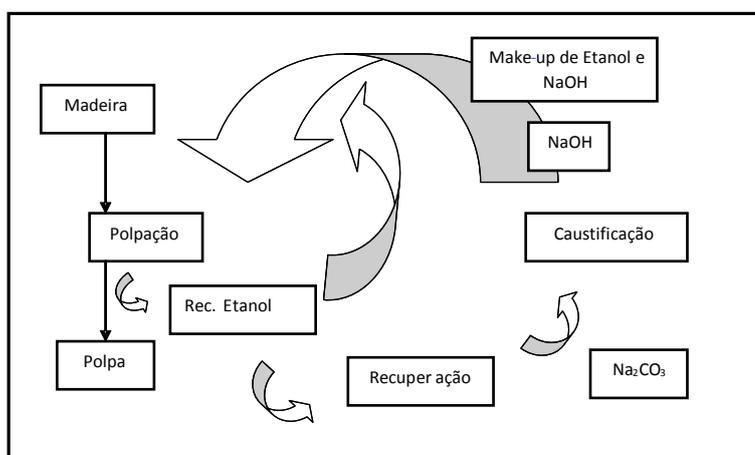


Figura 3 – Fluxograma geral de um processo etanol/soda.
Fonte: Adaptado de Stockburger (1993).

2.7 Biorrefinaria

Por décadas o petróleo foi o maior fornecedor de materiais, produtos químicos e energia, no entanto, agora, novos pensamentos e tecnologias têm feito a sociedade e os meios de produção buscar atividades industriais mais limpas e sustentáveis. Irônico é que essa busca por novos modelos de produção levaram as indústrias a um conceito pouco conhecido: o conceito de *Chemurgy*; desenvolvido no início do século XX, visando “utilizar produtos agrícolas para fins distintos dos alimentícios” (HALE, 1934 citado por SACRAMENTO-RIVERO *et al.*, 2010, p.262). Tal conceito surgiu nos Estados Unidos na década de 1920 e teve como objetivo transformar em produtos químicos os produtos e resíduos agrícolas. Porém, não apresentou grande desenvolvimento na época, chegando a sucumbir pouco depois da Segunda Guerra Mundial, já que os produtos obtidos pelas indústrias petroquímicas eram mais

competitivos que os obtidos pelo conceito *Chemurgy* (SACRAMENTO-RIVERO *et al.*, 2010).

Romper com a dependência do petróleo é necessário, não somente porque se trata de um recurso natural que pode se esgotar como, também, pelo fato de seus produtos gerarem resíduos danosos e de difícil tratamento. A utilização de recursos naturais renováveis para a produção de produtos e serviços seria a alternativa mais racional para esse tipo de produção. Desse modo, surge o termo *Biorrefinaria*, que amplia o antigo conceito *Chemurgy*, passando a ter por objetivo utilizar a biomassa como matéria-prima para a produção de uma gama de produtos como produtos químicos, derivados e combustíveis (NREL, 2009). Essa nova linha de pesquisa mundial busca utilizações mais racionais de materiais fibrosos, favorecendo a extração dos diversos componentes dos recursos naturais, minimizando a geração de resíduos e contemplando a utilização dos multiprodutos gerados. Tal produção precisa, ainda, balancear a utilização de tecnologia e processos com o melhor aproveitamento dos recursos vegetais de modo a maximizar a produção, tanto em volume de produto gerado quanto em qualidade.

Biorrefinaria consiste em uma instalação integrada com processos e equipamentos de conversão de biomassa, que permitem a produção conjunta de energia, combustíveis e produtos químicos. As biorrefinarias atuam analogamente às atuais refinarias de petróleo, nas quais inúmeros produtos podem ser obtidos por meio do petróleo. Dada a condição ambiental do planeta, acredita-se que as biorrefinarias têm um futuro promissor no sentido de produção de produtos, possuindo insumos biológicos como matéria-prima (NREL, 2009).

A tendência é de transformar as atuais indústrias de celulose e papel em verdadeiras biorrefinarias, com produção paralela de outros produtos de alto valor agregado, tais como: biocombustíveis (etanol, metanol, etc.); bioenergia (vapor, energia elétrica, etc.); produtos químicos (ácido acético, amido, xilitol, etc.); e outros materiais (biopolímeros, produtos sólidos de bambu, etc.). O termo biorrefinaria refere-se à conversão da biomassa em uma gama de produtos químicos valiosos e em energia com pouco desperdício e mínimas emissões (BIOVISIONTECH, 2006). Por meio da produção de multiprodutos, uma biorrefinaria pode tirar vantagem dos distintos componentes da biomassa e dos intermediários de processo, maximizando, assim, o valor agregado desses materiais lignocelulósicos (NREL, 2009).

Existem basicamente três conceitos de biorrefinaria (BIOREFINERY.DE, 2006): (1) processamento da biomassa, onde todos os seus produtos são extraídos e convertidos em uma série de produtos valiosos, como nas refinarias petroquímicas; (2) processamento e conversão eficiente de frações da biomassa em componentes individuais e, em seguida, transformação desses componentes em produtos de mercado, incluindo biocombustíveis, bioenergia e uma série de outros bioprodutos; e (3) processos integrados que usam métodos físico, químico, biológico e/ou microbiológico para fracionar materiais biológicos em seus constituintes e os converter em um grupo de bens de consumo e de serviços de tal maneira que a poluição ao ambiente seja tão mínima quanto possível.

Para a biorrefinaria *National Renewable Energy Laboratory* (NREL), existem duas plataformas distintas para se trabalhar a biomassa. A “plataforma do açúcar”, na qual se baseiam os processos de conversão bioquímica e de fermentação dos açúcares extraídos da biomassa e a “plataforma syngas”, em que o principal processo utilizado é o de gaseificação da biomassa e dos subprodutos inerentes de processos de conversão (NREL, 2009).

Tendências norte-americanas de mudança das fontes utilizadas para a produção de combustíveis líquidos, produtos químicos e outros materiais têm sido vistas como fortes impulsos para o desenvolvimento de tecnologias e métodos que viabilizem a produção por meio da utilização de recursos renováveis em substituição aos tradicionais recursos não renováveis antes utilizados (AMIDON, 2006). Segundo essa tendência, para que dentro dos próximos 10 anos de fato a substituição alcance os níveis estimados (Tabela 2), é necessário que grandes esforços sejam destinados ao desenvolvimento de novas tecnologias e processos, bem como uma melhor compreensão do potencial dos recursos renováveis disponíveis.

Tabela 2 – Estimativa da indústria de base renovável norte americana para os níveis atuais e metas de comercialização de produtos renováveis

Bioprodutos	Atual	2020	2090
Combustíveis Líquidos	1-2 %	10%	50%
Produtos Químicos	10%	25%	> 90%
Materiais Diversos	90%	95%	99%

Fonte: Biobased Industrial Products – Research and Commercialization Priorities, 2000.

Diversos resíduos industriais constituídos de biomassa lignocelulósicas podem ser utilizados para a geração de multiprodutos dentro da indústria de biorrefinaria.

Entretanto, dentre essas tantas possibilidades existentes, os resíduos da indústria sucroalcooleira destacam-se nesse propósito, e os principais motivos para essa pronta adaptação estão nos fatos de que: 1) o processo de produção de cana-de-açúcar já se encontra bem organizado, em que todos os custos referentes à lavoura são debitados da receita econômica dos produtos principais da lavoura, que neste caso são o açúcar e/ou o álcool; 2) todo o custo de transporte requerido para a matéria-prima desde o campo até a indústria também são debitados da prestação de contas do produto principal (açúcar e/ou álcool); e 3) os resíduos são produzidos em grandes quantidades, concentrados em um só local e disponibilizado já pré-beneficiado, uma vez que quando descartado já se encontram moídos (PELLEGRINI, 2002).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFARO, A. **Tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* (L. F.) var. *palmensis* (Christ)) como materia prima para la obtención de pastas celulósicas mediante tecnologías limpias**. 2004. 262f. Tesis (Doctoral en Ingeniería Química) - Universidad de Huelva – Escuela Politécnica Superior, Huelva, España, 2004.

ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gásóleo em craqueamento catalítico**. 2008. 149f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

AMIDON, T. E. The biorefinery in New York: wood biomass into commercial ethanol. **Pulp and Paper Canada**, Quebec, v. 107, n. 6, p. T150-T153, 2006.

ANDRADE, A. M.; DUARTE, A. P. C.; BELGACEM, M. N.; MUNARO, E. R. Produção de papéis artesanais das misturas de aparas com fibras virgens de bambu (*Dendrocalamus giganteus*) e de bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). **Floresta e Ambiente**, v. 8, n. 1, p. 143-152, jan./dez. 2001.

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

BRACELPA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>>. Acesso em: 11 maio 2011.

BIOVISIONTECH. Disponível em: <<http://www.biovisiontech.ca>>. Acesso em: 21 abr. 2010.

BIOBASED INDUSTRIAL PRODUCTS – RESEARCH AND COMMERCIALIZATION PRIORITIES. Washington, D. C. 2000. Disponível em: <http://www.nap.edu/openbook.php?record_id=5295&page=105>. Acesso em: 27 maio 2010.

BIOREFINERY.DE. Disponível em: <<http://www.biorefinery.de/frameset.htm>>. Acesso em: 26 maio 2010.

BOECHAT, J. V. B. **Produção de papel tissue a partir de bagaço de cana**. 2010. 61f. Dissertação (Especialização Latu Sensu em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2010.

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

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Características do eucalipto como combustível: análise química imediata da madeira e da casca. **IPEF**, n. 16, p. 63-70, 1978.

CANILHA, L.; CARVALHO, W.; ROCHA, G. J. M.; ALMEIDA, E.; SILVA, J. B.; GIULIETTI, M. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar in natura, extraído com etanol ou ciclohexano/etanol. In: ABQ – RN, 2007, Natal. **Anais eletrônicos...** Natal: ABQ – RN, 2007. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/11/11-570-713.htm>>. Acesso em: 20 jan. 2012.

CARASCHI, J. C.; CAMPANA FILHO, S. P.; CURVELO, A. A. S. Preparação e caracterização de polpas para dissolução obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 24-29, 1996. Disponível em: <<http://www.revistapolimeros.org.br/PDF/v6n3a01.pdf>>. Acesso em: 24 jan. 2012.

CARDOSO, G. V.; FOELKEL, C. E. B.; FRIZZO, S. M. B.; ROSA, C. A. B. da; ASSIS, T. F. de; OLIVEIRA, P. de. Efeito do teor de lignina na madeira de *Eucalyptus globulus* Labill. no desempenho da polpação kraft. **Ciência Florestal**, Santa Maria, RS, v. 21, n. 1, p. 133-147, 2011.

CTC. **Centro de Tecnologia Canavieira**. Disponível em: <<http://www.ctcanavieira.com.br/>>. Acesso em 28 jan. 2012.

CIB. **Guia da cana-de-açúcar** – Avanço científico beneficia o país. 2009. Disponível em: <http://www.cib.org.br/pdf/guia_cana.pdf>. Acesso em: 23 abr. 2010.

CORTEZ, L.; MAGALHÃES, P.; HAPPI, J. Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização. **Revista Brasileira de Energia**, v. 2, n. 2, 1992.

DANIEL, A. I. D.; PASCOAL NETO, C.; EVTUGUIN, D. V.; SILVESTRE, A. J. D. Hexenuronic acid contents of *Eucalyptus globulus* kraft pulps: variation with pulping condition and effect on ECF bleachability. **Tappi Journal**, v. 2, n. 5, p. 3-8, 2003.

DEMUNER, B. J. ; GOMIDE, J. L.; CLAUDIO-DA-SILVA JUNIOR, E. Polpação etanol/soda da madeira de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 19, 1986, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 1986.

ECODEBATE. EcoDebate Cidadania & Meio Ambiente. Disponível em <<http://www.ecodebate.com.br/2008/12/18/novas-tecnicas-transformam-palha-da-cana-em-biooleo-carvao-siderurgico-carbeto-de-silicio-e-no-futuro-etanol/>>. Acesso em: 15 maio 2011.

FERRAZ, A.; RODRÍGUEZ, J.; FREER, J.; BAEZA, J. Formic acid/acetone-organosolv pulping of white-rotten *Pinus radiata* softwood. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 75, n. 12, p. 1190-1196, 2000.

GOMES, C. M. **Impactos das tecnologias de branqueamento D, D*, A/D* E AD nas características e tratabilidades dos efluentes**. 2006. 171f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal Viçosa, Viçosa, MG, 2006.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; GIRARD, R.; ARGYROPOULOS, D. Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas Kraft de Eucalyptus 2: Influência de parâmetros da polpação. In: ABTCP-TAPPI, 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2000.

GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETTE, J. L. Produção de polpa kraft de eucalipto, com adição de antraquinona. **Revista Árvore**, v. 4, n. 2, p. 203-214, 1980.

GÜMÜSKAYA, E.; USTA, M.; KIRCI, H. The effects of various pulping conditions of crystalline structure of cellulose in cotton linters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, p. 559-564, 2003.

GUSTAVSSON, C.; SJÖSTRÖM, K.; AL-DAJANI, W. W. The influence of cooking conditions on the bleachability and chemical structure of kraft pulps. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 15, n. 2, p. 160-167, 2000.

KLEINERT, T. N. Organosolv pulping with aqueous alcohol. **Tappi Journal**, v. 57, n. 8, p. 99-102, 1974.

LATORRACA, J. V. F.; ALBUQUERQUE, C. E. C. Efeito do rápido crescimento sobre as propriedades da madeira. **Floresta e Ambiente**, v. 7, n. 1, p. 279-291, 2000.

LEME, P. R.; SILVA, S. da L.; PEREIRA, A. S. C.; PUTRINO, S. M.; LANNA, D. P. D.; NOGUEIRA FILHO, J. C. M. Utilização do bagaço de cana-de-açúcar em dietas com elevada proporção de concentrados para novilhos nelore em confinamento. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 32, n. 6, p. 1786-1791, 2003.

LÓPEZ, F.; ALFARO, A.; JIMÉNEZ, L. Pasteado con disolventes orgánicos: Alcoholes. In: JIMÉNEZ, L. **Pastas celulósicas de materias primas alternativas a las convencionales**. Sevilla: Editorial Gráficas Sol, 2005. Cap. 10, p. 215-241.

LÓPEZ, F.; GARCÍA, J. C.; PÉREZ, A.; GARCÍA, M. M.; FERIA, M. J.; TAPIAS, R. *Leucaena diversifolia* a new raw material for paper production by soda-ethanol pulping process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, p. 1-9, 2010.

LÓPEZ, F.; PÉREZ, A.; GARCÍA, J. C.; FERIA, M. J.; GARCÍA, M. M.; FERNÁNDEZ, M. Cellulosic pulp from *Leucaena diversifolia* by soda-ethanol pulping process. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, p. 22-19, 2011.

MACIEL, G. M. **Desenvolvimento de bioprocesso para produção de xilanases por fermentação no estado sólido utilizando bagaço de cana de açúcar e farelo de soja**. 2006. 133f. Dissertação (Mestrado em Processos Biotecnológicos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2006.

MAGATON, A. S.; PILÓ-VELOSO, D.; COLODETTE, J. L. Caracterização das *O*-acetil- (4-*O*-metilglicurono) xilanas isoladas da madeira de *Eucalyptus urograndis*. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1085-1088, 2008.

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

MARIANI FILHO, L. **Utilização da palha de cana-de-açúcar para aumento da capacidade energética de plantas de utilidades**. 2006. 46f. Monografia (Conclusão de curso do Departamento de Engenharia Mecânica) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2006.

MARTINEZ, C. M. F.; FROLLINI, E.; CAMPANA FILHO, S. P. Propriedades absorventes dos produtos da carbóxi-metilação de polpa etanol/água de medula de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p.48-57, jan./mar. 1997. Disponível em: <<http://www.revistapolimeros.org.br/PDF/v7n1a04.pdf>>. Acesso em: 24 jan. 2012.

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

MILAGRES, F. R.; COLODETTE, J. L.; RABELO, M. S.; CARVALHO, D. M. de. Branqueamento de polpa de eucalipto com sequências curtas. **Ciência Florestal**, v. 21, n. 1, p. 159-166, 2011.

MORI, F. A.; MENDES, L. M.; TRUGILHO, P. F.; CARDOSO, M. das G. Utilização de eucaliptos e de madeiras nativas no armazenamento da aguardente de cana-de-açúcar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, SP, v. 23, n. 3, p. 396-400, set./dez. 2003.

NI, Y.; VAN HEININGER, A. R. P. Lignin removal from Alcell® pulp by washing with ethanol and water. **Tappi Journal**, v. 79, n. 3, p. 239-243, 1996.

NREL – National Renewable Energy Laboratory. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery>>. Acesso em: 06 jun. 2011.

OLIET, M.; GARCÍA, J.; RODRÍGUEZ, F.; GILARRANZ, M. A. Solvent effects in autocatalyzed alcohol–water pulping - Comparative study between ethanol and methanol as delignifying agents. **Chemical Engineering Journal**, v. 87, p. 157-162, 2002.

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

PELLEGRINI, M. C. **Inserção de centrais cogeneradoras de bagaço de cana no parque energético do estado de São Paulo: exemplo de aplicação de metodologia para análise dos aspectos locais e de integração energética**. 2002. 168f. Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2002.

PEREIRA, S. de J.; MUNIS, G. I. B. de; NISGOSKI, S.; CECCANTINI, G. Morfologia e densidade básica das folhas de tucum (*Bactris inundata* Martius) como fonte de fibras celulósicas para papel. **Ciência Florestal**, Santa Maria, RS, v. 12, n. 1, p. 39-48, 2002.

PIRES, A. J. V.; REIS, R. A.; CARVALHO, G. G. P. de; SIQUEIRA, G. R.; BERNARDES, T. F. Bagaço de cana-de-açúcar tratado com hidróxido de sódio. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 35, n. 3, p.953-957, 2006.

RUEGGER, M. J. S.; TAUKE-TORNISIELO, S. M. Produção de xilanase por fungos filamentosos isolados do solo da estação ecológica Juréia-Itatins, SP, Brasil. **Holos Environment**, v. 2, n. 2, p. 185-194, 2002.

SAAD, M. B. W.; GONÇALVES, A. R. Utilização da palha de cana-de-açúcar pré-tratada biologicamente para produção de polpa celulósica. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., 2005, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2005.

SACRAMENTO-RIVERO, J. C.; ROMERO, G.; CORTÉS-RODRÍGUEZ, E.; PECH, E.; ROSETE-BLANCO, S. Diagnóstico del desarrollo de biorrefinerías em México. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, v. 9, n. 3, p. 261-283, 2010.

SANTIAGO, L. F. F.; CARASCHI, J. C. Processo de pré-hidrólise para madeira de *Eucalyptus urograndis*. In: XX Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 20., 2008, São José dos Campos. **Anais eletrônicos...** São José dos Campos, 2008. Disponível em <<http://www.usp.br/siicusp/Resumos/16Siicusp/4483.pdf>>. Acesso em: 24 ago. 2009.

SARKANEN, K. V. Chemistry of solvent pulping. **Tappi Journal**, v. 73, n. 10, p. 215-219, 1990.

SILVA, S. S.; CARVALHO, R. R.; FONSECA, J. L. C.; GARCIA, R. B. Extração e caracterização de xilanas de sabugos de milho. **Polímeros**, São Carlos, v. 8, n. 2, abr./jun. 1998.

SILVA JUNIOR, J. R. da; BASTOS, G. Q.; SOUZA, A. E. R. Desempenho agroindustrial das novas variedades RB de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*), em âmbito regional. In: X JORNADA DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO – JEPEX 2010 – UFRPE, 10., 2010, Recife. **Anais eletrônicos...** Recife: UFRPE, 2010. Disponível em: <<http://www.sigeventos.com.br/jepex/inscricao/resumos/0001/R0662-1.PDF>>. Acesso em: 19 jan. 2012.

SIXTA, H.; RUTKOWSKA, E. W. Estudo cinético abrangente da polpa kraft de *Eucalyptus globulus*. **O Papel**, ano lxxviii, n. 2, p. 68-81, 2007.

SOUZA, O.; SANTOS, I. E. Aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar pelos ruminantes. **Comunicado técnico** - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, n. 7, p. 1-3, out. 2002.

STOCKBURGER, P. An overview of near-commercial and commercial solvent-based pulping processes, **Tappi Journal**, v. 76, n. 6, p. 71-74, 1993.

SUN, J. X.; SUN, X. F.; SUN, R. C.; SU, Y. Q. Fraction extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, n. 56, p. 195-204, 2004.

TAMOLANG, F. N.; LOPEZ, F. R.; SEMANA, J. A.; CASIN, R. F.; ESPILOY, Z. B. Properties and utilization of Philippine Erect bamboos. **Philippines, Forpride Digest**, v. IX, n. 3-4, p. 14-26, 1980.

TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F. de; FROLLINI, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignicelulósicos: Matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 228-239, 2002.

TORRES, L. B.; FERREIRA, M. de A.; VÉRAS, A. S. C.; MELO, A. A. S. de; ANDRADE, D. K. B. de. Níveis de bagaço de cana e uréia como substitutos ao farelo de soja em dietas para bovinos leiteiros em crescimento. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 32, n. 3, p. 760-767, 2003.

URQUIAGA, S., BODDEY, R. M.; OLIVEIRA, O. C. de; GUIMARÃES, D. H. V. A importância de não queimar a palha na cultura de cana-de-açúcar. **Comunicado Técnico**. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária, EMBRAPA, CNPBS, n. 5, p. 1-6, mar. 1991.

WOLF, L. D. **Pré-tratamento organossolve do bagaço da cana-de-açúcar para a produção de etanol e obtenção de xilooligômeros**. 2011. 147f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química na área de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2011.

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

YOON, S.; LABOSKY JUNIOR, P.; BLANKENHORN, P. R. Ethanol-kraft pulping and papermaking properties of aspen and spruce. **Tappi Journal**, v. 80, n. 1, p. 203-210, 1997.

ZANINE, A. M.; SANTOS, E. M.; FERREIRA, D. J.; PINTO L. F. B.; PEREIRA, O. G. Características fermentativas de composição químico-bromatológica de silagens de capim-elefante com ou sem *Lactobacillus plantarum* e farelo de trigo isoladamente ou em combinação. **Ciência Animal Brasileira**, v. 8, n. 4, p. 621-628, out./dez. 2007.

ZHANG, M.; XU, Y.; LI, K. Removal of residual lignin of ethano-based organosolv pulp by an alkali extraction process. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 106, p. 630-636, 2007.

CAPÍTULO 1

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MORFOLÓGICA DO BAGAÇO E DA PALHA DA CANA-DE-AÇÚCAR

RESUMO

O bagaço e a palha da cana-de-açúcar correspondem aos mais importantes resíduos da indústria sucroalcooleira e, no Brasil, são geradas anualmente cerca de 97 milhões de toneladas de cada um. O bagaço e a palha de cana são materiais lignocelulósicos com potencial para produção de polpa de celulose, especialmente quando integrada a processos de biorrefinaria. Neste capítulo é apresentada a caracterização química, física e morfológica do bagaço e da palha provenientes de uma plantação de cana-de-açúcar da variedade UFV/RIDESA RB867515, com 5 meses de idade. Concluiu-se que glicanas, xilanas e ligninas são os principais componentes desses materiais, com valores de 41,8%, 24,8% e 21,4% para o bagaço e 41,4%, 26,0% e 16,2% para a palha, respectivamente. A relação H:G:S do bagaço (1:2,1:2,2) é mais favorável para desconstrução química do que a da palha (1: 3,7: 1,7). Esta apresentou valores elevados de cinzas (7,9%) e sílica (5,8%) em relação ao bagaço (2,3% cinzas e 1,4% sílica). Os teores de extrativos totais do bagaço e da palha foram de 15,0 e 12,2%, respectivamente. As densidades básicas e à granel do bagaço foram de 131 e 76 kg/m³ e da palha foram de 173 e 64 kg/m³, respectivamente. Já as análises morfológicas dos materiais os caracterizam como fibra curta, com comprimentos médios de 1,59 e 1,61 mm para bagaço e palha, respectivamente.

ABSTRACT

The bagasse and straw of sugar cane correspond to the most important sugar industry wastes, and about 97 million tons of each are generated annually in Brazil. The bagasse and straw are lignocellulosic materials with potential for pulp production, especially when integrate biorefinery processes. This chapter presents the chemical, physical and morphological characterization of bagasse and straw from a plantation of sugar cane variety UFV / RIDESA RB867515, with 5 months of age. It was concluded that the main components of these materials were glucans, xylan and lignin, with values of 41.8%, 24.8% and 21.4% for bagasse and 41.4%, 26.0% and 16.2% for the straw, respectively. The ratio H: G: S bagasse (1: 2.1: 2.2) was more favorable for the chemical deconstruction of the straw (1: 3.7: 1.7). The straw showed high levels of ash (7.9%) and silica (5.8%) compared to bagasse (2.3% ash and 1.4% silica). The content of total extractives of bagasse and straw were 15.0 and 12.2%, respectively. The basic density and bulk density of bagasse were 131 and 76 kg/m³ and of straw were 173 and 64 kg/m³, respectively. The morphological analysis of the materials classified fibers as short, with average lengths of 1.59 and 1.61 mm for bagasse and straw, respectively.

1 INTRODUÇÃO

As propriedades químicas, físicas e morfológicas de uma matéria-prima influenciam significativamente a qualidade da polpa de celulose dela derivada. Por exemplo, o aumento do conteúdo de hemiceluloses, ou mais especificamente de xilanas de uma polpa, em muito beneficia o rendimento do processo e a refinabilidade e propriedade de resistência tanto de polpas branqueadas quanto das polpas marrons (PEDRAZZI, 2009).

No Brasil, as principais matérias-primas para a produção de polpa de celulose são clones do gênero *Eucalyptus*, os quais são processados pela tecnologia de polpação kraft. Entretanto, por mais que se desenvolvam estudos no sentido de melhorar a qualidade da madeira de eucalipto e aumentar a eficiência do processo kraft, não há como impedir totalmente as perdas de hemiceluloses que são inerentes às condições alcalinas desse processo. As xilanas são degradadas e/ou dissolvidas durante a polpação kraft e eliminadas com o licor negro. Reduzir perdas de hemiceluloses durante a produção de polpa de celulose significa aumentar rendimento e qualidade da polpa. Como impedir perdas nem sempre é possível, uma alternativa para se aumentar o rendimento e a qualidade das polpas seria a adição de xilanas à polpa, posteriormente à sua produção.

A cana-de-açúcar é grandemente utilizada no Brasil pela indústria sucroalcooleira. Entretanto, a geração de resíduos proveniente dessas indústrias é inevitável, sendo que os mais representativos resíduos gerados são o bagaço e a palha. A cultura da cana-de-açúcar no país apresenta uma produtividade média de 85 toneladas por hectare. Cada tonelada de cana processada gera em torno de 140 kg de bagaço e 140 kg de palha, base seca (CTC, 2012). Desse modo, por cada hectare de cana plantada são gerados em torno de 12 toneladas de bagaço e 12 toneladas de palha. Ocupando

somente 2,3% do território agrícola brasileiro, os 8,1 milhões de hectares no qual o vegetal é cultivado chegaram a produzir, na safra 2008/2009, 563 milhões de toneladas de cana (CIB, 2009). Tendo em vista a área cultivada de cana-de-açúcar no país, a geração de bagaço e palha chega a alcançar, para cada um desses resíduos, 97 milhões de toneladas.

O bagaço e a palha da cana de açúcar são materiais fibrosos lignocelulósicos com grande potencial de aplicação na indústria de polpa de celulose, especialmente utilizando-se do conceito de biorrefinaria (CARASCHI *et al.*, 1996; ANDRADE *et al.*, 2001; TITA *et al.*, 2002; CANILHA *et al.*, 2007; ALMEIDA, 2008; BRIENZO *et al.*, 2009; BOECHAT, 2010). A palha e o bagaço da cana-de-açúcar apresentam composições químicas adequadas e baixo custo de obtenção (CANILHA *et al.*, 2007; MARABEZI, 2009; WOLF, 2011), o que viabiliza suas utilizações para a produção de celulose. Esses materiais apresentam elevadíssimos teores de xilanas (24-26%) que podem ser extraídas da polpa de celulose ou do licor negro resultante da polpação desses materiais, para posterior adição na polpa kraft de eucalipto, promovendo aumento de rendimento e qualidade desta última.

O objetivo desse estudo foi caracterizar química, física e morfológicamente os resíduos da cana-de-açúcar (bagaço e palha) com vistas à utilização desses recursos na indústria de celulose e papel, aplicando-se o conceito de biorrefinaria.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O estudo foi realizado utilizando-se o bagaço e a palha da cana-de-açúcar da variedade UFV/RIDESA RB867515, com 5 meses de idade. Os cultivares da cana-de-açúcar são nomeados seguindo um padrão internacional, utilizando letras e números. Assim, as duas ou três primeiras letras são a sigla da instituição obtentora (RB - República do Brasil), os dois primeiros números (86) o ano em que a hibridação ocorreu, e os últimos números (7515) o código que o clone recebeu inicialmente nos experimentos. A variedade RB867515 foi desenvolvida pelo programa UFV/RIDESA (BARBOSA; SILVEIRA, 2012).

A coleta do material foi realizada de forma manual, no dia 27 de abril de 2010, no Centro de Pesquisa e Experimentação de Cana-de-açúcar do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa (UFV), localizado na rodovia Ponte Nova/Oratórios km 12, no município de Ponte Nova. O plantio está localizado a 20° 20' latitude sul e 43° 48' longitude oeste, estando a 400m de altitude.

O processamento da cana passou por duas etapas. A primeira foi a trituração dos colmos da cana em um picador semi-industrial; a seguir, os fragmentos foram processados por uma moenda para a retirada do caldo. O bagaço resultante foi utilizado nos estudos de caracterização. A palha, material heterogêneo composto por folhas e ponteiros da cana-de-açúcar, foi triturada no mesmo equipamento utilizado para triturar o bagaço a fim de promover uma melhor homogeneização do material. Foram coletados 100 kg úmidos de bagaço e de palha para a realização do estudo.

Para a execução das análises químicas dos resíduos, os materiais foram inicialmente secos e transformados em serragem, utilizando-se moinho de facas Wiley

da Marconi. A serragem foi classificada por meio de um conjunto de peneiras, sendo a fração utilizada nas análises químicas a que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retida na peneira de 60 mesh. Esperou-se, então, que a serragem atingisse seu teor de equilíbrio de umidade, sendo aclimatadas em sala climatizada com controle interno de temperatura e umidade relativa ($23 \pm 1^\circ\text{C}$ e UR% de $50 \pm 2\%$), e armazenou-se toda a serragem em recipientes hermeticamente fechados. Os teores de umidade das amostras foram determinados de acordo com a norma TAPPI T 264 om-88.

A análise do poder calorífico superior foi efetuada na serragem produzida pelos materiais. As demais análises, físicas e morfológicas, foram efetuadas nos materiais triturados tal qual foi enviado ao laboratório, sendo que os tratamentos realizados nesses materiais seguiram unicamente o protocolo que cada análise exigia, seja ela física ou morfológica.

2.2 Métodos

2.2.1 Análises químicas

A caracterização química dos materiais foi realizada no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa. As seguintes análises químicas foram realizadas em triplicata: teor de extrativos totais, lignina solúvel, insolúvel e total, relação p-hidroxila/guaiacila/siringila da lignina, carboidratos (glicanas, xilanas, galactanas, mananas, arabinanas, grupos de acetila e ácidos urônicos), cinzas, insolúveis em HCl (sílica), metais (Mg, K, Ca, Mn, Fe e Cu). A análise elementar (C, H, N, S e O) foi realizada em duplicata.

Para a determinação da análise elementar do bagaço e da palha utilizou-se o equipamento CHNS da marca LECO. Os percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados no módulo *TruSpec CHNS Micro* e, o de oxigênio, no módulo *TruSpec Oxygen Add-On*.

Os procedimentos analíticos utilizados estão relacionados na Tabela 1.

Tabela 1 – Procedimentos analíticos

Parâmetros	Procedimentos
Teor de extrativos totais	TAPPI T 264 cm-97
Teor de lignina solúvel em ácido	Goldschimid (1971)
Teor de lignina insolúvel em ácido	Gomide e Demuner (1986)
Teor de carboidratos*	Wallis <i>et al.</i> (1996) Modificado
Grupos acetilas	Solar <i>et al.</i> (1987) Modificado
Ácidos urônicos	Scott (1979)
Teor de cinzas	TAPPI 211 om 93
Teor de insolúveis em HCl	TAPPI T 244 om-93
Relação H:G:S	Lin e Dence (1992) Modificado
Metais**	TAPPI T 266 om-94
Análise elementar***	De acordo com o manual do equipamento CHNS – com módulo O

* Glicanas, xilanas, galactanas, mananas e arabinanas.

** Magnésio, potássio, cálcio, manganês, ferro e cobre.

*** Carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio.

2.2.2 Análises físicas

Os materiais foram avaliados quanto ao Poder Calorífico Superior (PCS); que é o poder calorífico obtido em combustão e realizado a volume constante, onde a água formada pela combustão é condensada. Nesse tipo de determinação, utiliza-se uma bomba calorimétrica, que, neste estudo, foi a bomba calorimétrica adiabática da marca Parr, modelo 6300. Esta análise foi realizada seguindo a norma ABNT NBR 8633/84 e o manual do calorímetro. O PCS pode, ainda, ser estimado por meio das fórmulas de Dulong e de Laut (VALE *et al.*, 2000), respectivamente apresentadas abaixo:

$$PCS = 81 \times C + 340 \times (H - O/8)$$

$$PCS = 81,7 + 342,5 \times H - 36,6 \times O$$

Sendo:

PCS: poder calorífico superior, dado em kcal/kg;

C: conteúdo de carbono (obtido pela análise elementar), dado em porcentagem;

H: conteúdo de hidrogênio (obtido pela análise elementar), dado em porcentagem; e

O: conteúdo de oxigênio (obtido pela análise elementar), dado em porcentagem.

As análises físicas realizadas foram as de densidade básica (TAPPI T-258) e à granel (SCAN CM-46:92) das amostras, feitas no material *in natura*, mas devidamente condicionado a cada protocolo de análise. As análises de densidade básica foram realizadas em duplicata e de densidade à granel com um total de 6 repetições.

2.2.3 Análises morfológicas

Bagaço e palha foram investigados quanto às dimensões de fibras (comprimento e largura de fibra, diâmetro de lume e espessura de parede). Para a execução dessas análises, as amostras foram inicialmente fragmentadas e 1 grama – absolutamente seco – de cada amostra foi macerada, utilizando 5 partes de ácido acético e 1 parte de ácido nítrico durante um tempo de 4 a 6 horas em capela (tempo variável, dependente da total dispersão das fibras dos materiais na solução utilizada). Posteriormente, a amostra foi lavada em água corrente diluída com água destilada para favorecer a dispersão das fibras. A amostra foi agitada em velocidade lenta e constante.

As lâminas microscópicas foram preparadas evitando-se a formação de bolhas e, suas imagens, captadas tão logo quanto foram formadas para evitar perda de umidade. Em razão da boa visualização das fibras, não foi necessário corar a suspensão com nenhum tipo de corante.

As medições foram feitas em um vídeo microscópio computadorizado (analisador de imagens) do programa Image-Pro Plus devidamente calibrado, sendo mensuradas 100 fibras, tanto para a estimação dos comprimentos quanto para a dos diâmetros. Na mensuração das fibras determinou-se o comprimento, o diâmetro da fibra e do lume e a espessura da parede celular. As determinações de comprimento de fibra foram determinadas mediante um aumento de 70 vezes, as mensurações de diâmetro de fibra e de lume foram determinadas em um aumento de 1000 vezes. As determinações de espessura de parede celular foram estimadas por meio da equação abaixo:

$$Ep = \frac{Df - Dl}{2}$$

Sendo:

Ep: Espessura de parede, dada em μm ;
Df: Diâmetro de fibra, dado em μm ; e

DI: Diâmetro de lume, dado em μm .

O monitoramento do coeficiente de variação foi feito a cada 25 medições. Os dados obtidos pelas mensurações foram transferidos para o *Office Excel 2007*, onde se determinaram as médias, os desvios padrões, bem como os coeficientes de variação. As demais análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do *software Statistica 8*.

A partir dos resultados primários obtidos pela medição das fibras (comprimento de fibras, diâmetro de fibra e de lume e espessura de parede), algumas inferências matemáticas podem ser feitas de modo a fornecer outras propriedades. Tais propriedades podem facilitar o entendimento de características das polpas de celulose produzidas, principalmente relacionadas às suas resistências (FOELKEL *et al.*, 1975). Neste estudo, as propriedades de índice de enfiamento, coeficiente de flexibilidade, fração parede, relação entre comprimento e espessura de parede, bem como o índice Runkel foram calculadas, e as equações que descrevem suas obtenções foram definidas a seguir (FOELKEL *et al.*, 1975):

$$\text{Índice de enfiamento} = \frac{Cf}{Df} * 1000$$

Sendo:

Cf: Comprimento de fibra, dado em mm;

Df: Diâmetro de fibra, dado em μm ; e

1000: Fator de conversão de μm para mm, permitindo, assim, que o índice de enfiamento seja um número adimensional.

$$\text{Coeficiente de flexibilidade} = \frac{Dl}{Df} * 100$$

Sendo:

DI: Diâmetro de lume, dado em μm ;

Df: Diâmetro de fibra, dado em μm ; e

100: Fator de conversão para porcentagem, sendo o coeficiente de flexibilidade expresso nessa unidade.

$$\text{Fração parede} = \frac{2 * Ep}{Df} * 100$$

Sendo:

Ep: Espessura de parede, dada em μm ;

Df: Diâmetro de fibra, dado em μm ; e

100: fator de conversão para porcentagem, sendo que a fração parede é expressa nessa unidade.

$$Cf/Ep = \frac{Cf}{Ep} * 1000$$

Sendo:

Cf: Comprimento de fibra, dado em mm;

Ep: Espessura de parede, dada em μm ; e

1000: Fator de conversão de μm para mm, permitindo que essa relação seja expressa em um número adimensional.

$$\text{Índice Runkel} = \frac{2 * Ep}{Dl}$$

Sendo:

Ep: Espessura de parede, dada em μm ; e

Dl: Diâmetro do lume, dado em μm .

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Composição química

3.1.1 Constituintes inorgânicos

A Tabela 2 apresenta os resultados dos constituintes inorgânicos dos materiais. Nota-se que os teores de cinzas foram elevados, tanto para o bagaço (2,31%) quanto para a palha (7,91%), sendo que para este último material os valores foram os mais expressivos. Grande parte do percentual de cinzas provém da sílica presente nesses materiais, cujos teores foram de 1,44 e 5,77% para bagaço e palha, e respondem por 62,34 e 72,95% do teor de cinzas para bagaço e palha, respectivamente. Resultados elevados para o teor de cinzas do bagaço de cana também foram encontrados em outros estudos (SEYE *et al.*, 2003; PITARELO, 2007; MARABEZI, 2009; ASSUMPCÃO, 1991 citado por BOECHAT, 2010; RAMOS e PAULA *et al.*, 2011; WOLF, 2011), com teores variando de 0,8 a 5,1%. O teor de sílica reportado por Assumpção (1991 citado por BOECHAT, 2010) foi de 1,8%, respondendo por 51,4% do teor de cinza encontrado por este mesmo autor para o bagaço de cana (3,5%). Teores elevados para o teor de cinzas em palha de cana também foram encontrados (SEYE *et al.*, 2003; PITARELO, 2007; MARABEZI, 2009; RAMOS e PAULA *et al.*, 2011), sendo os percentuais superiores aos encontrados para o bagaço de cana, variando de 4,32% a 11,7%.

Quanto ao conteúdo de metais, com exceção do cobre, todos os componentes apresentaram maior concentração na palha de cana em relação ao bagaço. De um modo geral, a concentração de metais em ambos os materiais foi muito alta, o que se justifica pela natureza botânica do material; que apresenta rápido crescimento e imobilização de

nutrientes na biomassa. Segundo Jiménez e Ferrer (2005), os resultados encontrados não podem ser considerados como fixos para essa espécie vegetal, pois podem ser verificadas variações devido à posição geográfica do local de plantio, época do ano, idade do vegetal, parte do tecido vegetal investigada, clima, modo e local de armazenamento, entre outros. Entretanto, a caracterização química é importante no sentido de caracterizar o objeto de estudo e permitir melhor compreensão dos resultados obtidos posteriormente. Os teores de cinzas tradicionalmente apresentados para madeiras (BRITO; BARRICHELO, 1978; MORI *et al.*, 2003) são mais baixos que reportados neste estudo para bagaço e palha de cana.

Tabela 2 – Resultados das análises de teor de cinzas, insolúveis em HCl (sílica) e metais (Mg, K, Ca, Mn, Fe e Cu) para o bagaço e a palha

Constituintes*	Bagaço	Palha
Cinzas, %	2,31 ± 0,02	7,91 ± 0,02
Insolúveis em HCl (Sílica), %	1,44 ± 0,01	5,77 ± 0,05
Mg, ppm	686 ± 1,32	1845 ± 149,94
K, ppm	3185 ± 141,66	7643 ± 33,12
Ca, ppm	431 ± 11,96	2380 ± 92,12
Mn, ppm	30,3 ± 0,10	102 ± 0,62
Fe, ppm	163 ± 4,61	269 ± 1,59
Cu, ppm	2,26 ± 0,13	1,50 ± 0,16

* Intervalo de confiança das médias para $\alpha = 5\%$.

A Tabela 3 reúne os resultados obtidos por diversos autores para a quantificação dos teores de cinzas e insolúveis em HCl (sílica) em bagaço e palha de cana.

Tabela 3 – Tabela comparativa dos resultados de cinzas e insolúveis em HCl (sílica) em bagaço e palha de cana

Constituintes		Este estudo	Assumpção (1991)*	Seye <i>et al.</i> (2003)	Pitarelo (2007)	Marabezi (2009)	Wolf (2011)	Ramos e Paula <i>et al.</i> (2011)
Cinzas, %	Bagaço	2,31	3,50	4,00	2,40	0,93	5,10	0,80
	Palha	7,91	-	7,00	11,70	4,97	-	4,32
Sílica, %	Bagaço	1,44	1,80	-	-	-	-	-
	Palha	5,77	-	-	-	-	-	-

* Assumpção (1991 citado por BOECHAT, 2010).

3.1.2 Constituintes orgânicos

3.1.2.1 Extrativos

A Tabela 4 apresenta os resultados médios dos componentes orgânicos do bagaço e da palha da cana-de-açúcar. O percentual de extrativos totais (extração sequencial com etanol: tolueno 1:2, etanol e água quente) do bagaço (15,0%) foi mais elevado em relação ao encontrado para a palha (12,2%), mas ambos os materiais apresentaram elevados teores de extrativo – usualmente negativos para a maioria dos processos industriais. Resultados elevados para extrativos totais de 6,8% no bagaço e 11,5% na palha foram também relatados Pitarelo (2007), feito em uma extração sequencial com dicloreto de metano, etanol/tolueno 1:2, etanol 95% e água quente, nesta ordem. Canilha *et al.* (2007) e Wolf (2010) encontraram teores de 4,1 e 4,9%, respectivamente, de extrativos em etanol para o bagaço de cana. Marabezi (2009) relata teores de 2,9 e 4,5% para bagaço e palha, respectivamente, em extrações com a mistura de solventes ciclohexano/etanol 1:1. Os vários resultados relatados não são comparáveis aos deste estudo, pois utilizaram solventes e sequências de solventes diferentes. Porém, fica evidente o elevado teor de extrativos presentes no bagaço e na palha da cana-de-açúcar. Os teores de extrativos verificados para madeiras (FOELKEL *et al.*, 1975; GOMIDE *et al.*, 2005; BASSA, 2006; FERREIRA *et al.*, 2006; LONGUE JÚNIOR, 2007; PEDRAZZI, 2009; GOMES, 2009; ALVES *et al.*, 2011) são consideravelmente menores aos encontrados neste estudo para bagaço e palha da cana.

3.1.2.2 Lignina

Os resultados mostrados para ligninas e carboidratos foram os teores desses constituintes em matéria-prima sem extrativos, uma vez que tais análises foram realizadas nos materiais após a extração sequencial em etanol/tolueno 1:2, etanol e água quente.

O procedimento para detecção de ligninas e carboidratos no bagaço e na palha foi similar ao utilizado para madeiras (GOLDSCHIMID, 1971; GOMIDE; DEMUNER,

1986; WALLIS *et al.*, 1996). Testes de quantificação de lignina e carboidratos em amostras de bagaço e palha de cana demonstraram que concentrações de ácido – variando de 65 a 72% para a primeira hidrólise – fornecem resultados confiáveis, similarmente ao verificado para madeira (MARABEZI, 2009). Concentração de ácido mais baixa (60%) foi pouco efetiva nas hidrólises quantitativas, deixando quantidades significativas de polissacarídeos não hidrolisados, superestimando, assim, o teor de lignina e subestimando o teor de carboidratos (MARABEZI, 2009). Por outro lado, a concentração de ácido elevada (80%) aumenta o teor de lignina insolúvel por condensação e causa degradação de açúcares, produzindo hidroximetilfurfural e furfural (MARABEZI, 2009).

A sílica, componente presente na constituição inorgânica dos resíduos da cana-de-açúcar, não é solubilizada por ácidos normais. Somente misturas de ácido nítrico com ácido fluorídrico ou soluções alcalinas conseguem atacá-la. Por isso, o teor de lignina insolúvel resultante da hidrólise com H_2SO_4 72% contém também a sílica existente no bagaço ou na palha, produzindo, assim, valores sobrestimados para lignina, já que o teor de sílica foi significativo nestes materiais (Tabela 2). Note que o procedimento empregado para preparar o material livre de extrativos utilizado na análise de lignina não remove a sílica do bagaço e da palha de cana. Desse modo, para que os resultados representem fielmente a composição química orgânica dos vegetais, o teor de compostos insolúveis em HCl (sílica) presente na matéria-prima sem extrativos foi descontado do teor de lignina insolúvel. Os valores encontrados para o resíduo insolúvel caracterizado como lignina insolúvel foram de 21,2 e 20,6% para o bagaço e a palha de cana, respectivamente. Os valores apresentados na Tabela 4 são os teores de lignina insolúvel já sem a sobrestimação causada pelos compostos insolúveis em HCl (sílica), que foram transformados em valores percentuais base matéria-prima sem extrativos (1,7% para o bagaço e 6,6% para a palha) e descontados dos teores de lignina insolúvel.

O bagaço apresentou a tendência de maiores teores para lignina total (21,6%) quando comparado com os teores apresentados pela palha (16,2%). Analisando individualmente cada uma das frações da lignina desses dois materiais nota-se que o teor de lignina insolúvel encontrado no bagaço (19,5%) foi maior em relação ao encontrado na palha (14,0%), enquanto que o teor de lignina solúvel do bagaço (1,9%) foi menor do que o da palha (2,2%).

O valor encontrado para a lignina total do bagaço está de acordo com o reportado por Assumpção (1991 citado por BOECHAT, 2010) e Caraschi *et al.* (1996), que indicam valores percentuais de 24,1 e 23,3% para este constituinte, respectivamente. Marabezi (2009) também encontrou resultados similares aos deste estudo (20,7%) para o bagaço. Para o cálculo da lignina total, esta autora descontou a superestimação causada pelos inorgânicos remanescentes na lignina insolúvel subtraído o teor de cinzas do bagaço (0,93%) do resíduo insolúvel. Tanto este presente estudo quanto nos estudos desenvolvidos por Assumpção (1991 citado por BOECHAT, 2010), Caraschi *et al.* (1996) e Marabezi (2009) apresentaram teores de lignina total bem inferiores aos encontrados por Pitarelo (2007), que reportou valores da ordem de 31,4% para o bagaço de cana. O teor de cinzas encontrado por essa autora para o bagaço de cana foi de 2,4% e muito provavelmente respondem por parte desse elevado percentual de lignina insolúvel, que, mesmo sem essa contribuição, já seria por si só muito maior do que os demais percentuais encontrados em outros estudos. O teor de lignina total encontrado por Wolf (2011) indicou um percentual de 21,7%, teor similar ao deste estudo (21,4%). Esta autora apresentou, ainda, resultados parciais de lignina solúvel de 2,4% e lignina insolúvel de 19,3%, resultados parecidos aos encontrados por Canilha *et al.* (2007), que reportaram teores de lignina solúvel de 2,6% e insolúvel de 21,5%, ambos resultados compatíveis com os encontrados por este estudo, que apontou valores de 1,9% e 19,5%, respectivamente, para lignina solúvel e insolúvel.

O presente estudo encontrou teor de lignina total para a palha de cana mais baixo que o encontrado na literatura (PITARELO, 2007; MARABEZI, 2009). No cálculo desse índice, do somatório de lignina insolúvel e lignina solúvel, Marabezi (2009) subtraiu o teor de cinzas (4,97%) encontrado para o material. Desse modo, reportou um teor de lignina total de 19,8%, que, em termos percentuais, foi 22,2% superior ao resultado encontrado para a palha de cana neste estudo (16,2%). O teor encontrado por Pitarelo (2007) foi ainda mais alto (40,7%). Este autor atribuiu elevados teores de cinza para a palha de cana (11,7%), não considerando a influência desse constituinte na estimação da lignina total.

3.1.2.3 Carboidratos

Dentre os carboidratos analisados, as que apresentaram maiores teores foram as glicanas, tanto para o bagaço (41,8%) quanto para a palha (41,4%), com resultados similares para esses dois materiais, considerando o intervalo de confiança com nível de significância de 5%. Tanto para o bagaço quanto para a palha as hemiceluloses mais representativas foram as xilanas, com valores percentuais ligeiramente maiores para a palha (26,0%) em relação ao bagaço (24,8%), considerando o material seco sem extrativos. Esses teores de xilanas foram bastante elevados – se comparados com outras espécies de gramíneas e de madeiras dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus* – apresentando alta atratividade para processos de biorrefinaria focados no aproveitamento de xilanas. Dentre os demais carboidratos quantificados, os componentes que mais se destacaram em termos percentuais para os dois materiais foram as arabinanas, com teores de 2,27% para o bagaço e 3,90% para a palha, e os grupos acetila, com percentuais de 3,04 e 1,65% para bagaço e palha, respectivamente. Para os demais carboidratos analisados (galactanas, mananas e ácidos urônicos) os teores individuais foram inferiores a 1,5%, base matéria seca sem extrativos e não excederam 3,28% do balanço de massa sem extrativos para o bagaço e 2,53% para a palha.

Pitarelo (2007), ao caracterizar bagaço de cana, encontrou teor de 42,1% para glicanas, o que está de acordo com os 41,8% encontrados neste trabalho. Os valores encontrados para o teor de grupos acetila por esta autora (3,2%) também foram equivalentes ao deste estudo (3,04%), bem como os teores de arabinanas encontrados por esta autora (2,6%) quando comparados aos deste estudo (2,27%). Os dados mais discrepantes foram verificados para o teor de xilanas – Pitarelo (2007) reportou teor de 17,2% contra os 24,8% deste estudo. Canilha *et al.* (2007) encontraram o teor de 48,2% para as glicanas, resultado consideravelmente mais elevado que os 41,8% encontrado neste estudo. Os resultados de xilanas (24,8%), arabinanas (1,66%) e grupos acetila (2,83%) encontrados por estes autores foram similares aos encontrados neste estudo (xilanas 24,8%, arabinanas 2,27% e grupos acetila 3,04%). Wolf (2011) reportou teores de 20,4% para xilanas, 3,2% para arabinanas e 4,4% para grupos acetila. Tais resultados são percentualmente inferiores aos encontrados neste estudo para o teor de xilanas, e ligeiramente superior para os teores de arabinanas e grupos acetila.

A caracterização química da palha de cana deste estudo revelou teores de 41,4% para glicanas, 26,0% para xilanas, 3,9% para arabinanas e 1,7% para grupos acetila, que

são significativamente diferentes dos valores relatados por Pitarelo (2007), reportou teores de glicanas de 34,4%, xilanas de 13,4%, arabinanas de 1,9% e grupos acetila de 2,1%.

Para os teores de carboidratos totais (somatório de glicanas, xilanas, galactanas, mananas, arabinanas, ácidos urônicos e grupos acetila), os resultados para bagaço e palha de cana se sobrepuseram para um limite de confiança calculado com nível de significância de 5%.

Tabela 4 – Resultados das análises de teor extrativos, ligninas (insolúvel, solúvel e total) e carboidratos (glicanas, xilanas, galactanas, mananas, arabinanas, ácidos urônicos, grupos acetila e carboidratos totais) para o bagaço e a palha

Constituintes*	Bagaço	Palha
Extrativos, %	15,0 ± 0,30	12,2 ± 0,30
Lignina insolúvel, %	19,5 ± 0,11	14,0 ± 0,30
Lignina solúvel, %	1,87 ± 0,06	2,17 ± 0,09
Lignina total, %	21,4 ± 0,08	16,2 ± 0,34
Glicanas, %	41,8 ± 0,91	41,4 ± 1,33
Xilanas, %	24,8 ± 0,23	26,0 ± 0,24
Galactanas, %	0,87 ± 0,13	0,93 ± 0,07
Mananas, %	0,93 ± 0,13	0,30 ± 0,11
Arabinanas, %	2,27 ± 0,24	3,90 ± 0,11
Ácidos urônicos, %	1,48 ± 0,06	1,30 ± 0,02
Grupos acetila, %	3,04 ± 0,02	1,65 ± 0,01
Carboidratos totais**, %	75,2 ± 1,71	75,5 ± 1,89

* Intervalo de confiança das médias para $\alpha = 5\%$.

** Somatório de glicanas, xilanas, galactanas, mananas, arabinanas, ácidos urônicos e grupos acetila.

As Tabelas 5 e 6 reúnem os resultados obtidos por diversos autores para a quantificação dos teores de ligninas e carboidratos em bagaço e palha de cana.

Tabela 5 – Tabela comparativa dos resultados percentuais de extrativos, lignina e carboidratos para o bagaço de cana

Constituintes	Este estudo	Assumpção (1991)*	Caraschi <i>et al.</i> (1996)	Canilha <i>et al.</i> (2007)	Pitarelo (2007)***	Marabezi (2009)****	Wolf (2011)
Extrativos, %	15,0	-	-	4,10**	6,8	2,9	4,9**
Lignina insolúvel, %	19,5	-	22,3	21,5	30,0	19,8	19,3
Lignina solúvel, %	1,87	-	1,0	2,62	1,4	1,88	2,4
Lignina total, %	21,4	24,1	23,3	-	31,4	20,7	21,7
Glicanas, %	41,8	-	-	48,2	42,1	-	-
Xilanas, %	24,8	-	-	24,8	17,2	-	20,4
Arabinanas, %	2,27	-	-	1,66	2,6	-	3,2
Grupos acetila, %	3,04	-	-	2,83	3,1	-	4,4

*Assumpção (1991) apud Boechat (2010).

** Extrativos quantificados em etanol.

*** Teor de cinza encontrado para este material de 2,4%, como mostra a Tabela 3. Teor de extrativos quantificados por extrações sequenciais em diclorometano, etanol/tolueno 1:2, etanol 95% e água quente.

**** Valor calculado descontando-se do somatório da lignina insolúvel e solúvel o teor de cinzas presente no material (0,93%), como reporta a Tabela 3. Teor de extrativos quantificados cicloexano/etanol 1:1.

Tabela 6 – Tabela comparativa dos resultados percentuais de extrativos, lignina e carboidratos para a palha de cana

Constituintes	Este estudo	Pitarelo (2007)*	Marabezi (2009)**
Extrativos, %	12,2	11,5	4,5
Lignina insolúvel, %	14,0	39,7	22,9
Lignina solúvel, %	2,17	1,0	1,87
Lignina total, %	16,2	40,7	19,8
Glicanas, %	41,4	34,4	-
Xilanas, %	26,0	13,4	-
Arabinanas, %	3,90	1,9	-
Grupos acetila, %	1,65	2,1	-

* Teor de cinza encontrado para este material de 11,7%, como mostra a Tabela 3. Teor de extrativos quantificados por extrações sequenciais em diclorometano, etanol/tolueno 1:2, etanol 95% e água quente.

** Valor calculado descontando-se do somatório da lignina insolúvel e solúvel o teor de cinzas presente no material (4,97%), como reporta a Tabela 3. Extrativos quantificados em cicloexano/etanol 1:1.

A determinação da composição química depara-se com uma grande dificuldade: a de alcançar 100% do balanço de massa dos constituintes. Isso se deve à dificuldade de isolamento das macromoléculas presentes na parede celular (celulose, hemiceluloses e lignina) sem danificá-las, já que elas se encontram unidas por meio de ligações químicas, formando uma matriz altamente organizada. Valores variando de 98 a 102% para o balanço de massa são considerados aceitáveis, uma vez que esta margem de erro leva em consideração o número de etapas de análises, ou mesmo o número de análises, que, combinados com o erro individual, acarretam lapsos ou sobreposições de resultados (MARABEZI, 2009).

Seguindo esse princípio, a fim de verificar qual o percentual do balanço de massa alcançado pela determinação da composição química deste estudo, os percentuais

individuais dos componentes determinados no material sem extrativos foram somados, como mostra a Tabela 7. Os teores de cinzas do bagaço e da palha com extrativos foram de 2,31 e 7,91%, respectivamente. Estes resultados corresponderam percentualmente a teores de 2,71% para o bagaço e 9% para a palha na serragem livre de extrativos, sendo estes valores utilizados nos cálculos de balanço de massa dos constituintes da serragem livre de extrativos. Os somatórios foram realizados com os valores discretos encontrados para cada componente (teor de cinzas presente na serragem livre de extrativos, lignina total e carboidratos), excluindo-se o intervalo de confiança associado aos resultados médios, apresentando um balanço de massa de 99,3% para o bagaço e 100,7% para a palha. Valores que se encontram dentro dos limites de erro aceitáveis, segundo Marabezi (2009).

Tabela 7 – Balanço de massa dos constituintes químicos base serragem sem extrativos

Constituintes	Bagaço	Palha
Cinzas, %	2,71	9,00
Lignina total, %	21,4	16,2
Carboidratos totais*, %	75,2	75,5
Total, %	99,3	100,7

* Somatório de glicanas, xilanas, galactanas, mananas, arabinanas, ácidos urônicos e grupos acetil.

A fim de se verificar qual a composição química dos materiais baseados em serragem com extrativos, as devidas equivalências matemáticas foram efetuadas e os resultados dos constituintes químicos do bagaço e da palha, em termos percentuais com base no material seco e com extrativos, encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Constituintes químicos dos materiais, base serragem com extrativos

Constituintes	Bagaço	Palha
Cinzas, %	2,31	7,91
Extrativos totais, %	15,01	12,15
Lignina insolúvel, %	16,70	12,21
Lignina solúvel, %	1,60	1,89
Lignina total, %	18,30	14,10
Glicanas, %	35,81	36,10
Xilanas, %	21,23	22,70
Galactanas, %	0,74	0,81
Mananas, %	0,80	0,26
Arabinanas, %	1,94	3,40
Ácidos urônicos, %	1,26	1,13
Grupos acetila, %	2,60	1,44
Total, %	100	100

3.1.3 Reatividade da lignina

A relação p-hidroxifenila/ guaiacila/ siringila das amostras encontra-se na Tabela 9. Notou-se que, para o bagaço, a proporção de guaiacila e siringila foi muito semelhante. Já para a palha, a proporção de guaiacila foi pronunciadamente maior em relação à de siringila. Para ambas as amostras a menor contribuição de ligninas foi do tipo p-hidroxifenila. Considerando a produção de polpa de celulose a partir dessas matérias-primas, o material que apresentou mais adequada relação p-hidroxifenila/ guaiacila/ siringila foi o bagaço de cana. Isso porque, proporcionalmente, apresentou maior conteúdo de lignina do tipo siringila que, conforme Gomide *et al.* (2005), dentre os demais tipos de lignina é a que forma menos estruturas condensadas durante o processo de polpação e, desse modo, é mais facilmente extraível da polpa por meio do licor de cozimento.

Tabela 9 – Relação das ligninas das amostras: p-hidroxifenila/ guaiacila/ siringila

Amostras	H	G	S
Bagaço	1,0	2,1	2,2
Palha	1,0	3,7	1,7

3.1.4 Análise elementar

A Tabela 10 reporta os resultados obtidos para a análise elementar do bagaço e da palha da cana-de-açúcar. O percentual de enxofre nos materiais não foi determinado. Verificou-se que os resultados encontrados para o percentual dos elementos foram similares para o bagaço e a palha. Os maiores percentuais foram verificados para carbono e oxigênio, respectivamente, para ambos os materiais. Os valores obtidos neste estudo para o conteúdo de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram similares aos encontrados por Seye *et al.* (2003), para ambos os materiais. Ramos e Paula *et al.* (2011) reportam teores semelhantes de carbono e nitrogênio e mais elevados de hidrogênio, quando comparado aos resultados encontrados para o bagaço e a palha de cana neste estudo. Os resultados reportados por Protásio *et al.* (2001) foram similares aos deste estudo para o teor de carbono e ligeiramente superior para o teor de oxigênio. Os percentuais de oxigênio encontrados mediante a análise elementar foram inferiores aos reportados por outros autores tanto para o bagaço quanto para a palha da cana-de-açúcar (SEYE *et al.*, 2003; RAMOS e PAULA *et al.*, 2011; PROTÁSIO *et al.*, 2011), fato que pode ser explicado pela quantificação desse elemento neste estudo ter sido feita pelo módulo *TruSpec Oxygen Add-On* do equipamento CHNS – diferentemente aos resultados encontrados por estes autores, que foram obtidos por diferença.

Tabela 10 – Análise elementar do bagaço e palha da cana-de-açúcar obtida neste estudo e por diferentes autores

Amostras		C, %	H, %	N, %	S, %	O, %
Este estudo	Bagaço	46,4	5,9	0,7	-	43,3
	Palha	45,0	5,8	0,7	-	42,9
Seye <i>et al.</i> (2003)	Bagaço	46,7	5,9	0,9	-	46,5
	Palha	43,4	5,7	1,2	-	49,6
Ramos e Paula <i>et al.</i> (2011)	Bagaço	45,3	6,8	0,5	0,3	47,1
	Palha	44,6	6,6	0,3	0,2	48,1
Protásio <i>et al.</i> (2011)	Bagaço	46,8	6,3	-	-	45,4

3.2 Análises físicas

3.2.1 Poder calorífico superior

Os materiais foram investigados quanto ao poder calorífico superior, sendo encontrados valores de 4557 e 4341 kcal/kg para o bagaço e a palha da cana-de-açúcar, respectivamente – o resultado encontrado para o bagaço foi ligeiramente maior em relação ao apresentado pela palha da cana. Neste estudo, os resultados encontrados para o poder calorífico de bagaço e palha de cana foram comparáveis aos reportados por Ramos e Paula *et al.* (2011): 4274 e 4316 kcal/kg para o bagaço e a palha da cana, respectivamente. Resultado similar para o poder calorífico do bagaço de cana também foi encontrado por Protásio *et al.* (2011), que reportou valor de 4512 kcal/kg.

Segundo Doat (1977), o conteúdo de lignina e extrativos solúveis em compostos orgânicos descreveu correlação positiva com o poder calorífico dos vegetais, resultado coerente com o verificado para o poder calorífico de bagaço e palha da cana neste estudo, uma vez que o bagaço apresentou maiores teores desses constituintes em sua composição. Os teores de extrativos totais reportados neste estudo para ambos os materiais foram elevadíssimos (Tabela 4), resultado que contribuiu para explicar o valor encontrado para o poder calorífico de bagaço e palha da cana neste estudo. Além disso, apresentou valores até mesmo comparáveis aos encontrados para madeiras (VALE *et al.*, 2000; JARA, 1989 citado por QUIRINO *et al.*, 2004; RAMOS e PAULA *et al.*, 2011). A Tabela 11 apresenta resultados comparativos entre os encontrados neste estudo e o reportado por diferentes autores.

Tabela 11 – Poder calorífico de bagaço e palha da cana-de-açúcar obtido neste estudo e por diferentes autores

Poder calorífico	Bagaço	Palha
Este estudo (kcal/kg)	4557	4341
Ramos e Paula <i>et al.</i> (2011) (kcal/kg)	4274	4316
Protásio <i>et al.</i> (2011) (kcal/kg)	4512	-

O poder calorífico pode também ser estimado pelas fórmulas de Dulong e de Laut, de modo que este parâmetro se correlaciona positivamente com o aumento do conteúdo de carbono e hidrogênio e negativamente com o conteúdo de oxigênio dos materiais (VALE *et al.*, 2000). A Tabela 12 apresenta o poder calorífico superior obtido

pelo método da bomba calorimétrica e por meio das estimações de Dulong e Laut para bagaço e palha da cana-de-açúcar, sendo que, para as estimações, utilizaram-se os resultados encontrados para a análise elementar desses materiais (Tabela 10). Verificase que os resultados de poder calorífico encontrado pela fórmula de Laut foram os que mais se aproximaram do valor encontrado pelo método da bomba calorimétrica, com subestimação, em relação ao poder calorífico medido, de 7% para o bagaço e 6% para a palha. As subestimações observadas pelas estimativas obtidas pela fórmula de Dulong foram de 14% para o bagaço e a palha, entretanto, as estimativas poderiam ser melhoradas com a inclusão de termo positivo à equação, relacionado ao percentual de enxofre presentes nas amostras. Tabarés *et al.* (2000 citado por MORAIS, 2007) afirmam que o percentual de enxofre admite um coeficiente positivo da ordem de 22,2. Todavia, o percentual de enxofre do bagaço e da palha neste estudo não foi determinado. Além disso, tanto o poder calorífico encontrado por inferência matemática (Fórmulas de Dulong e de Launt) quanto o obtido pelo método da bomba calorimétrica reportaram resultados mais elevados para o bagaço.

Tabela 12 – Poder calorífico de bagaço e palha da cana, obtido pelo método da bomba calorimétrica e por fórmulas matemáticas

Poder calorífico	Bagaço	Palha
Método da bomba calorimétrica (kcal/kg)	4557	4341
Fórmula de Dulong* (kcal/kg)	3924	3794
Fórmula de Laut** (kcal/kg)	4227	4093

* (PCS = 81*C + 340 (H - O/8)).

** (PCS = 81,7*C + 342,5*H - 36,6*O).

3.2.2 Densidade básica e à granel

A Tabela 13 apresenta os resultados das análises físicas realizadas nas amostras. Notou-se que o bagaço apresentou maior densidade à granel e menor densidade básica em relação à palha, com valores bem distintos entre os materiais. A palha de cana apresentou densidade básica superior (172,6 kg/m³) à apresentada pelo bagaço de cana (131,0 kg/m³), fato provavelmente relacionado com a grande quantidade de parênquima presente na constituição do bagaço. O parênquima corresponde a células não lignificadas responsáveis por acumular substância de reserva na planta, que, no caso da cana-de-açúcar, provavelmente está relacionada com o armazenamento de caldo. Por

não terem parede lignificada, estas células são relativamente leves quando comparadas com elementos fibrosos, por exemplo. O comportamento da densidade à granel, no entanto, foi inverso do observado para a densidade básica, sendo que, para este parâmetro, a densidade da palha ($63,9 \text{ kg/m}^3$) foi inferior à do bagaço ($75,9 \text{ kg/m}^3$). Tal fato pode ser explicado pela maior rigidez observada na estrutura da palha em relação à estrutura do bagaço, devido ao seu mais elevado conteúdo de sílica e, com isso, permitiu que uma menor quantidade de massa fosse acomodada em uma mesma unidade de volume, em razão da resistência à compactação provocada pelo alto conteúdo de sílica.

Tabela 13 – Densidades básicas e à granel das amostras

Densidades	Bagaço*	Palha*
Densidade básica (kg/m^3)	$131,0 \pm 2,99$	$172,6 \pm 5,69$
Densidade à granel (kg/m^3)	$75,9 \pm 4,20$	$63,9 \pm 1,13$

* Intervalo de confiança das médias para $\alpha= 5\%$.

3.3 Análises morfológicas

A Tabela 14 mostra os resultados de dimensões das fibras de bagaço de cana determinadas em vídeo microscópio computadorizado. As mensurações foram realizadas somente em fibras inteiras. Os resultados experimentais dos quais se obtiveram os valores médios apresentados na Tabela 14 e na Figura 1 encontram-se no Apêndice A.

Os dados da Tabela 14 indicaram que o bagaço de cana avaliado apresentou comprimento médio de 1,59 mm, diâmetro de fibra médio de $23,0 \mu\text{m}$, diâmetro de lume médio de $13,3 \mu\text{m}$ e espessura de parede (diferença entre o diâmetro de fibra e o diâmetro de lume dividido por 2) média de $4,84 \mu\text{m}$. Tais dimensões estão de acordo com o esperado para fibras de cana-de-açúcar, como verificado por Boechat (2010). O autor afirma que, para esses vegetais, o comprimento de fibras varia de 1,0 a 1,5 mm e o diâmetro é de aproximadamente $20 \mu\text{m}$. Além disso, como o eucalipto – sendo considerado um vegetal de fibra curta – apresenta dimensões de fibra de 0,7 e 1,3 mm de comprimento e de 20 a $30 \mu\text{m}$ de diâmetro, as fibras do bagaço de cana podem também ser classificadas como de fibra curta, já que apresentam dimensões similares aos apresentados por outros vegetais contendo esta última fibra. Verificou-se que os valores apresentados para a espessura de parede foram bem baixos quando comparados

com os valores de diâmetro de lume, fazendo com que se espere que polpas produzidas a partir dessa matéria-prima apresentem altos valores de colapso e menores potenciais de drenagem em máquinas de secagem de celulose e de formação de papel.

Tabela 14 – Resultados das análises morfológicas das fibras em vídeo microscópio ótico computadorizado

Bagaço de cana		
Comprimento de fibra, mm	Média	1,59
	Desvio Padrão	0,37
	C.V. %	23,38
Diâmetro de fibra, μm	Média	23,01
	Desvio Padrão	6,48
	C.V., %	28,18
Diâmetro de lume, μm	Média	13,34
	Desvio Padrão	6,00
	C.V. %	45,02
Espessura de parede, μm	Média	4,84
	Desvio Padrão	1,54
	C.V. %	31,79

A Figura 1 apresenta os histogramas de frequências das análises morfológicas realizadas para o bagaço da cana-de-açúcar. Observou-se que o comportamento da variação das dimensões das fibras do bagaço tendeu à normalidade.

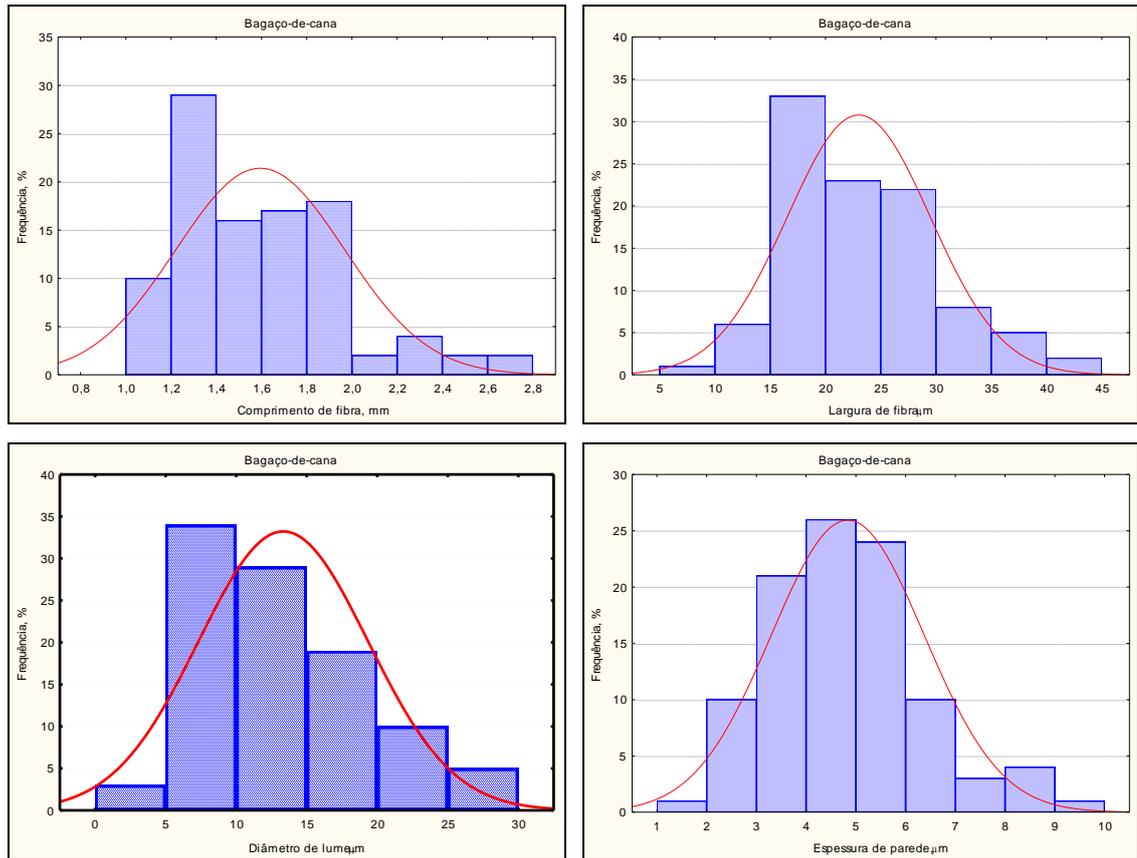


Figura 1 – Histogramas de frequências das análises morfológicas do bagaço da cana-de-açúcar.

A Tabela 15 mostra os resultados de dimensões das fibras de palha de cana, realizada em vídeo microscópio computadorizado. Nessa medição, as fibras quebradas ou as que possuísem defeitos em sua estrutura não foram consideradas para a medição das dimensões. Os resultados utilizados para a realização das determinações apresentadas na Tabela 15 e na Figura 2 encontram-se no Apêndice B.

Fazendo-se a análise dos dados contidos na Tabela 15, pode-se perceber que a palha de cana apresentou comprimento médio de 1,61 mm, diâmetro de fibra médio de 20,2 μm, diâmetro de lume médio de 10,0 μm e espessura de parede média de 5,09 μm. As dimensões apresentadas pela palha de cana também se assemelham com as dimensões esperadas para fibra curta, resultado compatível com o encontrado para o bagaço de cana. Assim como o verificado para o bagaço de cana, espera-se que as polpas produzidas com palha de cana apresentem valores elevados de colapso e mais baixos potenciais de drenagem em máquinas de secagem de celulose e de formação de papel.

Tabela 15 – Resultados das análises morfológicas das fibras em vídeo microscópio ótico computadorizado

Palha de cana		
Comprimento de fibra, mm	Média	1,61
	Desvio Padrão	0,35
	C.V. %	21,64
Diâmetro de fibra, μm	Média	20,20
	Desvio Padrão	6,16
	C.V., %	30,48
Diâmetro de lume, μm	Média	10,02
	Desvio Padrão	5,73
	C.V. %	57,20
Espessura de parede, μm	Média	5,09
	Desvio Padrão	1,37
	C.V. %	26,88

A Figura 2 apresenta os histogramas de frequências das análises morfológicas realizadas para a palha da cana-de-açúcar. Observou-se que o comportamento da variação das dimensões das fibras da palha tendeu à normalidade.

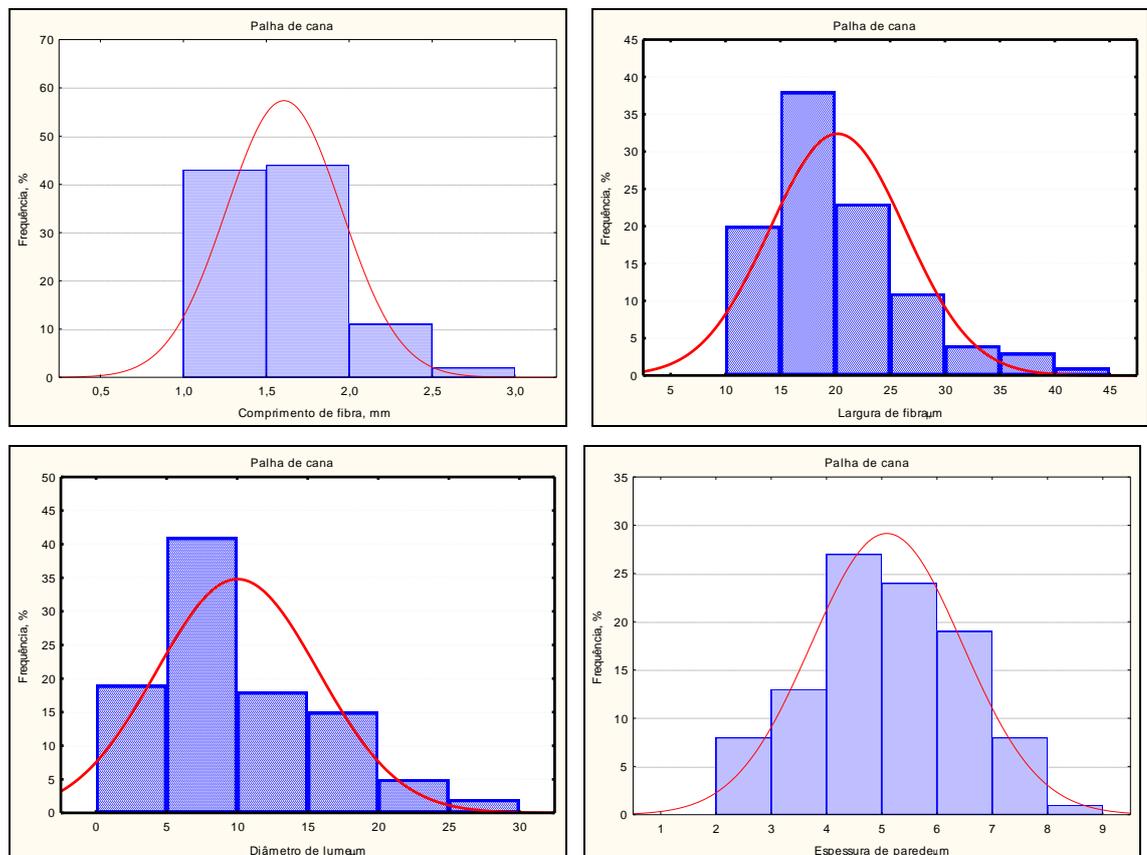


Figura 2 – Histogramas de frequências das análises morfológicas da palha da cana-de-açúcar.

Com base nos dados apresentados nas Tabelas 14 e 15 outras informações podem ser obtidas por meio de correlações entre os distintos valores de biometria das fibras. Tais informações podem favorecer o entendimento de características das polpas de celulose produzidas por esses materiais, como por exemplo, suas resistências (FOELKEL *et al.*, 1975). Desse modo, essas relações foram calculadas com base no valor médio de cada parâmetro morfológico avaliado (Tabela 16). Notou-se que as fibras do bagaço apresentaram maiores coeficientes de flexibilidade e relação comprimento/espessura que as fibras da palha de cana.

Em contrapartida, as fibras da palha apresentaram maiores índices de enfiamento, fração parede e índice Runkel em relação às fibras do bagaço de cana. A formação do papel apresenta correlação direta com as propriedades morfológicas obtidas a partir das dimensões das fibras. Fibras com elevados índices Runkel e frações parede, bem como baixos coeficientes de flexibilidade são consideradas fibras mais rígidas e com flexibilidade mais limitada, o que, durante a formação do papel, favorecem a resistência ao rasg, que é uma propriedade dependente da resistência intrínseca da fibra e prejudica as resistências que dependem da interligação entre fibras, como a resistência à tração e ao arrebatamento, por exemplo (FOELKEL *et al.*, 1975).

Analisando a Tabela 16 percebeu-se que a palha possui maior índice Runkel e fração parede, bem como menor coeficiente de flexibilidade quando comparada com o bagaço da cana. Assim, espera-se que as polpas produzidas a partir desta matéria-prima apresentem, comparativamente àquela produzida pelo bagaço, piores resistências à tração e ao arrebatamento, assim como melhor resistência ao rasgo.

Tabela 16 – Relações das propriedades morfológicas

Propriedades	Bagaço	Palha
Índice de enfiamento	69	80
Coefficiente de flexibilidade, %	58	50
Fração parede, %	42	50
Comprimento/espessura	329	316
Índice Runkel	0,73	1,02

4 SUMÁRIO DOS RESULTADOS

- Os teores de carboidratos presentes no bagaço (75,2%) e na palha (75,5%) foram similares, sendo as glicanas os componentes mais importantes (41,8% para bagaço e 41,4% para palha);
- As principais hemiceluloses do bagaço (24,8%) e da palha (26,0%) foram as xilanas;
- O teor de lignina total do bagaço (21,4%) foi maior do que o da palha (16,2%), mas a relação H:G:S do bagaço (1:2,1:2,2) foi mais favorável para a desconstrução química que a da palha (1: 3,7: 1,7);
- O bagaço e a palha apresentaram elevadíssimos teores de extrativos totais, cinzas e sílica em sua composição;
- A maior parte do teor de cinzas presentes nos materiais (62% para bagaço e 73% para palha) foram provenientes de componentes insolúveis em HCl (sílica);
- O bagaço e a palha apresentam consideráveis quantidades de metais, principalmente potássio (3185-7643 ppm), cálcio (431-2380 ppm) e magnésio (686-1845 ppm);
- Os teores de carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio do bagaço (46,4% C, 43,3% O, 5,9% H, 0,7% N) e da palha (45,0 % C, 42,9 % O, 5,8% H, 0,7% N) foram similares;
- A palha de cana apresenta maior densidade básica e menor densidade à granel em relação ao bagaço, mas as diferenças são pouco significativas;
- O poder calorífico do bagaço (4557 kcal/kg) foi maior em relação ao da palha (4341 kcal/kg); e
- As morfologias das fibras do bagaço e da palha da cana-de-açúcar são similares às de madeiras de folhosas, porém são fibras muito delgadas e de alta colapsabilidade.

5 CONCLUSÃO

- Bagaço e palha da cana-de-açúcar apresentaram grande potencial de aplicação na indústria de polpa de celulose, especialmente utilizando-se o conceito de biorrefinaria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gás-óleo em craqueamento catalítico**. 2008. 149f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Escola de Química, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

ALVES, I. C. N.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; SILVA, H. D. da. Caracterização tecnológica da madeira de *Eucalyptus benthamii* para produção de celulose kraft. **Ciência Florestal**, Santa Maria, RS, v. 21, n. 1, p. 167-174, jan./mar. 2011.

ANDRADE, A. M.; DUARTE, A. P. C.; BELGACEM, M. N.; MUNARO, E. R. Produção de papéis artesanais das misturas de aparas com fibras virgens de bambu (*Dendrocalamus giganteus*) e de bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). **Floresta e Ambiente**, v. 8, n. 1, p. 143-152, jan./dez. 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633**: Carvão vegetal: Determinação do poder calorífico, 1984.

BASSA, A. G. M. C. **Mistura de madeira de *Eucalyptus grandis* & *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus globulus* e *Pinus taeda* para produção de celulose Kraft através do Processo Lo-Solids®**. 2006. 169f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais, com opção em Tecnologia de Produtos Florestais) - Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP, 2006.

BARBOSA, M. H. P.; SILVEIRA, L. C. I. da. Melhoramento genético e recomendação de cultivares. In: SANTOS, F.; BORÉM, A.; CALDAS, C. **Cana-de-açúcar – Bioenergia, açúcar e etanol – Tecnologias e Perspectivas**. Viçosa: UFV, 2012. Cap. 11, p. 315.

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

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Características do eucalipto como combustível: análise química imediata da madeira e da casca. **IPEF**, n. 16, p. 63-70, 1978.

BOECHAT, J. V. B. **Produção de papel tissue a partir de bagaço de cana**. 2010. 61f. Dissertação (Especialização Latu Sensu em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2010.

CANILHA, L.; CARVALHO, W.; ROCHA, G. J. M.; ALMEIDA, E.; SILVA, J. B.; GIULIETTI, M. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar in natura, extraído com etanol ou ciclohexano/etanol. In: ABQ – RN, 2007, Natal. **Anais eletrônicos...** Natal: ABQ – RN, 2007. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/11/11-570-713.htm>>. Acesso em: 20 jan. 2012.

CARASCHI, J. C.; CAMPANA FILHO, S. P.; CURVELO, A. A. S. Preparação e caracterização de polpas para dissolução obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p.24-29, 1996. Disponível em: <<http://www.revistapolimeros.org.br/PDF/v6n3a01.pdf>>. Acesso em: 24 jan. 2012.

CTC. **Centro de Tecnologia Canavieira**. Disponível em: <<http://www.ctcanavieira.com.br/>>. Acesso em 28 jan. 2012.

CIB. **Guia da cana-de-açúcar – Avanço científico beneficia o país**. 2009. Disponível em: <http://www.cib.org.br/pdf/guia_cana.pdf>. Acesso em: 23 abr. 2010.

DOAT, J. Le pouvoir calorifique des bois tropicaux. **Revue bois et forêts des tropiques**, n. 172, p. 33-55, mar./avr. 1977.

FERREIRA, C. R.; FANTINI JÚNIOR, M.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. CARVALHO, A. M. L. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte 1 - qualidade da madeira para produção de celulose Kraft. **Scientia Forestalis**, n. 70, p. 161-170, abr. 2006.

FOELKEL, C. E. B.; BARRICHELO, L. E. G.; MILANEZ, A. F. Estudo comparativo das madeiras de *Eucalyptus saligna*, *E. paniculata*, *E. citriodora*, *E. maculata* e *E. tereticornis* para produção de celulose sulfato. **IPEF**, n. 10, p. 17-37, 1975.

GOLDSCHIMID, O. Ultravioleta Spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: John Wiley Interprice, p. 241-298, 1971.

GOMES, F. A. **Avaliação dos processos kraft convencional e Lo-Solids® para madeira de *Pinus taeda***. 2009. 99 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais, com opção em Tecnologia de Produtos Florestais) – Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP, 2009.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina na madeira: método Klason modificado. **O Papel**, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. de; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **R. Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

JIMÉNEZ, L.; FERRER, J. L. Caracterización química de las materias primas. In: JIMÉNEZ, L. **Pastas celulósicas de materias primas alternativas a las convencionales**. Sevilla: Editorial Gráficas Sol, 2005. Cap. 3, p. 49-70.

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

LONGUE JÚNIOR, D. **Métodos alternativos para aproveitamentos das hemiceluloses da madeira de eucaliptos na indústria de celulose kraft**. 2007. 117f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2007.

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

MORAIS, D. M. de. **Briquetes de resíduos ligno-celulósicos como potencial energético para a queima de blocos cerâmicos: aplicação em uma indústria de cerâmica vermelha que abastece o Distrito Federal**. 2007. 229f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Brasília, DF, 2007.

MORI, F. A.; MENDES, L. M.; TRUGILHO, P. F.; CARDOSO, M. das G. Utilização de eucaliptos e de madeiras nativas no armazenamento da aguardente de cana-de-açúcar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, SP, v. 23, n. 3, p. 396-400, set./dez. 2003.

PEDRAZZI, C. **Influência das xilanas na produção e nas propriedades de polpas de eucalipto para papéis**. 2009. 195 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2009.

PITARELO, A. P. **Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da palha da cana-de-açúcar à bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática**. 2007. 125 f. Dissertação (Pós-graduação em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2007.

PROTÁSIO, T. de P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARÃES JÚNIOR, M. Relação ente o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesq. flor. bras**, Colombo, v. 31, n. 66, p. 113-122, abr./jun. 2011.

QUIRINO, W. F.; VALE, A. T. do; ANDRADE, A. P. A. de; ABREU, V. L. S.; AZEVEDO, A. C. dos S. Poder calorífico da madeira e de resíduos lignocelulósicos. **Biomassa & Energia**, v. 1, n. 2, p. 173-182, 2004.

RAMOS, L. P.; PITARELO, A. P.; SILVA, T. A. da. Efeito do ácido fosfórico sobre o pré-tratamento a vapor do bagaço de cana-de-açúcar e sua susceptibilidade à hidrólise enzimática. In: V CONGRESO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL, 5., 2008. **Anais...** Guadalajara, Jalisco, México, 2008.

RAMOS e PAULA, L. E. de; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A. BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, Lavras, v. 17, n. 2, p. 237-246, 2011.

SCAN-CM 46:92. Bulk Density. In: **SCANDINAVIAN Pulp, Paper and Board**, 1992.

SCOTT, R. W. Calorimetric determination of hexuronic acid in plant materials. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 936-941, 1979.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GÓMEZ, E. O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GÓMEZ, E. O. **Energia no Meio Rural**. [S.l.: s.n.], 2003. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022000000200022&script=sci_arttext>. Acesso em: 19 jan. 2012.

SOLAR, R.; KACIK, F.; MELCER, I. Simple method for determination of O-acetyl groups in wood and related materials. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 4, p. 139-141, 1987.

TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods**, Atlanta: TAPPI 2002.

TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F. de; FROLLINI, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignicelulósicos: Matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 228-239, 2002.

VALE, A. T. do; BRASIL, M. A. M.; CARVALHO, C. M. de; VEIGA, R. A. de A. Produção de energia do fuste de *Eucalyptus grandis* Hill ex-Maiden e *Acacia mangium* Willd em diferentes níveis de adubação. **Cerne**, Lavras, v. 6, n. 1, p. 83-88, 2000.

WALLIS, A. F. A.; WEARNE, R. H.; WRIGHT, P. J. Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps. **Tappi Journal**, v. 49, n. 4, p. 258-262, 1996.

WOLF, L. D. **Pré-tratamento organossolve do bagaço da cana-de-açúcar para a produção de etanol e obtenção de xilooligômeros**. 2011. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química na área de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2011.

CAPÍTULO 2

POLPAÇÃO ETANOL/SODA DO BAGAÇO E DA PALHA DA CANA-DE-AÇÚCAR

RESUMO

O bagaço e a palha da cana-de-açúcar são os mais importantes resíduos da indústria sucroalcooleira e, no Brasil, são produzidas anualmente cerca de 97 milhões de toneladas de cada um. O bagaço e a palha de cana são materiais lignocelulósicos com potencial para produção de polpa de celulose, especialmente quando integrada a processos de biorrefinaria. Neste capítulo é apresentada a otimização da polpação do bagaço e da palha, utilizando o processo etanol/soda realizado em um desenho experimental fatorial de composição central, com três variáveis independentes (temperatura, tempo de reação e concentração de etanol no licor de cozimento) em três níveis (mínimo, intermediário e máximo). Foi mantida fixa a relação licor/matéria (14/1 L/kg), bem como as cargas de soda de 15 e 10% para o bagaço e a palha, respectivamente. O bagaço mostrou-se mais adequado à produção de polpa de celulose em relação à palha. As condições otimizadas de temperatura, tempo e concentração de etanol para a produção de polpa de bagaço e palha com número kappa $12 \pm 0,3$ foram, respectivamente, 195°C-90 minutos-25% etanol e 195°C-150 minutos-25% etanol.

ABSTRACT

The bagasse and straw of sugar cane correspond to the most important sugar industry wastes, and about 97 million tons of each are generated annually in Brazil . The bagasse and straw are lignocellulosic materials with potential for pulp production, especially when integrate biorefinery processes. This chapter presents the optimization of the pulping of bagasse and straw by using the soda/ethanol process conducted in a factorial experimental design central composition, with three independent variables (temperature, reaction time and concentration of ethanol in the cooking liquor) in three levels (minimum, intermediate and maximum). It was kept fixed relative to liquor / material (14/1 L/kg) and loads of soda for 15 and 10% bagasse and straw, respectively. The bagasse was more suitable to the pulp production than straw. The optimized conditions of temperature, time and concentration of ethanol for the pulp production of bagasse and straw with kappa number 12 ± 0.3 were respectively 195°C-90 minutes-25% ethanol and 195°C-150 minutes-25% ethanol.

1 INTRODUÇÃO

O bagaço e a palha da cana-de-açúcar são os principais subprodutos gerados pela indústria sucroalcooleira. Tanto o bagaço quanto a palha da cana-de-açúcar são materiais abundantes, de baixo custo e ricos em compostos lignocelulósicos, o que é altamente vantajoso para a produção de celulose, especialmente quando associada a processos de biorrefinaria (WOLF, 2011).

Estudos têm sido desenvolvidos com o intuito de investigar a qualidade de polpas produzidas com bagaço de cana-de-açúcar. Andrade *et al.* (2001) avaliaram a possibilidade de se produzir papel reciclado artesanal utilizando-se polpas kraft de bagaço de cana e de bambu como aditivos, mostrando melhorias nas propriedades mecânicas do papel reciclado. Depois de otimizada a proporção de polpa de bagaço e de bambu às fibras recicladas, notou-se que os melhores resultados foram conseguidos com a combinação do papel reciclado e das fibras de bagaço. A fabricação de papel *tissue* com bagaço de cana foi reportada por Boechat (2010), sendo que, nesse caso, utilizou-se o processo kraft com baixa sulfidez (20%) no licor de cozimento.

Apesar de o processo kraft ter sido usado em estudos de polpação do bagaço de cana (ANDRADE *et al.*, 2001; BOECHAT, 2010), processos de polpação com solventes orgânicos – os chamados organosolve – podem ser mais adequados a esta matéria-prima. Nesse tipo de processo, o licor de cozimento é composto de água e soluções orgânicas e, desde que esse conceito foi introduzido no início do século passado, metodologias têm sido continuamente investigadas (McDONOUGH, 1993).

Caraschi *et al.* (1996) previram um futuro promissor para os processos organosolve aplicados ao bagaço de cana. Estes autores investigaram a produção de polpa para dissolução com bagaço desmedulado por dois processos distintos: um processo soda/antraquinona e um processo etanol/água; cada um destes tendo ou não

uma etapa de pré-hidrólise inicial. Apesar do processo soda/antraquinona ter resultado em polpa com melhores qualidades, ele requereu uma etapa de pré-hidrólise. O processo etanol/água, entretanto, dispensou esta etapa e, apesar de ter apresentado menores rendimentos, permitiu fácil recuperação dos constituintes químicos presentes no licor de cozimento (ligninas e polioses).

A necessidade de altas temperaturas de cozimento em processos organosolve foi também verificada no estudo realizado por Martinez *et al.* (1997) em produção de polpa de celulose da medula da cana-de-açúcar. As condições de polpação organosolve requeridas para a produção de polpa solúvel para fabricação de carboximetilcelulose foram: temperatura de 190°C por 60 minutos com licor de cozimento etanol/água de 1:1 (v:v) e relação licor:matéria de 30:1, apresentando rendimento de processo de 45%.

A fim de avaliar a utilização de pré-tratamento do bagaço de cana para posterior produção de etanol e xilooligômeros, Wolf (2011) utilizou bagaço de cana integral (fibras e medula) e utilizou um desenho experimental em que temperatura e tempo de cozimento e concentração de etanol no licor de cozimento variavam em três níveis, sendo eles: temperatura de 150, 170 e 190°C; tempo de 30, 60 e 90 minutos; e concentração de etanol no licor de cozimento de 30, 50 e 70%. A relação licor/matéria utilizada foi de 10/1. Os resultados encontrados indicaram que a utilização da condição de cozimento com maior temperatura e tempo contribuiu favoravelmente para a solubilização dos constituintes do bagaço, com maior influência para hemiceluloses e lignina. As concentrações de etanol no licor de cozimento que mais potencializaram a solubilização de hemiceluloses e ligninas foram de 30 e 50%. A celulose foi o constituinte do bagaço menos afetado pelo pré-tratamento organosolve, com baixa solubilização em todos os tratamentos.

Cozimento organosolve também foi empregado para a palha de cana. No entanto, o solvente orgânico utilizado, nesse caso, foi o ácido acético 93%. O estudo, desenvolvido por Saad e Gonçalves (2005), inicialmente, tratou a palha de cana biologicamente com o fungo de decomposição branca *Ceriporiopsis subvermispora*. Os cozimentos foram realizados com um licor composto por ácido acético catalisado por ácido clorídrico em uma relação licor/matéria de 30/1, a $110 \pm 5^\circ\text{C}$ com tempos variando de 1 a 5 horas. Os rendimentos encontrados variaram de 50 a 44%, tanto para a palha biotratada quanto para a palha controle, sendo que o número kappa das polpas obtidas da palha biotratada foram inferiores aos da palha controle. Estes autores

afirmaram, ainda, que as características das polpas produzidas foram condizentes à utilização em recheio de papel cartão e papelão.

O presente estudo foi desenvolvido considerando que é possível obter polpa de celulose de qualidade a partir de bagaço e palha da cana-de-açúcar, bem como recuperar os carboidratos arrastados com o licor de cozimento com aproveitamento dos constituintes orgânicos nele contido. Portanto, esta pesquisa objetivou determinar, por meio da utilização de um desenho experimental fatorial de composição central, uma condição de polpação etanol/soda otimizada para bagaço e palha de cana, visando produzir polpa celulósica de qualidade.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os cozimentos etanol/soda foram realizados utilizando o bagaço e a palha da cana-de-açúcar da variedade RB867515, com 5 meses de idade. Os cultivares da cana são nomeados seguindo um padrão internacional, utilizando letras e números. Assim, as duas ou três primeiras letras indicam a sigla da instituição obtentora (RB - República do Brasil), os dois primeiros números (86) o ano em que a hibridação ocorreu, e os últimos números (7515) o código que o clone recebeu inicialmente nos experimentos. A variedade RB867515 foi desenvolvida pelo programa UFV/RIDESA (BARBOSA; SILVEIRA, 2012).

A coleta do material foi realizada de forma manual, no dia 27 de abril de 2010, no Centro de Pesquisa e Experimentação de Cana-de-açúcar do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa (UFV), localizado na rodovia Ponte Nova/Oratórios km 12, no município de Ponte Nova. O plantio está localizado a 20° 20' latitude sul e 43° 48' longitude oeste, estando a 400m de altitude.

O processamento da cana passou por duas etapas. A primeira foi a trituração dos colmos da cana em um picador semi-industrial; a seguir, os fragmentos foram processados por uma moenda para a retirada do caldo. O bagaço resultante foi utilizado nos estudos de caracterização. A palha, material heterogêneo composto por folhas e ponteiros da cana-de-açúcar, foi triturada no mesmo equipamento utilizado para triturar o bagaço, a fim de promover uma melhor homogeneização do material. Foram coletados 100 kg úmidos de bagaço e de palha para a realização do estudo.

Os materiais foram secos e acondicionados em sacos de polietileno em câmara fria no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa para evitar fermentação. Uma amostra de 10 kg de bagaço e 10 kg de palha foi enviada ao Departamento de Engenharia Química, Química Física e Química Orgânica da Universidade de Huelva (UHU), em Huelva/Espanha, para a realização das polpações etanol/soda. As amostras foram enviadas no dia 28/02/2011 de Viçosa-Brasil para Huelva-Espanha, chegando ao destino em 15/03/2011. As mesmas foram novamente secas ao ar a fim de reduzirem seu teor de umidade adquirido durante o transporte, peneiradas para retirada do pó presente no material e, em seguida, acondicionadas em sacos de polietileno fechados para evitar alterações consideráveis no teor de umidade dos materiais durante o desenvolvimento do estudo. O teor de umidade das amostras foi determinado de acordo com a norma TAPPI T 264 om-88. O bagaço de cana utilizado para os cozimentos apresentava teores de glicanas e xilanas de 35,8 e 21,2%, respectivamente, e a palha exibia teores de 36,1% de glicanas e 22,7% de xilanas (base serragem com extrativos).

2.2 Métodos

2.2.1 Desenho experimental

Os cozimentos etanol/soda foram realizados seguindo o desenho experimental fatorial de composição central que permite obter estimativas dos parâmetros de um modelo matemático sem a necessidade de um número fatorial de experimentos. A partir desse desenho experimental foram gerados modelos polinomiais de segunda ordem (AKNAZAROVA; KAFAROV, 1982; MONTGOMERY, 1991 citado por GARCÍA, 2007), os quais permitiram determinar a influência das variáveis no processo de cozimento (temperatura, tempo e concentração de etanol no licor de cozimento) nas propriedades das polpas produzidas.

Neste estudo, foram testadas três variáveis independentes em três níveis, ou seja, para cada variável independente avaliada estas poderiam assumir um valor mínimo, intermediário ou máximo, sendo os valores subsequentes equidistantes entre si. Assim, o modelo matemático ajustado após o experimento responde como as variáveis

independentes influenciam nas propriedades da polpa, desde que essas variáveis apresentem valores contidos dentro dos limites superiores e inferiores avaliados neste experimento (BOX *et al.*, 1993 citado por GARCÍA, 2007).

As variáveis independentes avaliadas neste estudo foram:

- Temperatura de cozimento: 175, 185 e 195°C;
- Tempo de reação: 90, 120 e 150 minutos; e
- Concentração de etanol no licor de cozimento: 25, 45 e 65%.

Os efeitos da concentração de hidróxido de sódio no licor de cozimento e da temperatura do licor de lavagem nas propriedades da polpa não foram avaliados neste estudo. Assim como reportado por diversos autores (SARKANEN, 1989; DEMUNER *et al.*, 1986; YOON *et al.*, 1997; GÜMÜSKAYA *et al.*, 2003; LÓPEZ, *et al.*, 2005; LÓPEZ *et al.*, 2010; LÓPEZ *et al.*, 2011), a utilização de aditivos ao cozimento com etanol é uma prática comum. Neste estudo, optou-se por utilizar o hidróxido de sódio como aditivo para os cozimentos, e a concentração foi fixada para bagaço e palha. A avaliação da alteração da temperatura do licor de lavagem não foi realizada, porque, embora a literatura indique que melhores remoções de lignina pelo processo de lavagem são conseguidas com a utilização de maior temperatura do licor de lavagem (NI; VAN HEININGEN, 1996; WOLF, 2011), testes preliminares com licor a temperatura ambiente e a 60°C indicaram não haver diferença no número kappa das polpas; desse modo, utilizou-se a temperatura ambiente para a realização da etapa de lavagem de todas as polpas. A relação licor/matéria foi fixada na menor relação necessária para que as hélices do reator pudessem ser movidas, permitindo a agitação da mistura durante a reação. A relação licor/matéria aplicada para bagaço e palha foi de 14/1 L/kg.

O número de cozimentos necessários para a aplicação do modelo experimental é dado pela equação seguinte (AKNAZAROVA; KAFAROV, 1982; MONTGOMERY, 1991 citados por GARCÍA, 2007):

$$n = 2^{K-p} + 2 * K + n_c$$

Sendo:

n: Número de testes a serem feitos;

K: Número de variáveis independentes aplicadas;

n_c: Número de vezes que o ponto central foi repetido;

Se K < 5; p = 0; e

Se K ≥ 5; p = 1.

Com três variáveis independentes e efetuando-se o cozimento do ponto central duas vezes, a equação indicou um número de testes a serem realizados de 16. Por meio desse desenho experimental é possível reduzir o número de ensaios realizados sem que isso comprometa o ajuste dos modelos matemáticos. É possível notar que em um experimento onde se alteram três variáveis independentes em três níveis distintos para cada uma delas, matematicamente seriam necessários 27 distintos ensaios.

Com o uso desse desenho experimental esse número foi reduzido para 15 ensaios distintos, resultando em 16 experimentos no total, já que o ponto central foi realizado em duplicata. A redução do número de ensaios não compromete o ajuste dos modelos em razão da escolha dos cozimentos ser feita de modo a priorizar a execução dos ensaios mais significativos. Ilustrativamente, supondo a realização de um experimento com três variáveis como um cubo tridimensional, os ensaios realizados correspondem aos pontos contidos em cada um dos vértices deste cubo, ao centro de cada uma de suas faces e ao ponto central deste sólido (Figura 1).

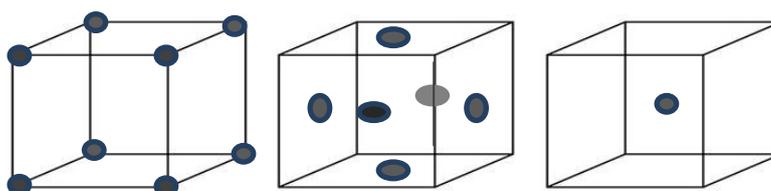


Figura 1 – Pontos contidos nos vértices, pontos contidos no centro de cada uma das faces e ponto central do cubo, respectivamente.

Um artifício utilizado em delineamentos experimentais para facilitar o entendimento dos resultados obtidos é normalizar as variáveis independentes. A normalização de variáveis é uma transformação simples e que melhora as estimativas dos coeficientes do modelo, reduzindo a inter-relação entre os termos, sejam eles lineares ou quadráticos. Este método favorece, ainda, a comparação de coeficientes e o entendimento do modelo gerado (MONTGOMERY, 1991 citado por GARCÍA, 2007). Em linhas gerais, o que se faz ao normalizar uma variável é atribuir a ela um valor de mais fácil manuseio e que não somente se correlacionem com o real valor da variável, como também permita interpolações caso seja necessário. Para se normalizar uma variável, atribui-se ao seu valor mais baixo -1; ao mais alto o valor de +1; e 0 ao valor central. Assim, todos os demais valores possíveis dentro desse intervalo são obtidos por meio da seguinte equação:

$$X_n = \frac{X - X_{méd}}{(X_{máx} - X_{mín}) / 2}$$

Sendo:

X_n : Variável normalizada;

X : Valor absoluto da variável que se deseja normalizar;

$X_{méd}$: Valor médio da variável;

$X_{máx}$: Valor máximo da variável; e

$X_{mín}$: Valor mínimo da variável.

A Tabela 1 apresenta o valor normalizado correspondente de cada um dos valores absolutos das variáveis independentes avaliadas.

Tabela 1 – Variáveis independentes normalizadas

Variáveis independentes	-1	0	1
Temperatura (X_T)	175°C	185°C	195°C
Tempo (X_t)	90 min.	120 min.	150 min.
Concentração de etanol (X_C)	25%	45%	65%

A Tabela 2 apresenta os valores das variáveis independentes normalizadas para cada um dos ensaios realizados. É importante ressaltar que para esse tipo de definição de condições são realizadas 15 distintas condições das 27 possíveis, com três variáveis e três níveis para cada variável. A escolha de tais condições não é feita ao acaso. Como se trata de um desenho experimental fatorial de composição central opta-se por não colocar em uma condição apenas uma variável normalizada de índice zero (posição central). Assim, todas as condições que apresentam variáveis normalizadas no ponto central, exibem também, no mínimo, duas variáveis normalizadas de índice zero. As demais condições que apresentam somente uma das variáveis independentes na posição central não são realizadas nesse tipo de desenho experimental – o que não compromete os ajustes posteriormente. A posição central foi realizada em duplicata, tendo sido elas repetição 0A e 0B. As demais condições foram nomeadas em sequência numérica de 1 a 14, sendo estas nomenclaturas dos ensaios as que foram utilizadas durante todo o estudo.

Tabela 2 – Valor das variáveis independentes normalizadas

Ensaio	Temperatura (X_T)	Tempo (X_t)	Concentração de etanol (X_C)
0A	0	0	0
0B	0	0	0
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	+1	0	0
10	-1	0	0
11	0	+1	0
12	0	-1	0
13	0	0	+1
14	0	0	-1

Os resultados das propriedades da polpa em função das variáveis independentes normalizadas foram utilizados para o ajuste dos modelos matemáticos polinomiais de segunda ordem por meio da seguinte equação:

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n b_i * X_i + \sum_{i=1}^n c_i * X_i^2 + \sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^n d_{ij} * X_i * X_j$$

Sendo:

Y: Variáveis dependentes;

n: Número de níveis que a variável independente pode assumir;

X_{mi} : Variáveis independentes normalizadas; e

a_i , b_i , c_i e d_i : Constantes obtidas a partir dos dados experimentais por meio dos ajustes matemáticos.

A equação é ajustada de modo que somente os termos estatisticamente significativos sejam mantidos no modelo, observando mutuamente os argumentos de apresentar um valor de F (de Fisher) significativo a 5% de probabilidade e nível de significância “p” associado ao teste *t-student* menor que 0,05. Além disso, exclui-se o 0 no 95% do intervalo de confiança (MONTGOMERY, 1991 citado por GARCÍA, 2007).

Como parâmetros de avaliação dos modelos ajustados observam-se o R^2 e o valor de F de Fischer total do modelo. Para o ajuste dos modelos só foram consideradas

as variáveis independentes ou a interação entre elas que apresentaram grau de significância superior a 5%.

Os modelos matemáticos obtidos permitem estimar as respostas apresentadas pelas variáveis dependentes em função de alterações nas variáveis independentes desde que tais alterações se encontrem dentro do intervalo de valores utilizados neste estudo, que, em termos normalizados, variaram de -1 a +1 para cada variável independente. Entretanto, como os modelos, além de termos lineares, apresentam também termos quadráticos e interações entre variáveis independentes, a determinação de quais das variáveis independentes apresentam maior ou menor influência nas variáveis de resposta torna-se mais complexa.

Assim, gráficos de influência relativa de cada variável para os modelos são confeccionados, de modo a avaliar o quanto cada variável independente afeta nos resultados do modelo. Para isso, estas variáveis são investigadas quando assumem os valores de -1,0; -0,75; -0,5; 0,25; 0,0; +0,25; +0,5; +0,75 e +1,0. As respectivas combinações de valores normalizados de cada variável independente são utilizadas nos cálculos das variáveis de respostas possíveis. Desse modo, após analisar os resultados para cada propriedade, são confeccionados gráficos em que a influência relativa de cada variável independente é representada. Portanto, a variável independente que apresentar a maior influência para cada modelo será a variável representada pelas superfícies de respostas, assumindo, nesse caso, os valores de -1 e +1, e a amplitude entre estas duas superfícies corresponde ao efeito das demais variáveis independentes sobre esta variável representada.

Com o intuito de representar o intervalo de valores para os quais as variáveis independentes utilizadas permitem a obtenção de valores para as variáveis dependentes, utilizam-se como recurso os gráficos de superfície de resposta. Estes representam, nos eixos x e y, duas variáveis independentes que menos influem na variável dependente e mantêm fixa nos valores extremos (máximo e mínimo) a variável independente mais influente, sendo esta representada na superfície de resposta. Por meio dessas superfícies de resposta são feitas as análises das melhores condições a serem utilizadas a fim de obter os melhores resultados da variável dependente de interesse.

Outra vantagem atribuída ao uso deste desenho experimental é o fato de que, uma vez que os gráficos gerados a partir dos modelos mostram uma tendência de resposta dentro da região experimental, ocasionadas devido à variação das condições das variáveis independentes. Este comportamento permite a otimização do

desenvolvimento de determinada propriedade da polpa baseando-se na expectativa de resultados mostrada pelos gráficos, ainda que esta condição não tenha sido realizada experimentalmente.

Considerando toda a metodologia empregada para a realização desse tipo de desenho experimental, no tópico Resultados e Discussão deste capítulo, para cada matéria-prima foram apresentados os seguintes resultados:

- Tabela com os resultados obtidos para cada uma das variáveis dependentes avaliadas;
- Tabela com os modelos matemáticos de cada variável dependente seguida de seus respectivos R^2 e F de Fisher (modelos ajustados pelo *software* Statistica 8);
- Figura com a variação das variáveis dependentes em função das variáveis independentes normalizadas (estatística feita pelo *Office Excel* 2007); e
- Representação gráfica de cada uma das variáveis dependentes em função da variável independente mais significativa (representação gráfica feita pelo *software* SigmaPlot 11.0).

2.2.2 Polpação

Os cozimentos etanol/soda do bagaço e da palha foram realizados no Departamento de Engenharia Química, Química Física e Química Orgânica da Universidade de Huelva (UHU), em Huelva/Espanha, em reator laboratorial da marca PARR 4843 com capacidade de 2 litros, apresentando controle de agitação interna e aquecimento. Para cada cozimento utilizou-se 50 gramas secos de material. A relação licor/matéria foi definida para cada um desses materiais por meio de testes preliminares de modo que a mistura (licor + bagaço ou palha), preenchendo de 75 a 80% do volume interno do reator, permitisse que as hélices se movessem sem impedimento. Dada a baixa densidade do bagaço e da palha, e considerando que esses materiais são altamente higroscópicos, foi requerida uma relação licor/matéria de 14/1 L/kg para ambos os materiais. A carga alcalina aplicada para o bagaço e a palha de cana foi respectivamente de 15 e 10%, base matéria-prima seca. Os parâmetros de carga alcalina e licor/matéria foram fixados, não tendo sido utilizados posteriormente como variáveis independentes de processo para estimação de equações ou confecção dos gráficos de superfície de resposta.

Com base nos estudos preliminares foram definidos três níveis equidistantes de temperatura (175, 185 e 195°C), de tempo de cozimento (90, 120 e 150 minutos) e de concentração de etanol no licor de cozimento (25, 45 e 65%).

O licor de cozimento foi produzido laboratorialmente. Foi utilizado etanol 96% de pureza, fabricado pela DYNS. Além disso, uma solução de hidróxido de sódio concentrada foi produzida e padronizada para a determinação de sua concentração real. A umidade das matérias-primas foi determinada pela norma TAPPI T 264 om-88 e da quantidade de água a ser adicionada para atender a relação licor/matéria dos cozimentos foi descontado o volume de etanol, hidróxido de sódio e água das amostras utilizadas. Colocou-se a mistura matéria-prima e licor no reator dotado de agitação, termômetro interno e sistema de refrigeração para manutenção da temperatura de cozimento. O tempo de cozimento foi cronometrado a partir do momento que se atingia a temperatura de cozimento. Ao terminar o cozimento, o reator foi retirado do suporte no qual se encontrava apoiado e colocado em um banho de água até que resfriasse e o manômetro deste não indicasse mais pressão interna, permitindo, assim, ser aberto com segurança.

2.2.3 Lavagem

Durante o processo de lavagem, todo o conteúdo presente no reator foi transferido para um desagregador com o auxílio do licor de lavagem; que neste caso foi o próprio licor de cozimento com as mesmas proporções utilizadas para a realização dos cozimentos (porcentagem de etanol estabelecida para cada cozimento, podendo ser de 25, 45 ou 65%, porcentagem de hidróxido de sódio base matéria-prima seca utilizada nos cozimentos e quantidade de água complementar a fim de manter constante a proporção dos reagentes). A adição de hidróxido de sódio ao licor de lavagem favorece a solubilidade da lignina fragmentada (ZHANG *et al.*, 2007). A utilização de licor de cozimento como licor de lavagem permite a remoção de lignina e, conseqüentemente diminuição do número kappa durante a etapa de lavagem (NI; VAN HEININGEN, 1996; WOLF, 2011). Para cada processo de lavagem foram produzidos 4 litros de licor de lavagem. A polpa, juntamente com o licor de lavagem, foi transferida para o desagregador até o volume de 2 litros, resultando em uma consistência aproximada de 1,25%. A polpa foi mantida por 4 minutos a 800 rpm para promover sua desagregação. Posteriormente, a polpa foi desaguada em uma tela com uma pequena pressão para a

retirada do excesso de licor negro. A polpa foi, então, lavada com 1 litro de licor de lavagem (aproximadamente 2,5% de consistência), sendo, ao final da lavagem, o excesso de licor negro descartado. Esta última operação foi repetida mais uma vez, novamente utilizando 1 litro de licor de lavagem. Por fim, a polpa foi lavada com água abundante até a completa limpeza da mesma (o licor extraído não mais apresentava coloração). A polpa foi novamente levada ao desagregador com um volume final de 2 litros a 800rpm por 20 minutos. Depois de lavada e desagregada, a polpa foi seca ao ar (92-96% consistência) para evitar aparecimento de fungos na mesma.

2.2.4 Desfibramento

Após serem lavadas, as polpas passaram pelo moinho de discos Bauer para garantir total desagregação de feixes de fibras. As polpas foram inicialmente hidratadas e desagregadas a 800 rpm durante 10 minutos. A seguir, as polpas foram levadas a uma consistência de 0,5% (25 g de polpa para 5 L de água, supondo que o rendimento do processo foi de 50%) e conduzidas ao refinador de disco Bauer, sendo passadas somente uma vez pelos discos com uma abertura de 0,050 mm (duas marcas do disco de contagem da abertura antes do zero). Depois, as polpas foram desaguadas e secas.

2.2.5 Procedimentos analíticos

Exceto quando explicitamente descritos, os procedimentos analíticos empregados neste estudo foram aqueles listados na Tabela 3. O teor de extrativos das polpas foi determinado em etanol 96%, utilizando-se uma adaptação do método Tappi T 264 m-97. As extrações foram efetuadas durante 4 horas com 4 g a.s. de polpa; durante este tempo, garantiu-se um mínimo de 24 refluxos, e, ao final, o etanol refluxado já não apresentava mais coloração característica dos extrativos. A determinação do teor de extrativos foi feita nos balões por diferença gravimétrica, e a polpa sem extrativos foi utilizada para a realização das análises químicas posteriores. Os teores de lignina insolúvel e solúvel foram determinados através da adaptação dos métodos de Gomide e Demuner (1986) e Goldsmith (1971), respectivamente. Foi feita uma hidrólise ácida

de 0,5 g seco da polpa extraída com etanol com ácido sulfúrico a 72% a 30°C por uma hora. Após esse período, a mistura foi diluída a uma concentração de 4% e passou novamente por hidrólise secundária sob 2 atm de pressão e 121°C de temperatura por mais uma hora.

A determinação do teor de lignina insolúvel foi feita gravimetricamente a partir da porção não solubilizada na solução ácida e que fica retida num cadinho Gooch. A lignina solúvel foi determinada no filtrado obtido, após este filtrado passar por uma diluição de 10 vezes tendo como veículo diluente ácido sulfúrico a 4%. Tanto a lignina solúvel quanto a lignina insolúvel foram calculadas e reportadas base polpa com extrativos. A determinação dos carboidratos foi realizada conforme adaptação do método de Wallis *et al.* (1996) por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) a partir de alíquotas do filtrado obtido da hidrólise ácida realizada para a determinação da lignina. Os padrões injetados no cromatógrafo foram os de glicose, xilose e arabinanose; e somente estes carboidratos foram determinados. Todos os carboidratos avaliados foram calculados e reportados base polpa com extrativos. As propriedades físico-mecânicas avaliadas na polpa não refinada foram realizadas em folhas de celulose, tendo sido utilizadas 5 folhas.

Tabela 3 – Procedimentos analíticos empregados para a realização das análises deste capítulo

Parâmetros	Procedimentos
Rendimento	Gravimétrico – Propriedade UHU
Número kappa	TAPPI 236 cm-85
Teor de extrativos em etanol	TAPPI T 264 cm-97 Modificado
Teor de lignina solúvel	Goldschimid (1971)
Teor de lignina insolúvel	Gomide e Demuner (1986)
Teor de carboidratos*	Wallis <i>et al.</i> (1996) Modificado
Grau Schopper Riegler	TAPPI 200 sp-96
Confecção manual de folhas	TAPPI T 205 sp-95
Gramatura	TAPPI 410 om-98
Alvura	TAPPI T 452 om-99
Índice de tração	TAPPI T 494 om-96
Índice de estouro	TAPPI T 403 om-97
Índice de rasgo	TAPPI T 414 om-98

* Glicanas, xilanas e arabinanas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os cozimentos foram realizados segundo o desenho experimental fatorial de composição central descrito nos Materiais e Métodos e foram formadas 16 polpas para cada material (bagaço e palha da cana-de-açúcar).

É sabido que cozimentos utilizando solventes orgânicos são realizados em temperaturas de cozimento elevadas, sendo comumente utilizado um intervalo entre 140 e 200°C (KLEINERT, 1974; AZIZ; SARKANEN, 1989; SARKANEN, 1990; STOCKBURGER, 1993; CARASCHI *et al.*, 1996; OLIET *et al.*, 2002; ALFARO, 2004; LÓPEZ *et al.*, 2005; WOLF, 2010). Seguindo essa tendência, este estudo utilizou um intervalo de temperatura de cozimento de 175 a 195°C, com três níveis de temperatura equidistantes. Tempos de polpação encontrados na literatura indicam amplitude de tempo variando de 30 a 135 minutos (AZIZ; SARKANEN, 1989; STOCKBURGER, 1993; CARASCHI *et al.*, 1996; OLIET *et al.*, 2002; ALFARO, 2004; LÓPEZ *et al.*, 2005; WOLF, 2010).

Neste estudo, entretanto, a produção de polpa de celulose necessitou de um tempo de cozimento mais elevado e, com o intuito de permitir intervalo de tempo entre condições de cozimento capaz de fornecer diferenças em termos de propriedades avaliadas, optou-se por utilizar tempos de cozimentos mais elevados, sendo estes de 90 a 150 minutos, com três níveis equidistantes. A concentração de etanol no licor de cozimento pode variar de 30 a 80% (STOCKBURGER, 1993; CARASCHI *et al.*, 1996; OLIET *et al.*, 2002; ALFARO, 2004; LÓPEZ *et al.*, 2005; WOLF, 2010), sendo que concentrações muito elevadas não são recomendadas, já que prejudicam a deslignificação.

Optou-se por utilizar um catalisador ao licor de cozimento; prática comum quando se produz de celulose em processos de polpação utilizando solventes orgânicos no licor de cozimento (DEMUNER *et al.*, 1986; YOON *et al.*, 1997; LÓPEZ *et al.*,

2005; LÓPEZ *et al.*, 2010; LÓPEZ *et al.*, 2011). O percentual de hidróxido de sódio para os cozimentos com bagaço e palha foi fixado, respectivamente, em 15 e 10%, base matéria-prima seca.

As análises químicas realizadas nas pastas foram feitas em duplicata e os resultados apresentados nas tabelas correspondentes referem-se à média de dois resultados. Os resultados experimentais encontram-se nos Apêndices C e D. Nas tabelas, as variáveis independentes foram apresentadas normalizadas.

3.1 Resultados para o bagaço de cana

3.1.1 Rendimento e características das polpas

Os resultados representados nas tabelas não devem ser analisados isoladamente, pois a função destes é permitir a estimação de modelos e confecção de gráficos. São os gráficos de superfície de resposta que permitem o estudo das correlações entre a influência das variáveis independentes nos parâmetros avaliados.

Das polpas produzidas a partir do bagaço de cana foram determinados o rendimento e o número kappa (Tabela 4), teor de extrativos em etanol, teor de lignina insolúvel, solúvel e total e teores de carboidratos (glicanas, xilanas e arabinanas) (Tabela 5). Os teores de ligninas e carboidratos foram quantificados base polpa com extrativos.

Tabela 4 – Valores de rendimento bruto e número kappa obtidos por meio da utilização do desenho experimental proposto para o processo etanol/soda utilizado

Condições	X _T *	X _t *	X _C *	Rendimento bruto (%)	Número Kappa
0A	0	0	0	48,11	9,26
0B	0	0	0	48,17	9,18
1	1	1	1	45,45	11,37
2	1	1	-1	42,91	10,35
3	1	-1	1	46,80	11,31
4	1	-1	-1	45,03	12,34
5	-1	1	1	50,80	15,20
6	-1	1	-1	47,88	13,03
7	-1	-1	1	50,74	14,66
8	-1	-1	-1	49,21	13,46
9	1	0	0	46,46	7,64
10	-1	0	0	50,60	10,93
11	0	1	0	47,10	8,33
12	0	-1	0	48,85	9,18
13	0	0	1	48,16	13,42
14	0	0	-1	46,14	12,45

* Condições de operação (valores reais):

X_T - Temperatura de cozimento: (-1) 175°C; (0) 185°C; (+1) 195°C;

X_t - Tempo à temperatura: (-1) 90 minutos; (0) 120 minutos; (+1) 150 minutos;

X_C - Concentração de etanol no licor de cozimento: (-1) 25%; (0) 45%; (+1) 65%.

Tabela 5 – Características das polpas celulósicas obtidas por meio da utilização do desenho experimental proposto para o processo etanol/soda utilizado

X _T *	X _t *	X _C *	Extrativos em etanol (%)	Lignina Insolúvel (%)	Lignina Solúvel (%)	Lignina Total (%)	Glicanas (%)	Xilanas (%)	Arabinanas (%)
0	0	0	7,35	1,09	0,0115	1,10	50,60	20,75	1,45
0	0	0	7,35	1,12	0,0116	1,13	50,40	20,85	1,49
1	1	1	6,82	2,48	0,0099	2,49	51,47	20,92	1,25
1	1	-1	8,20	1,15	0,0099	1,16	55,91	19,40	0,69
1	-1	1	8,50	1,80	0,0102	1,81	51,51	21,76	1,16
1	-1	-1	9,34	1,27	0,0095	1,28	54,96	19,72	1,21
-1	1	1	8,23	2,44	0,0094	2,45	47,85	23,70	2,39
-1	1	-1	9,08	1,94	0,0090	1,95	51,31	21,06	1,44
-1	-1	1	8,76	2,04	0,0105	2,05	47,95	22,79	1,95
-1	-1	-1	8,40	1,64	0,0093	1,65	50,73	20,80	1,51
1	0	0	7,40	0,95	0,0106	0,96	53,09	21,09	1,06
-1	0	0	8,00	1,38	0,0102	1,39	49,15	22,50	1,80
0	1	0	7,60	1,38	0,0114	1,39	51,30	20,93	1,46
0	-1	0	8,04	1,20	0,0117	1,21	50,60	21,30	1,37
0	0	1	7,27	2,11	0,0111	2,12	48,58	20,97	1,62
0	0	-1	8,20	1,33	0,0106	1,34	51,97	19,02	1,13

* Condições de operação (valores reais):

X_T - Temperatura de cozimento: (-1) 175°C; (0) 185°C; (+1) 195°C;

X_t - Tempo à temperatura: (-1) 90 minutos; (0) 120 minutos; (+1) 150 minutos; e

X_C - Concentração de etanol no licor de cozimento: (-1) 25%; (0) 45%; (+1) 65%.

Confeccionaram-se folhas de celulose manuais e as propriedades físico-mecânicas das mesmas foram avaliadas (índice de tração, estouro e rasgo). As polpas foram investigadas, ainda, quanto ao grau Schopper Riegler e alvura ISO (Tabela 6). Todas essas análises realizaram-se na polpa não refinada.

Tabela 6 – Alvura, drenabilidade e propriedades físico-mecânicas das folhas de celulose obtidas por meio da utilização do desenho experimental proposto para o processo etanol/soda utilizado

X _T *	X _t *	X _c *	Grau Schopper Riegler (°SR)	Alvura (% ISO)	Índice de tração (kNm/kg)	Índice de estouro (kPa m ² /g)	Índice de rasgo (mN m ² /g)
0	0	0	13,0	43,7	6,5	0,32	0,103
0	0	0	13,0	44,0	6,4	0,34	0,098
1	1	1	14,0	33,8	3,7	0,19	0,067
1	1	-1	14,0	36,8	6,4	0,30	0,099
1	-1	1	14,0	33,5	4,4	0,17	0,063
1	-1	-1	14,0	37,7	7,8	0,30	0,079
-1	1	1	10,0	30,8	3,2	0,14	0,079
-1	1	-1	12,0	37,3	10,2	0,36	0,117
-1	-1	1	10,5	29,5	2,6	0,14	0,079
-1	-1	-1	12,0	39,6	7,9	0,30	0,089
1	0	0	15,0	44,6	5,9	0,30	0,102
-1	0	0	12,0	43,4	6,5	0,30	0,120
0	1	0	11,6	43,7	5,9	0,34	0,097
0	-1	0	12,0	43,2	6,5	0,29	0,091
0	0	1	12,5	31,5	2,7	0,18	0,079
0	0	-1	13,0	38,2	8,5	0,34	0,104

* Condições de operação (valores reais):

X_T - Temperatura de cozimento: (-1) 175°C; (0) 185°C; (+1) 195°C;

X_t - Tempo à temperatura: (-1) 90 minutos; (0) 120 minutos; (+1) 150 minutos; e

X_c - Concentração de etanol no licor de cozimento: (-1) 25%; (0) 45%; (+1) 65%.

3.1.2 Retenção de glicanas e xilanas na polpação

Dentre os carboidratos quantificados nas polpas, os maiores teores foram de glicanas e xilanas. Dada a importância desses açúcares, foi determinada, matematicamente, a retenção de glicanas e xilanas na polpa durante a polpação (Tabela 7). Como todos os cálculos da caracterização química das polpas foram feitos considerando os extrativos, os cálculos de retenção de glicanas e xilanas também os consideraram. Os teores de glicanas e xilanas encontrados para o bagaço foram de 35,8 e 21,2%, respectivamente (base serragem com extrativos). O cálculo realizado para obtenção dos índices de retenção desses carboidratos na polpa foi o seguinte:

$$\text{Retc} = [(X_i * \text{Rend}) / x_i]$$

Sendo:

Retc: Retenção do carboidrato em questão na polpa, em percentagem;

X_i: Teor médio do carboidrato (glicana ou xilana) na polpa, base polpa com extrativos;

Rend: Rendimento médio do processo de polpação, em percentagem; e

x_i: Teor do carboidrato (glicana ou xilana) na matéria-prima, base serragem com extrativos.

Tabela 7 – Teores de glicanas e de xilanas retidas na polpa base matéria-prima com extrativos obtidos por meio de inferências matemáticas utilizando o desenho experimental proposto para o processo etanol/soda

X_T^*	X_r^*	X_C^*	Glicanas retidas (%)	Xilanas retidas (%)
0	0	0	67,98	47,02
0	0	0	67,80	47,31
1	1	1	65,33	44,79
1	1	-1	67,00	39,21
1	-1	1	67,32	47,97
1	-1	-1	69,11	41,83
-1	1	1	67,88	56,71
-1	1	-1	68,60	47,50
-1	-1	1	67,94	54,47
-1	-1	-1	69,71	48,21
1	0	0	68,88	46,15
-1	0	0	69,45	53,63
0	1	0	67,47	46,43
0	-1	0	69,03	49,01
0	0	1	65,33	47,57
0	0	-1	66,96	41,34

* Condições de operação (valores reais):

X_T - Temperatura de cozimento: (-1) 175°C; (0) 185°C; (+1) 195°C;

X_r - Tempo à temperatura: (-1) 90 minutos; (0) 120 minutos; (+1) 150 minutos; e

X_C - Concentração de etanol no licor de cozimento: (-1) 25%; (0) 45%; (+1) 65%.

3.1.3 Modelos matemáticos ajustados para as variáveis dependentes

A Tabela 8 apresenta os modelos polinômicos ajustados para as variáveis com seus respectivos F de Fisher (tabelado e calculado) e coeficientes de determinação (R^2). Verificou-se que todos os R^2 foram superiores a 96%. Os valores de resíduo (diferença entre o valor observado e o estimado pelas equações) foram inferiores a 10% para todos os parâmetros avaliados, exceto para o modelo ajustado para retenção de glicanas na polpa, que, por ser uma variável composta, apresentou um ajuste mais difícil, com valores de resíduos não superiores a 15% para as médias analisadas. Foram ajustadas 16 equações, cada uma delas correspondendo a uma variável dependente. Os ajustes foram feitos no *software* Statistica 8.

Tabela 8 – Modelos polinômicos para as variáveis dependentes do processo etanol/soda

	Equações*	R ²	F	F _{TAB} **
1	$Y_{REND} = 48,11 - 2,26 * XT + 1,08 * XC - 1,05 * XC^2 - 0,65 * Xt + 0,33 * XT^2 - 0,28 * XT * Xt + 0,28 * Xt * XC$	0,9950	226,49	3,50
2	$Y_{KAP} = 9,20 + 3,83 * XC^2 - 1,43 * XT + 0,43 * XC - 0,42 * XT * XC + 0,38 * Xt * XC - 0,34 * Xt^2 - 0,27 * Xt - 0,26 * XT * Xt$	0,9948	168,43	3,73
3	$Y_{EXT} = 7,39 + 0,41 * Xt^2 - 0,37 * XT * Xt - 0,36 * XC + 0,29 * XT^2 + 0,33 * XC^2 - 0,31 * Xt - 0,22 * XT - 0,22 * XT * XC - 0,22 * Xt * XC$	0,9832	39,130	4,10
4	$Y_{LI} = 1,14 + 0,57 * XC^2 + 0,35 * XC - 0,18 * XT + 0,14 * Xt + 0,14 * Xt^2 + 0,12 * XT * XC + 0,11 * Xt * XC$	0,9774	49,482	3,50
5	$Y_{LS} = 0,0115 - 0,0011 * XT^2 - 0,0007 * XC^2 + 0,0003 * XC + 0,0002 * XT - 0,0002 * Xt + 0,0002 * XT * Xt - 0,0002 * Xt * XC - 0,0001 * XT * XC$	0,9990	902,97	3,73
6	$Y_{LT} = 1,15 + 0,57 * XC^2 + 0,35 * XC - 0,18 * XT + 0,14 * Xt + 0,14 * Xt^2 + 0,12 * XT * XC + 0,11 * Xt * XC$	0,9774	49,482	3,50
7	$Y_{GLIC} = 50,43 + 1,91 * XT - 1,65 * XC + 0,69 * Xt^2 + 0,49 * XT^2 - 0,34 * XT * XC + 0,23 * Xt$	0,9894	139,37	3,37
8	$Y_{XIL} = 20,81 + 1,01 * XC + 0,98 * XT^2 - 0,82 * XC^2 - 0,80 * XT + 0,30 * Xt^2 - 0,29 * XT * Xt$	0,9807	76,372	3,37
9	$Y_{ARAB} = 1,44 - 0,37 * XT + 0,24 * XC + 0,14 * Xt * XC - 0,11 * XT * XC - 0,10 * XT * Xt$	0,9918	241,87	3,32
10	$Y_{SR} = 12,84 - 1,45 * XT - 0,99 * Xt^2 + 0,71 * XT^2 + 0,44 * XT * XC - 0,41 * XC$	0,9877	160,45	3,32
11	$Y_{ALV} = 43,95 - 9,08 * XC^2 - 3,05 * XC + 1,18 * XT * XC + 0,69 * Xt + 0,60 * Xt * XC$	0,9956	457,36	3,32
12	$Y_{IT} = 6,28 - 2,42 * XC + 0,78 * XT * XC - 0,63 * XT * Xt - 0,54 * XC^2$	0,9668	80,188	3,36
13	$Y_{IE} = 0,32 + 0,18 * XT * XC + 0,13 * Xt - 0,078 * XC - 0,063 * XC^2 - 0,022 * XT^2$	0,9769	84,546	3,32
14	$Y_{IR} = 0,104 - 0,014 * XC^2 - 0,012 * XC - 0,011 * Xt^2 - 0,007 * XT + 0,006 * Xt + 0,006 * XT^2 - 0,006 * Xt * XC$	0,9764	47,189	3,50
15	$Y_{RETXIL} = 67,96 - 1,59 * XC^2 + 1,43 * XT^2 - 0,76 * XC - 0,68 * Xt - 0,59 * XT - 0,37 * XT * Xt$	0,9568	33,186	3,37
16	$Y_{RETXIL} = 47,32 - 4,06 * XT + 3,34 * XC + 2,82 * XT^2 - 2,61 * XC^2 - 0,92 * XT * Xt - 0,69 * Xt$	0,9815	79,376	3,37

* Descrição das equações: 1- Y_{REND} : Rendimento bruto (%); 2- Y_{KAP} : Número kappa; 3- Y_{EXT} : Teor de extrativos em etanol (%); 4- Y_{LI} : Teor de lignina insolúvel (%); 5- Y_{LS} : Teor de lignina solúvel (%); 6- Y_{LT} : Teor de lignina total (%); 7- Y_{GLIC} : Teor de glicanas; 8- Y_{XIL} : Teor de xilanas (%); 9- Y_{ARAB} : Teor de arabinanas (%); 10- Y_{SR} : Grau Schopper Riegler (°SR); 11- Y_{ALV} : Alvura ISO (% ISO); 12- Y_{IT} : Índice de tração (kNm/kg); 13- Y_{IE} : Índice de estouro (kPa m²/g); 14- Y_{IR} : Índice de rasgo (mN m²/g); 15- Y_{RETXIL} : Teor de glicanas retidas na polpa (%); 16- Y_{RETXIL} : Teor de xilanas retidas na polpa (%). As variáveis independentes utilizadas foram: XT- Temperatura; Xt- Tempo e XC- Concentração de etanol no licor de cozimento.

** Valores do F de Fischer tabelados (valores críticos) a 5% de probabilidade.

3.1.4 Variação das variáveis dependentes em função das variáveis independentes normalizadas

Os modelos matemáticos obtidos no subitem 3.1.3 (equações de 1 a 16) permitiram estimar as respostas apresentadas pelas variáveis dependentes em função de alterações nas variáveis independentes desde que tais alterações se encontrem dentro do intervalo de valores utilizados neste estudo, que, em termos normalizados, variaram de -1 a +1 para cada variável independente. Entretanto, como os modelos, além de termos lineares, apresentam também termos quadráticos e interações entre variáveis independentes, a determinação de quais das variáveis independentes apresentaram maior ou menor influência nas variáveis de resposta torna-se mais complexa. A fim de elucidar qual a influência de cada variável independente nas variáveis dependentes analisadas, foram confeccionados os gráficos contidos na Figura 2, em que, para cada uma das variáveis de resposta, as variáveis independentes foram avaliadas quanto à influência que exercem em termos percentuais para cada modelo. A variável

independente que apresentou a maior influência para cada modelo foi a variável representada pelas superfícies de respostas, assumindo, nesse caso, os valores de -1 e +1. Além disso, a amplitude entre essas duas superfícies corresponde ao efeito das demais variáveis independentes sobre esta variável representada.

A Figura 2 mostra a influência de cada variável independente sobre as variáveis dependentes (variáveis de resposta). Assim, a partir de uma análise visual, percebeu-se que a concentração de etanol no licor de cozimento atuou como a variável mais influente para a maioria dos parâmetros analisados (número kappa, teores de extrativos em etanol, lignina insolúvel e total, xilanas e retenção de glicanas, alvura e índices de tração, estouro e rasgo). No caso do parâmetro alvura, a influência da concentração de etanol excedeu a 80%. Para o índice de tração essa mesma variável apresentou influência aproximada de 70%. Com mais de 60% verificou-se o efeito da concentração de etanol sobre lignina insolúvel e total. Influência aproximada de 50% foi verificada para o número kappa. Mesmo com influência para os modelos inferiores a 50%, a concentração de etanol no licor de cozimento também foi a variável independente mais influente para os parâmetros teores de extrativos, xilanas, retenção de glicanas, índices de estouro e de rasgo.

A segunda variável independente mais influente para os parâmetros avaliados foi a temperatura de cozimento, sendo que, para seis dos modelos apresentados para os cozimentos com bagaço de cana, esta variável apresentou o efeito mais relevante (rendimento bruto, teores de lignina solúvel, glicanas, arabinanas e retenção de xilanas e grau Schopper Riegler). O efeito dessa variável independente sobre o grau Schopper Riegler foi superior a 60%. Para os parâmetros de rendimento bruto e teores de lignina solúvel, glicanas, arabinanas e retenção de xilanas o valor percentual da contribuição dessa variável independente para o modelo foi de aproximadamente 50%.

O efeito do tempo de cozimento não foi o mais relevante em termos percentuais para nenhum dos modelos avaliados, sendo esta variável independente a menos influente para a maioria dos modelos ajustados.

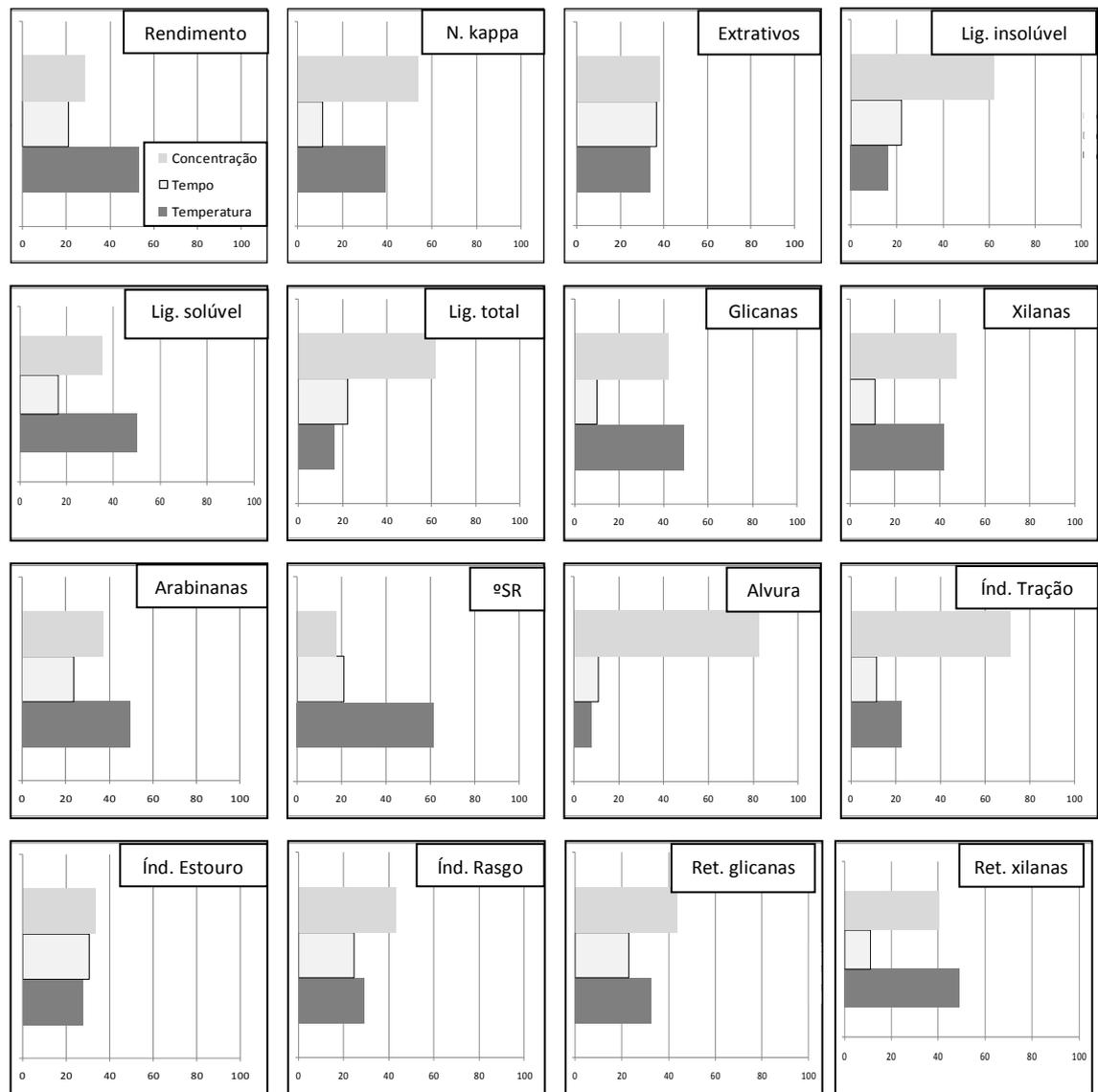


Figura 2 – Variação das variáveis dependentes em função das variáveis independentes normalizadas para o processo etanol/soda com bagaço de cana-de-açúcar.

3.1.5 Superfícies de resposta

A fim de determinar as combinações de valores assumidos pelas variáveis independentes que mais propiciam o desenvolvimento das propriedades avaliadas pelas variáveis dependentes, os modelos ajustados foram representados em gráficos de superfície de resposta. A utilização de tais gráficos sugere que somente valores de variáveis independentes contidas dentro do intervalo ensaiado são possíveis de serem consideradas. Desse modo, quaisquer combinações das variáveis independentes dentro deste intervalo produziriam respostas em termos das propriedades avaliadas com

possibilidade de se obter o resultado apresentado estatisticamente em ensaios experimentais com probabilidade relativa ao coeficiente de determinação apresentado para cada modelo. Além disso, é possível estabelecer tendências de aumento ou diminuição dos valores das variáveis dependentes com base na análise visual dos gráficos de resposta, de modo a permitir a otimização do processo de cozimento para o alcance de um objetivo específico de propriedade de polpa.

Neste estudo, foi avaliada a influência individual e sinérgica de três variáveis independentes. Na representação dos gráficos de superfícies de resposta, um dos três eixos foi a variável dependente analisada e os dois eixos restantes foram as duas variáveis independentes menos influentes para o modelo. Neste estudo, foram avaliadas três distintas variáveis independentes para que todas as variáveis independentes estudadas fossem representadas neste tipo de gráfico e que de fato permitissem inferir as melhores combinações de condições de polpação para um dado objetivo de propriedade de polpa. Portanto, as superfícies de respostas apresentadas nesta ilustração foram feitas com valores da variável independente mais influente, assumindo valores de +1 e -1; e as superfícies de respostas geradas foram plotadas num mesmo gráfico, para facilitar a compreensão e análise dos mesmos. Assumiu-se que apresentar apenas o valor máximo e o mínimo desta variável foi o suficiente para descrever o comportamento geral da propriedade analisada, uma vez que os valores intermediários, se representados, estariam localizados em uma posição intermediária a estas duas superfícies.

As superfícies de respostas representadas utilizaram no ajuste da equação base os valores das variáveis independentes normalizadas. Assim, para definição de condições de cozimento futuras faz-se necessário transformar as variáveis normalizadas novamente em variáveis absolutas, fazendo as devidas interpolações.

$$X = [X_n (X_{máx} - X_{mín}) / 2] + X_{méd}$$

Sendo:

X: Valor absoluto da variável normalizada que se busca;

X_n : Valor da variável normalizada;

$X_{máx}$: Valor absoluto máximo da variável;

$X_{mín}$: Valor absoluto mínimo da variável; e

$X_{méd}$: Valor absoluto médio da variável.

Onde:

Temperatura de cozimento: (-1) 175°C; (0) 185°C; (+1) 195°C;

Tempo de reação: (-1) 90 minutos; (0) 120 minutos; (+1) 150 minutos; e

Concentração de etanol no licor de cozimento: (-1) 25%; (0) 45%; (+1) 65%.

As representações das superfícies de respostas dos parâmetros avaliados são mostradas nas Figuras 3-18. Os gráficos de superfície são representações tridimensionais, apresentando no eixo vertical a variável dependente, nos eixos horizontais as variáveis independentes menos influentes e nas superfícies a variável mais influente, assumindo os valores -1,0 e +1,0.

A Figura 3 apresenta a variação do parâmetro de rendimento bruto em função das variáveis independentes (temperatura e tempo de cozimento e concentração de etanol no licor de cozimento). Notou-se que rendimento e temperatura de cozimento apresentam correlação negativa, indicando uma proteção aos carboidratos associada a menores temperaturas de cozimento (-1,0). Utilizando a temperatura mínima (-1,0), todos os rendimentos brutos encontrados por meio da equação ajustada para as diversas combinações possíveis de tempo de cozimento e concentração de etanol no licor foram superiores aos encontrados pelas distintas combinações de variáveis utilizando-se a temperatura de cozimento máxima (+1,0). A tendência apresentada pelo gráfico indicou que o rendimento bruto pode ser otimizado com a utilização de mínimo tempo de cozimento (-1,0) e concentração de etanol no licor de cozimento elevada (entre +1,0 e 0,0), sendo que este efeito foi ainda potencializado com a utilização de temperatura de cozimento mínima (-1,0), considerando o intervalo de valores utilizados neste estudo.

O efeito combinado de tempo e temperatura define a severidade do processo de polpação com correlação positiva, ou seja, maior tempo e temperatura promovem cozimentos mais severos (WOLF, 2011). Cozimentos com menor severidade (baixo tempo e temperatura) apresentaram a tendência de gerar maiores rendimentos. A concentração de etanol apresentou grande influência nos rendimentos das polpas, com maiores rendimentos brutos observados em concentração intermediária. A redução na concentração de etanol diminuiu também o rendimento bruto devido ao aumento da atividade química da água nestas condições, gerando elevada hidrólise de hemiceluloses; o que acarretou sua perda para o licor. Em contrapartida, a elevada concentração de etanol também proporcionou redução do rendimento, fato provavelmente relacionado à intensificação da atividade do etanol na degradação dos carboidratos (DEMUNER *et al.*, 1986).

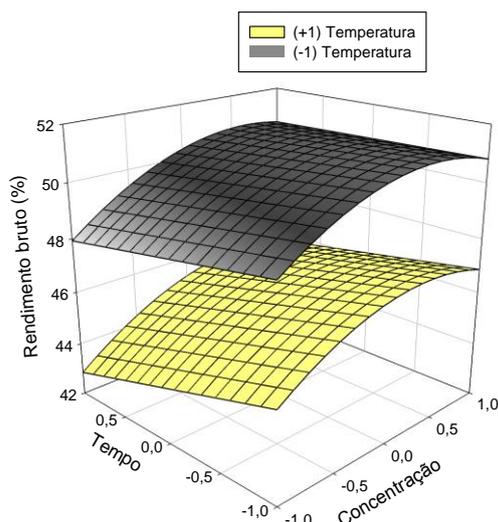


Figura 3 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento do bagaço de cana no rendimento bruto da polpa não refinada.

A influência das variáveis independentes sobre o número kappa está representada na Figura 4. Para a maioria das combinações entre as variáveis independentes, os mais baixos números kappa foram encontrados para as mínimas concentrações de etanol no licor de cozimento (-1,0), indicando que elevadas concentrações de etanol no licor de cozimento não favoreceram a deslignificação nas condições ensaiadas. O aumento da temperatura e do tempo de cozimento favoreceu a deslignificação, que foi ainda beneficiada pela utilização de concentração de etanol mínima (-1,0). Por outro lado, em condições de polpação em que se combinaram elevada temperatura (+1,0) e baixo tempo de cozimento (-1,0), a concentração de etanol passou a influenciar de modo inverso, sendo que elevadas concentrações de etanol (+1,0) induziram a uma redução do número kappa por meio da solubilização da lignina no licor de cozimento.

O efeito do tempo e da temperatura para o número kappa descreveu correlação negativa; isso porque, em condições mais severas de cozimento, a deslignificação é mais eficiente (DEMUNER *et al.*, 1986). O efeito da concentração etanol para o número kappa dependeu da acessibilidade do licor de cozimento à lignina presente no material, de modo que, em concentrações baixas de etanol, ocorreu intensa hidrólise alcalina das hemiceluloses e as frações de ligninas ligadas a estas hemiceluloses foram mais facilmente liberadas para reação com o licor, promovendo sua fragmentação e consequente solubilização e extração.

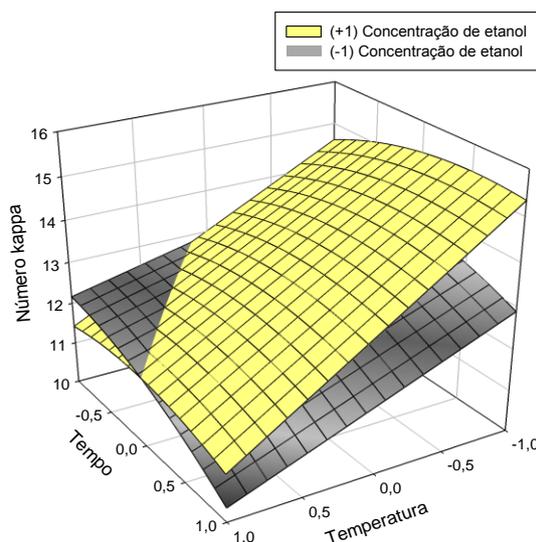


Figura 4 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento do bagaço de cana no número kappa da polpa não refinada.

A influência da concentração de etanol no licor de cozimento sobre o teor de extrativos da polpa (Figura 5) descreveu uma correlação negativa. Ou seja, menores teores de extrativos foram encontrados na polpa quando se aplicam maiores concentrações de etanol ao licor de cozimento (+1,0). Isso se deve, provavelmente, ao processo de extração a quente promovida pelo licor de cozimento sobre certas classes de extrativos presentes na matéria-prima, e que, devido às suas polaridades foram arrastados para a fase líquida da mistura. A combinação de maiores temperaturas e tempos de cozimento (+1,0) também favoreceram a remoção de extrativos da polpa, sendo que os resultados mais favoráveis em termos de diminuição de extrativos da polpa ocorreram quando se utilizaram os maiores valores (+1,0) para as variáveis independentes (tempo e temperatura de cozimento e concentração de etanol no licor de cozimento).

A remoção de extrativos da polpa foi favorecida pela utilização de elevados índices para as variáveis independentes de processo (temperatura, tempo e concentração). Os efeitos individuais de tempo e da temperatura combinam-se de modo que a reatividade dos extrativos no licor foi potencializada com a utilização de condições mais severas. O aumento da concentração de etanol incrementa a extração desses constituintes devido à elevação da afinidade química entre componentes do licor e extrativos presentes nos materiais.

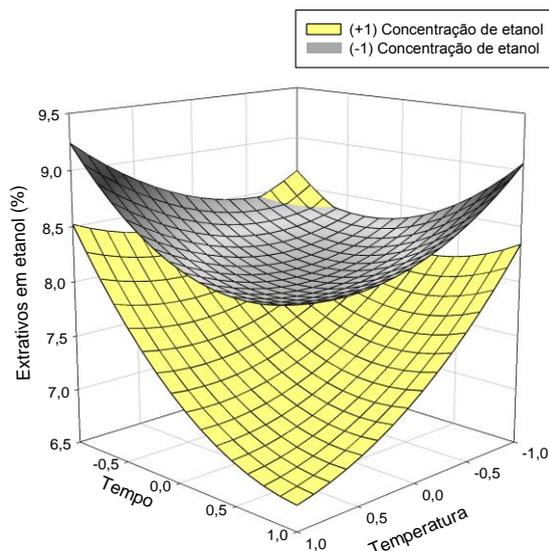


Figura 5 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento do bagaço de cana no teor de extrativos em etanol da polpa não refinada.

A Figura 6 apresenta o teor de lignina insolúvel remanescente na polpa após polpação. Menores teores de ligninas insolúveis na polpa foram obtidos quando se utilizou concentração de etanol mais baixa (-1,0). A temperatura mais elevada de cozimento (+1,0) também foi favorável à produção de polpas com mais baixo teor de lignina insolúvel. O efeito do tempo de cozimento sobre o teor de lignina insolúvel foi fortemente dependente das demais variáveis independentes avaliadas, sendo que a tendência de menor teor de lignina insolúvel na polpa foi verificada com a utilização de mais baixa concentração de etanol (-1,0), maior temperatura (+1,0) e tempo de cozimento próximo ao intermediário (0,0).

Para concentração de etanol mais elevada (+1,0), o efeito do tempo descreveu correlação positiva com o teor de lignina insolúvel (menor teor de lignina insolúvel quanto menor for o tempo empregado para o cozimento), apresentando ligeiro decréscimo no teor de lignina insolúvel com o aumento da temperatura de cozimento. No entanto, na concentração de etanol mais baixa (-1,0), o teor de lignina insolúvel apresentou seus menores teores para o valor intermediário da variável tempo (0,0). E, nessas condições de concentração de etanol no licor de cozimento, o efeito da temperatura sobre a variável dependente avaliada foi muito pronunciada, com possibilidade de se verificar graficamente um decréscimo mais claro do teor de lignina insolúvel com o aumento da temperatura de cozimento.

A deslignificação dos materiais foi favorecida pela utilização de condições severas de polpação (elevado tempo e temperatura) – fenômeno semelhante ao observado por Wolf (2011). Os maiores níveis de deslignificação foram obtidos com a

utilização de concentração de etanol mais baixa (-1,0), que, neste estudo, foi de 25%. Tal observação pode estar relacionada com o fato de que nesta concentração ocorreu intensa hidrólise alcalina das ligações das hemiceluloses promovida pela intensa atividade da água presente no licor de cozimento, favorecendo a acessibilidade da lignina ligada a essas hemiceluloses. Maior deslignificação em concentração de etanol próxima a 30% também foi verificada por Demuner *et al.* (1986).

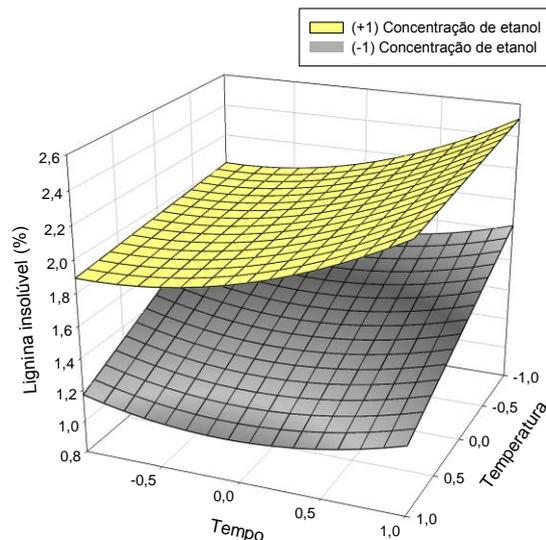


Figura 6 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento do bagaço de cana no teor de lignina insolúvel da polpa não refinada.

A variação do teor de lignina solúvel em função das variáveis independentes encontra-se representada na Figura 7. Verificou-se pouca diferença entre os teores de lignina solúvel para as distintas condições de processo de polpação. O teor de lignina solúvel foi quase sempre menor para os cozimentos realizados com mais baixa temperatura (-1,0), e concentrações de etanol extremas (+1,0 ou -1,0) favoreceram a redução do teor de lignina solúvel. O aumento do tempo de cozimento reduziu o teor de lignina solúvel, sendo este efeito mais pronunciado em condições de temperaturas mais baixas.

A tendência mostrada indicou que a maior remoção de lignina solúvel ocorreu quando as condições foram realizadas com maior tempo de cozimento que, diferentemente do reportado para a remoção de lignina insolúvel, foi potencializada pela utilização de menor temperatura; condição que provavelmente reduziu a ocorrência de condensação de lignina.

A concentração de etanol menos recomendada foi a intermediária. Baixas concentrações promoveram maior exposição das ligninas pela hidrólise das ligações das

hemiceluloses, deixando os fragmentos do complexo lignina-carboidrato menores. Da mesma forma, máxima concentração de etanol promoveu maior deslignificação promovida pela elevada reatividade da lignina com o licor.

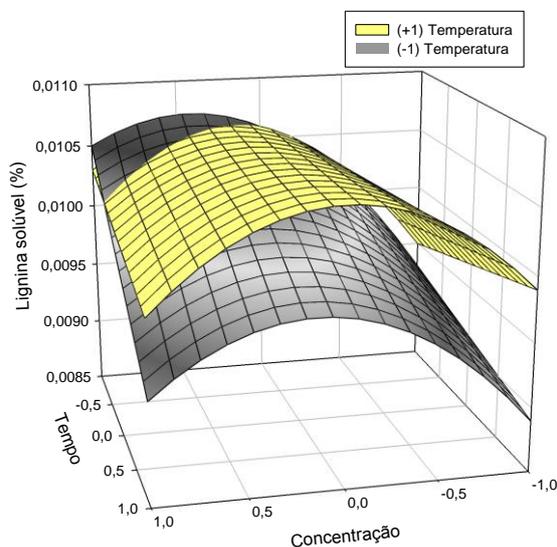


Figura 7 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento do bagaço de cana no teor de lignina solúvel da polpa não refinada.

A Figura 8 apresenta os resultados referentes ao teor de lignina total das polpas. Notou-se, pelas superfícies de respostas obtidas, que o comportamento deste parâmetro seguiu trajetória similar à apresentada pela lignina insolúvel, fato explicado pela maior representatividade da componente lignina insolúvel para o teor de lignina total.

A concentração de etanol no licor de cozimento mais baixa (-1,0) promoveu formação de polpas com mais baixos teores de lignina total, potencializada pela utilização da temperatura de cozimento mais elevada (+1,0). O efeito do tempo sobre o teor de lignina total foi fortemente dependente das demais variáveis independentes empregadas nos ensaios, sendo que, na maior concentração de etanol no licor de cozimento (+1,0), verificaram-se os mais baixos teores de lignina total para o menor tempo de cozimento (-1,0), com efeito sutilmente influenciado pelo aumento da temperatura de cozimento. Entretanto, para concentração de etanol no licor de cozimento mais baixa (-1,0), a tendência foi encontrar os menores teores de lignina total foram para as condições de tempo de cozimento mais próximos do ponto intermediário (0,0) com o aumento da temperatura influenciando mais eficiente na redução do teor de lignina total.

Notou-se similaridade no efeito das variáveis independentes de processo na explicação do comportamento do teor de lignina insolúvel e total obtido pelas distintas

condições. Tal similaridade foi função da contribuição da lignina solúvel para o teor de lignina total ter sido pouco influente. Assim, como verificado por Wolf (2011), a deslignificação dos materiais foi favorecida pela utilização de condições severas de polpação (elevado tempo e temperatura). Os maiores níveis de deslignificação foram obtidos com a utilização de concentração de etanol mais baixa (-1,0), que, neste estudo, representou 25%.

Esta observação pode estar relacionada ao fato de que, nesta concentração, ocorreu intensa hidrólise alcalina das ligações das hemiceluloses promovidas pela elevada atividade da água presente no licor de cozimento, deixando mais acessível a lignina anteriormente ligada a estas hemiceluloses. Demuner *et al.* (1986), em estudo utilizando o processo etanol/soda, também encontraram maior deslignificação para concentração de etanol próxima a 30%.

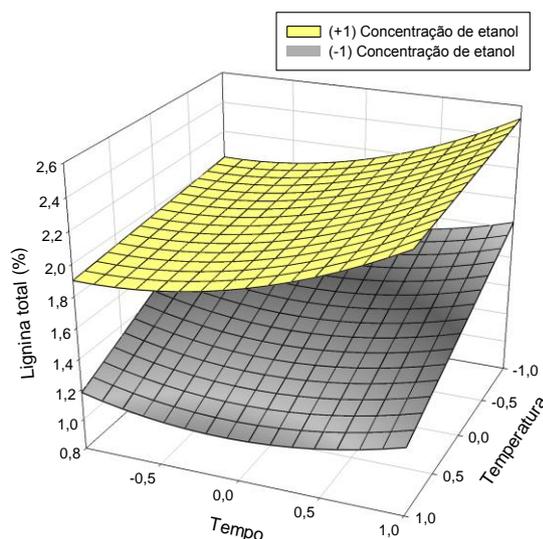


Figura 8 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento do bagaço de cana no teor de lignina total da polpa não refinada.

A Figura 9 apresenta os teores de glicanas em função das variáveis independentes. Maiores teores de glicanas na polpa tenderam a ocorrer nos ensaios realizados utilizando maior temperatura de cozimento (+1,0), com favorecimento da retenção de glicanas nas polpas a partir da combinação de mais baixa concentração de etanol no licor de cozimento (-1,0) e maior do tempo de reação (+1,0).

A influência do fator tempo, entretanto, foi muito sutil, não exercendo grandes alterações em termos percentuais nos teores de glicanas. Os resultados apresentados para as polpas com a utilização da temperatura de cozimento mais baixa (-1,0) seguiu a

mesma tendência descrita acima quando esta variável foi combinada com as demais variáveis independentes avaliadas.

Embora maiores temperaturas estejam relacionadas com maior degradação de carboidratos durante o cozimento, percebeu-se elevação do teor de glicanas na polpa com a elevação da temperatura de cozimento. Esta observação deve estar relacionada com o fato de que, nesta condição, a degradação de hemiceluloses foi muito mais intensa em relação à de celulose, como reporta Wolf (2011). A degradação de celulose pode ser maior nesta condição, entretanto, proporcionalmente, o teor de glicanas aumentou em detrimento da maior perda de hemiceluloses por fragmentação e solubilização.

Fenômeno semelhante foi verificado para a influência da concentração de etanol, que, em menores percentuais, aumentou o teor de glicanas na polpa, efeito em parte respondido pela mais intensa hidrólise alcalina das ligações das hemiceluloses promovendo uma intensa extração destes carboidratos, e, em parte, como observam Demuner *et al.* (1986), pela maior preservação da integridade das fibras associada à menor concentração de etanol. O efeito do tempo foi pouco notado.

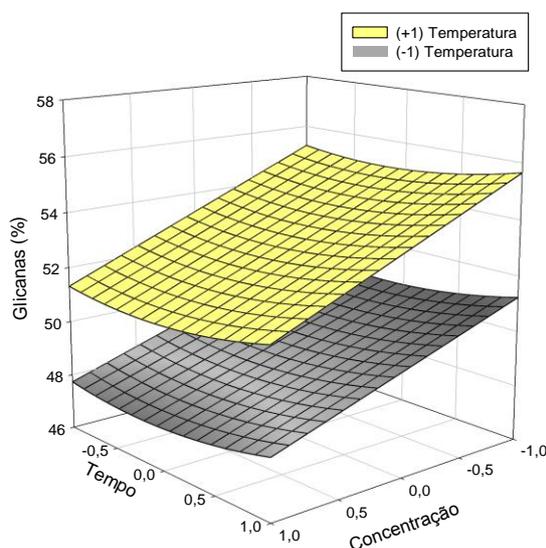


Figura 9 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento do bagaço de cana no teor de glicanas da polpa não refinada.

A principal hemicelulose do bagaço de cana é a xilana. O teor de xilanas nas polpas está representado na Figura 10. Esta indica que, na maior concentração de etanol no licor de cozimento (+1,0), foram produzidas polpas com maiores teores de xilanas. A tendência de obtenção dos maiores teores dessa hemicelulose foi alcançada por meio da combinação da máxima concentração de etanol (+1,0) com mínima temperatura (-1,0) e

do elevado tempo de cozimento (+1,0). Este comportamento foi similar tanto para baixas concentrações de etanol no licor de cozimento quanto para altas.

Para o teor de xilanas nas polpas o efeito do tempo de cozimento apresentou baixa influência. Diferentemente do verificado para o teor de glicanas na polpa, o teor de xilanas foi favorecido pela utilização de baixa temperatura de cozimento e elevada concentração de etanol. O emprego de baixa temperatura permitiu que os cozimentos fossem mais amenos, retendo maior teor de xilanas. O efeito positivo da elevada concentração de etanol relacionou-se, provavelmente, com a diminuição da atividade química da água em detrimento da elevação da atividade do etanol, reduzindo, assim, perdas de hemiceluloses por hidrólise alcalina.

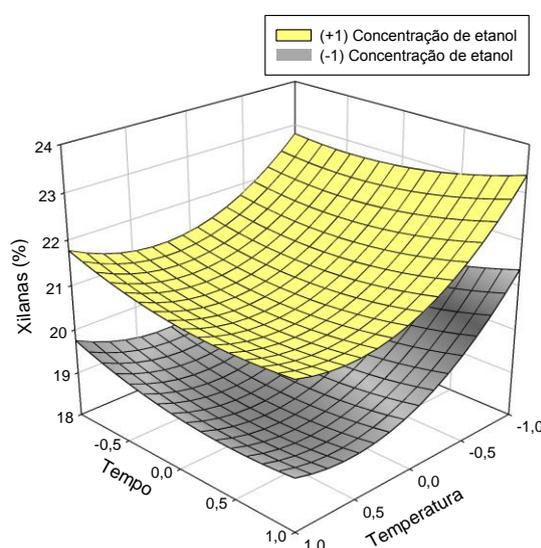


Figura 10 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento do bagaço de cana no teor de xilanas da polpa não refinada.

Os teores de arabinanas das polpas estão representados na Figura 11. As arabinanas foram mais preservadas nas polpas com o uso de condições com utilização de mínima temperatura de cozimento (-1,0). Os maiores teores de arabinanas foram obtidos pela utilização de maiores concentrações de etanol e tempo de cozimento (+1,0), tendência verificada para as duas condições de temperatura apresentadas nesta superfície de resposta. Um decréscimo na retenção de arabinanas nas condições realizadas com a mínima temperatura de cozimento (-1,0) foi verificado quando se combinou menores tempos e concentração de etanol no licor de cozimento (-1,0). Em contrapartida, na máxima temperatura de cozimento (+1,0), as menores retenções foram verificadas nas condições em que se manteve a concentração de etanol mínima (-1,0) e elevou-se o tempo de cozimento ao seu nível máximo (+1,0).

Os teores de arabinanas nas polpas foram muito baixos para todas as condições e, semelhantemente ao verificado para o teor de xilanas na polpa, as variáveis independentes mais influentes foram temperatura e concentração. Maiores teores de arabinanas foram obtidos com o emprego de baixa temperatura, o que tornou o cozimento menos severo. A utilização de maior concentração de etanol favoreceu este parâmetro, fato provavelmente relacionado à diminuição da atividade química da água em detrimento da elevação da atividade do etanol e, com isso, menor perda percentual de hemiceluloses por hidrólise alcalina foi notada.

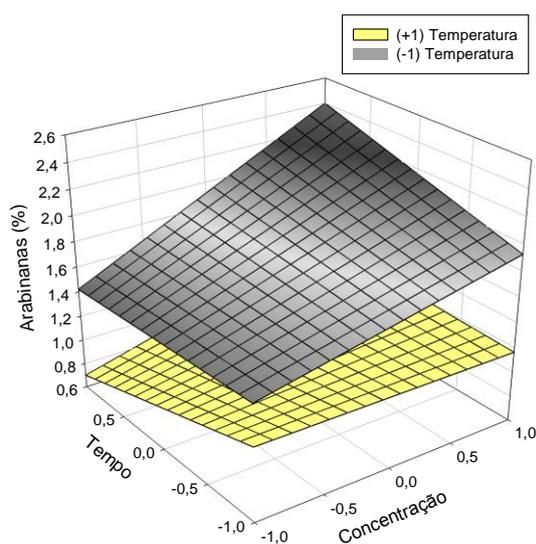


Figura 11 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento do bagaço de cana no teor de arabinanas da polpa não refinada.

A variação do grau Schopper Riegler em função das variáveis independentes encontra-se representada na Figura 12. Em menores temperaturas de cozimento (-1,0) foram conseguidos os maiores valores para este parâmetro. Para a temperatura de cozimento mínima (-1,0), os maiores graus Schopper Riegler foram alcançados com menores concentrações de etanol no licor de cozimento (-1,0) e tempo de cozimento intermediário (0,0). Tendência semelhante à verificada para a temperatura de cozimento mais elevada (+1,0), onde os maiores graus Schopper Riegler ocorreram também no tempo de cozimento intermediário (0,0). A concentração de etanol, no entanto, parece não afetar na dinâmica do desenvolvimento deste parâmetro.

Maiores índices para o grau Schopper Riegler foram alcançados com a utilização de condições mais amenas de cozimento (menor temperatura e concentração).

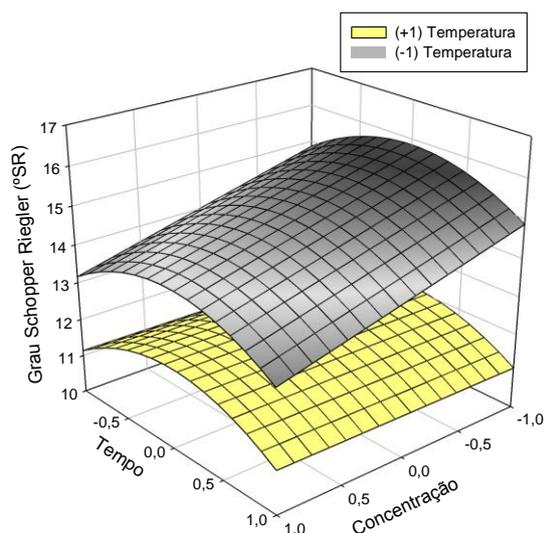


Figura 12 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento do bagaço de cana no grau Schopper Riegler da polpa não refinada.

A Figura 13 apresenta a variação da alvura em função das variáveis independentes. A concentração mais baixa de etanol no licor de cozimento (-1,0) permitiu os maiores ganhos de alvura da polpa. Nessas condições, o parâmetro de alvura foi beneficiado pela redução da temperatura de cozimento, o efeito do tempo nestas condições, entretanto, pouco afetou os ganhos de alvura nessas condições. Considerando a concentração mais elevada de etanol no licor de cozimento (+1,0), a alvura foi beneficiada pelo aumento da temperatura e tempo de cozimento.

A variável independente que mais influenciou no parâmetro de alvura foi a concentração de etanol. Mais baixo índice para esta variável independente (-1,0) permitiu a obtenção dos mais elevados valores de alvura, fato provavelmente explicado pela maior deslignificação verificada quando se utilizou este nível de concentração (-1,0).

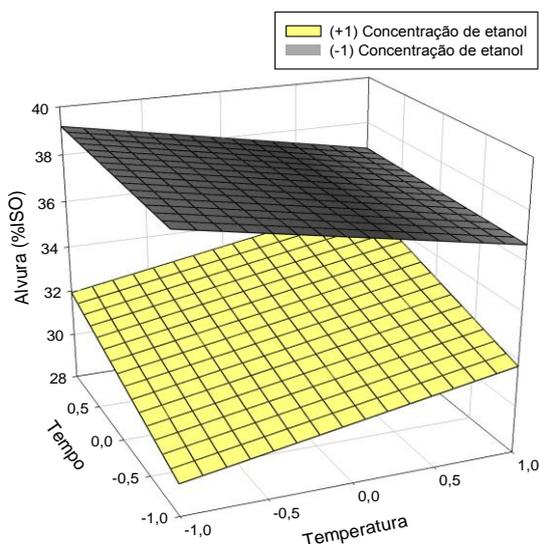


Figura 13 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento do bagaço de cana na alvura da polpa não refinada.

A variação do índice de tração é mostrada na Figura 14. Para essa propriedade, a utilização de menor concentração de etanol no licor de cozimento (-1,0) favoreceu a obtenção de maiores valores para esse índice. Considerando, ainda, a menor concentração de etanol (-1,0), o índice de tração foi maximizado quando se utilizou menor temperatura (-1,0) e maior tempo de cozimento (+1,0). Para a maior concentração de etanol no licor de cozimento (+1,0), todos os índices de tração encontrados foram inferiores aos obtidos pela mesma variável em seu mínimo valor (-1,0), sendo que maiores índices de tração, nesse caso, foram obtidos por meio da combinação entre menor tempo (-1,0) e maior temperatura de cozimento (+1,0).

O efeito mais claro de influência de variáveis independentes no desenvolvimento dessa propriedade foi verificado para a contribuição da concentração de etanol. Notou-se que menores concentrações permitiram a obtenção dos maiores índices de tração, o que está de acordo com o reportado por Demuner *et al.* (1986). Os autores afirmam que em elevadas concentrações de etanol no licor de cozimento ocorre maior degradação de carboidratos e/ou intensificação das reações alcalinas de hidrólises de suas ligações. Além disso, o aumento da concentração de etanol favoreceu a despolimerização terminal, conforme observado por Green e Sanyer (1982).

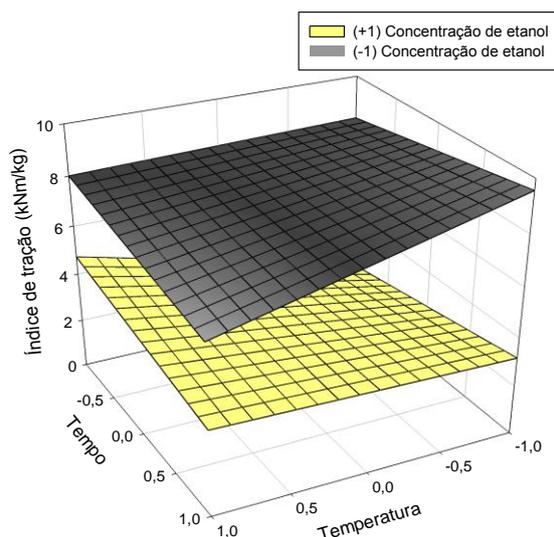


Figura 14 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento do bagaço de cana no índice de tração da polpa não refinada.

A Figura 15 apresenta a variação do índice de estouro em função das variáveis independentes estudadas. Nessa representação, notou-se que a menor concentração de etanol (-1,0) beneficiou a propriedade de índice de estouro para a maioria das combinações das variáveis. Assim, os planos que descreveram este comportamento se cruzam em aproximadamente uma temperatura de cozimento de +0,5, ponto mínimo a partir do qual a maior concentração de etanol (+1,0) passou a apresentar os maiores índices, para as mesmas condições de temperatura e tempo de cozimento.

Para a menor concentração de etanol no licor (-1,0), os maiores índices de estouro foram obtidos para as polpas produzidas com menor temperatura (-1,0) e maior tempo de cozimento (+1,0). Já para o plano correspondente à maior concentração de etanol os maiores índices de estouro foram obtidos por meio da combinação de maiores temperatura e tempo de cozimento (+1,0).

O índice de estouro, assim como o observado para o índice de tração, sofreu grande influência da concentração de etanol para o desenvolvimento da propriedade. Menores concentrações permitiram que maiores índices de tração fossem obtidos. Tal resultado pode ser explicado pela menor degradação de carboidratos com maior proteção da integridade das fibras (DEMUNER *et al.*, 1986). Além disso, a elevada concentração de etanol no licor de cozimento promoveu intensificação da carga alcalina no interior do material, favorecendo a despolimerização terminal, conforme observado por Green e Sanyer (1982).

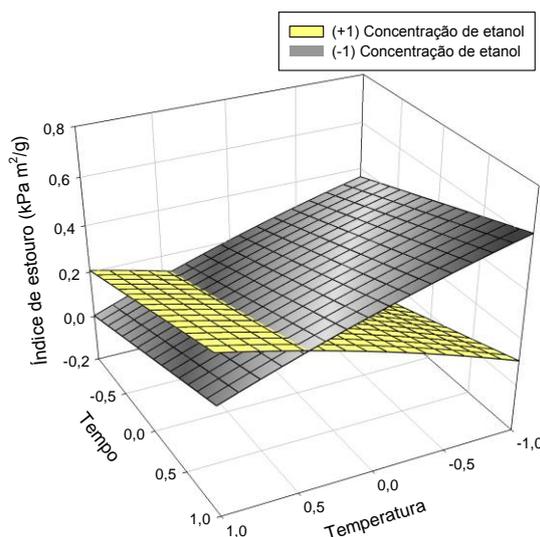


Figura 15 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento do bagaço de cana no índice de estouro da polpa não refinada.

A variação do índice de rasgo encontra-se representada na Figura 16. Esta figura indicou que, assim como as demais propriedades físicas do papel produzido a partir das polpas, esta propriedade também foi favorecida pela utilização de menor concentração de etanol no licor de cozimento (-1,0). Considerando esta mesma condição, os mais elevados índices de tração tenderam a ocorrer em condições com menor temperatura de cozimento (-1,0) e tempo de cozimento elevado (entre 0,0 e +1,0), com mais altos valores para o índice de rasgo aproximadamente em tempo de cozimento de +0,5. Nesse caso, verificou-se que a utilização de tempos de cozimento baixos foi muito prejudicial ao desenvolvimento dessa propriedade. A respeito da utilização de uma concentração de etanol mais elevada, notou-se que os maiores índices de rasgo foram obtidos utilizando-se menor temperatura de cozimento (-1,0) e tempo de cozimento intermediário (próximo de 0,0).

A baixa concentração de etanol permitiu a obtenção dos maiores índices de rasgo. A correlação entre menor degradação de carboidratos em detrimento da utilização de menor concentração de etanol no licor de cozimento também foi verificada por Demuner *et al.* (1986). Além disso, o aumento da concentração de etanol no licor de cozimento favoreceu a despolimerização terminal por elevar a carga alcalina no interior do material, conforme observado por Green e Sanyer (1982).

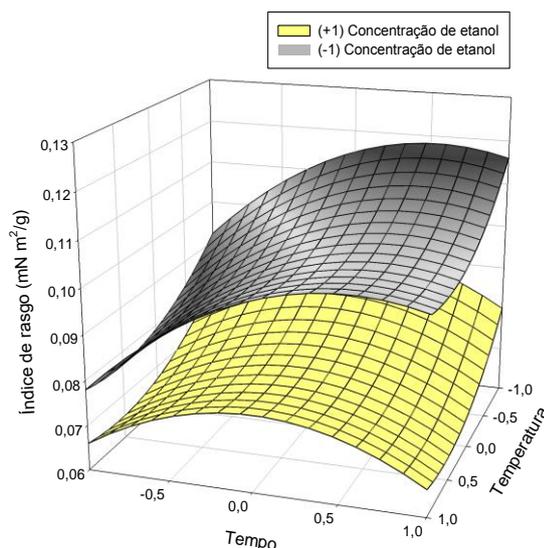


Figura 16 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento do bagaço de cana no índice de rasgo da polpa não refinada.

O teor de retenção de glicanas na polpa corresponde ao teor de glicanas presentes na polpa em relação ao teor presente na matéria-prima original. Assim, para o ajuste da equação que permitiu a confecção do gráfico representado na Figura 17, foram considerados o teor de glicanas presente na polpa, o rendimento bruto dos cozimentos e o teor de glicanas presente na matéria-prima original, representando 35,8% (teor base matéria-prima com extrativos).

Percebeu-se que maiores teores de glicanas retidas na polpa foram obtidas em cozimentos utilizando concentração de etanol no licor de cozimento mais baixa (-1,0). O aumento do tempo de cozimento tendeu a reduzir o teor de glicanas retidas. Além disso, maiores teores de retenção de glicanas foram conseguidas com a utilização de menores tempos de cozimento e concentração de etanol (-1,0) e temperaturas de cozimento extremas (+1,0 e -1,0), sendo que a temperatura mais baixa (-1,0) promoveu maiores retenções. A temperatura de cozimento 0,0 apresentou as menores retenções de glicanas, independente da concentração de etanol no licor de cozimento e do tempo utilizado para os ensaios.

O teor de retenção de glicanas na polpa foi uma variável dependente combinada, sendo seus componentes o rendimento bruto e o teor de glicanas na polpa. O comportamento dessa variável depende da influência combinada de cada uma das variáveis independentes que a compõem. Assim, como o verificado para o rendimento, a retenção de glicanas apresentou correlação negativa com a severidade dos cozimentos, uma vez que menor tempo e temperatura favoreceram o desenvolvimento do parâmetro. Semelhantemente ao verificado para o teor de glicanas na polpa, o teor de retenção de

glicanas foi favorecido pela utilização de baixa concentração de etanol, pela proteção de celulosas conferidas por esta condição e, ainda, pela degradação mais intensa de outros constituintes (hemicelulosos), permitindo que, percentualmente, o teor de retenção de glicanas fosse mais expressivo.

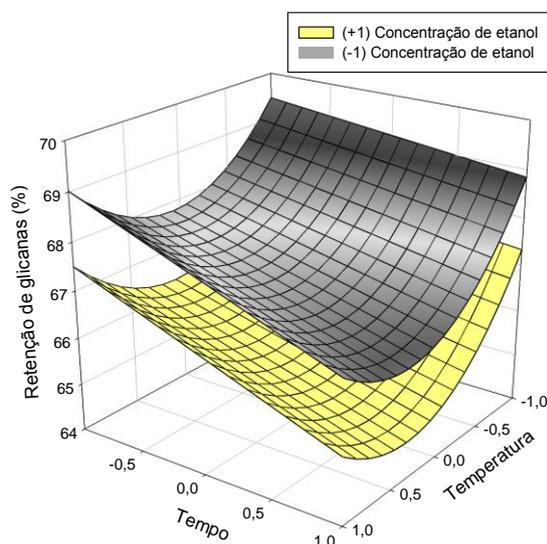


Figura 17 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento do bagaço de cana na retenção de glicanas na polpa não refinada.

O teor de retenção de xilanas na polpa corresponde ao teor de xilanas presentes na polpa em relação ao teor presente na matéria-prima original. Desse modo, para o ajuste da equação, que permitiu a confecção do gráfico representado na Figura 18, foram considerados o teor de xilanas presente na polpa, o rendimento bruto dos cozimentos e o teor de xilanas presente na matéria-prima original, representando 21,2% (teor base matéria-prima com extrativos).

As maiores retenções de xilanas na polpa foram conseguidas utilizando a menor temperatura de cozimento (-1,0), para todo e qualquer valor de tempo de cozimento e concentração de etanol no licor de cozimento utilizado. Considerando as retenções de xilanas obtidas somente com a menor temperatura de cozimento (-1,0), o efeito da concentração de etanol não foi afetado pelo tempo de cozimento, e, nesse caso, a maior retenção de xilanas foi conseguida mediante a utilização de concentração de etanol intermediária (0,0). No entanto, para as retenções de xilanas nas polpas produzidas pela temperatura mais elevada (+1,0), o efeito da concentração de etanol foi afetado pelo tempo de cozimento, sendo que cozimentos realizados em menor tempo (-1,0) resultaram em polpas com maiores retenções de xilanas para qualquer concentração de etanol utilizada; embora a concentração de etanol intermediária (0,0) tenha promovido

as mais elevadas retenções de xilanas. A fim de reter xilanas na polpa, recomenda-se utilizar menores temperaturas e tempos de cozimento (-1,0) e concentração de etanol intermediária (0,0), segundo a tendência apresentada para este parâmetro no gráfico.

O teor de retenção de xilana foi obtido pela atuação combinada do rendimento bruto e teor de xilanas na polpa. O comportamento da retenção de xilanas foi função da influência sobreposta de cada uma das variáveis independentes de rendimento e teor de xilanas. Cozimentos menos severos (menor tempo e temperatura) favoreceram tanto o rendimento bruto quanto o teor de xilanas e, desse modo, também foi favorável à retenção de xilanas. Maiores retenções de xilana foram obtidas com concentração de etanol intermediária, fenômeno mais facilmente explicável pela observação do efeito da concentração para o rendimento bruto. Este indicou uma ligeira redução em concentração máxima de etanol (+1,0), que foi proporcionada, provavelmente, pela elevada degradação de carboidratos nessa condição, como observam Demuner *et al.* (1986). O aumento da concentração de etanol no licor de cozimento acarretou elevação da carga alcalina no interior do material, favorecendo a despolimerização terminal, conforme observado por Green e Sanyer (1982). Baixas concentrações de etanol causaram hidrólise alcalina de xilanas com intensa remoção destas.

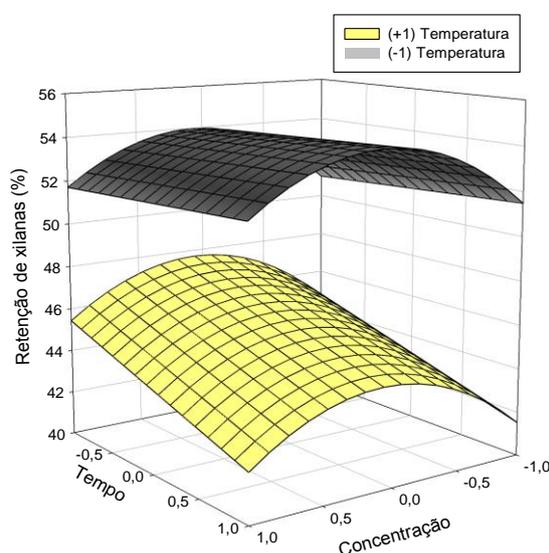


Figura 18 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento do bagaço de cana na retenção de xilanas na polpa não refinada.

Com base em todos os resultados obtidos por meio dos modelos gerados, a condição mais adequada para a produção de polpa de celulose de qualidade a partir do bagaço de cana foi a que apresentou temperatura, tempo e concentração de etanol de

+1,0, -1,0, -1,0, respectivamente, que em valores reais foi de 195°C, 90 minutos e 25% de etanol.

Utilizando os modelos apresentados na Tabela 9, na condição ótima, foram obtidos valores de rendimento de 45,3%; número kappa de 12,2; teor de extrativos de 9,2%; teor de lignina total de 1,2%; teor de glicanas de 55,03%; teor de xilanas de 19,8%; teor de arabinanas de 1,2%; grau Schopper Riegler de 11,1°SR; alvura de 36,7% ISO; índice de tração de 8,0 kNm/kg; índice de estouro de 0,003 kPa m²/g; índice de rasgo de 0,078 mN m²/g; retenção de glicanas na polpa de 69,0%; e retenção de xilanas na polpa de 41,7%.

3.2 Resultados para a palha de cana

3.2.1 Rendimento e características das polpas

Os resultados representados nas tabelas não devem ser analisados isoladamente, pois a função destes é permitir a estimação de modelos e confecção de gráficos. São os gráficos de superfície de resposta que permitem o estudo das correlações entre a influência das variáveis independentes nos parâmetros avaliados.

Das polpas produzidas a partir da palha de cana foram avaliados o rendimento e o número kappa (Tabela 9), teor de extrativos em etanol, teor de lignina insolúvel, solúvel e total, bem como teores de carboidratos (glicanas, xilanas e arabinanas) (Tabela 10). Os teores de ligninas e carboidratos foram quantificados base polpa com extrativos.

Tabela 9 – Valores de rendimento bruto e número kappa obtidos por meio da utilização do desenho experimental proposto para o processo etanol/soda utilizado

Condições	X _T *	X _I *	X _C *	Rendimento bruto (%)	Número Kappa
0A	0	0	0	42,38	11,00
0B	0	0	0	43,12	10,92
1	1	1	1	42,83	17,34
2	1	1	-1	36,14	12,34
3	1	-1	1	43,40	17,26
4	1	-1	-1	35,81	13,54
5	-1	1	1	45,60	19,76
6	-1	1	-1	39,41	13,51
7	-1	-1	1	45,22	19,17
8	-1	-1	-1	40,00	15,06
9	1	0	0	42,30	10,33
10	-1	0	0	44,38	11,98
11	0	1	0	42,18	11,00
12	0	-1	0	41,77	11,29
13	0	0	1	44,50	18,07
14	0	0	-1	38,20	13,40

* Condições de operação (valores reais):

X_T - Temperatura de cozimento: (-1) 175°C; (0) 185°C; (+1) 195°C;

X_I - Tempo à temperatura: (-1) 90 minutos; (0) 120 minutos; (+1) 150 minutos;

X_C - Concentração de etanol no licor de cozimento: (-1) 25%; (0) 45%; (+1) 65%.

Tabela 10 – Características das polpas celulósicas obtidas por meio da utilização do desenho experimental proposto para o processo etanol/soda utilizado

X _T *	X _I *	X _C *	Extrativos em etanol (%)	Lignina Insolúvel (%)	Lignina Solúvel (%)	Lignina Total (%)	Glicanas (%)	Xilanas (%)	Arabinanas (%)
0	0	0	6,50	5,22	0,00830	5,23	48,30	20,50	1,97
0	0	0	6,60	5,02	0,00810	5,03	48,10	20,70	1,90
1	1	1	7,95	7,91	0,00855	7,92	44,00	20,52	2,70
1	1	-1	9,23	5,01	0,00797	5,02	52,29	15,85	1,73
1	-1	1	8,25	5,92	0,00940	5,93	44,83	21,25	2,35
1	-1	-1	9,20	5,46	0,00844	5,47	53,30	16,03	1,34
-1	1	1	7,75	4,88	0,00917	4,89	43,48	21,73	2,63
-1	1	-1	9,07	2,83	0,00847	2,84	49,21	16,46	1,52
-1	-1	1	7,59	5,16	0,00876	5,17	43,62	21,87	2,70
-1	-1	-1	8,59	5,96	0,00804	5,97	50,00	17,20	1,70
1	0	0	8,58	4,98	0,00853	4,99	48,09	19,74	1,90
-1	0	0	8,03	3,72	0,00870	3,73	46,41	20,73	2,06
0	1	0	5,09	5,25	0,00833	5,26	48,27	20,30	2,00
0	-1	0	5,30	5,66	0,00817	5,67	49,50	20,80	1,98
0	0	1	7,28	6,72	0,00845	6,73	44,30	21,84	2,42
0	0	-1	8,30	5,64	0,00773	5,65	51,49	16,68	1,39

* Condições de operação (valores reais):

X_T - Temperatura de cozimento: (-1) 175°C; (0) 185°C; (+1) 195°C;

X_I - Tempo à temperatura: (-1) 90 minutos; (0) 120 minutos; (+1) 150 minutos;

X_C - Concentração de etanol no licor de cozimento: (-1) 25%; (0) 45%; (+1) 65%.

Confeccionaram-se folhas de celulose manuais e as propriedades físico-mecânicas das mesmas (índice de tração, estouro e rasgo) foram avaliadas. As polpas foram investigadas, ainda, quanto ao grau Schopper Riegler e quanto à alvura ISO (Tabela 11). Todas essas análises realizaram-se na polpa não refinada.

Tabela 11 – Alvura, drenabilidade e propriedades físico-mecânicas das folhas de celulose obtidas por meio da utilização do desenho experimental proposto para o processo etanol/soda utilizado

X _T *	X _i *	X _c *	Grau Schopper Riegler (°SR)	Alvura (% ISO)	Índice de tração (kNm/kg)	Índice de estouro (kPa m ² /g)	Índice de rasgo (mN m ² /g)
0	0	0	12,0	31,6	2,80	0,18	0,084
0	0	0	12,0	31,3	2,90	0,18	0,085
1	1	1	14,0	18,2	3,07	0,15	0,079
1	1	-1	15,0	30,4	2,75	0,14	0,075
1	-1	1	11,0	19,7	2,62	0,15	0,087
1	-1	-1	12,0	30,2	2,52	0,14	0,072
-1	1	1	9,5	17,4	2,41	0,14	0,086
-1	1	-1	12,0	31,9	3,02	0,14	0,078
-1	-1	1	10,0	17,8	1,85	0,13	0,094
-1	-1	-1	13,0	30,3	2,78	0,14	0,077
1	0	0	13,0	30,4	3,36	0,16	0,079
-1	0	0	11,0	31,0	3,15	0,16	0,089
0	1	0	12,6	31,7	2,90	0,20	0,078
0	-1	0	11,4	32,2	2,60	0,20	0,083
0	0	1	11,1	18,3	2,17	0,15	0,089
0	0	-1	13,0	30,3	2,71	0,15	0,079

* Condições de operação (valores reais):

X_T - Temperatura de cozimento: (-1) 175°C; (0) 185°C; (+1) 195°C;

X_i - Tempo à temperatura: (-1) 90 minutos; (0) 120 minutos; (+1) 150 minutos; e

X_c - Concentração de etanol no licor de cozimento: (-1) 25%; (0) 45%; (+1) 65%.

3.2.2 Retenção de glicanas e xilanas na polpação

Dentre os carboidratos quantificados nas polpas, os maiores teores foram de glicanas e xilanas. Dada a importância desses açúcares, foi determinada, matematicamente, a retenção de glicanas e xilanas na polpa durante a polpação (Tabela 12). Como todos os cálculos da caracterização química das polpas foram feitos considerando os extrativos, os cálculos de retenção de glicanas e xilanas também os consideraram. Os teores de glicanas e xilanas encontrados para a matéria-prima foram de 36,1% e 22,7%, respectivamente (base serragem com extrativos). O cálculo realizado para obtenção dos índices de retenção desses carboidratos na polpa foi o seguinte:

$$\text{Retc} = [(X_i * \text{Rend}) / x_i]$$

Sendo:

Retc: Retenção do carboidrato em questão na polpa, em percentagem;

X_i: Teor médio do carboidrato (glicana ou xilana) na polpa, base polpa com extrativos;

Rend: Rendimento médio do processo de polpação, em percentagem; e

x_i: Teor do carboidrato (glicana ou xilana) na matéria-prima, base serragem com extrativos.

Tabela 12 – Teores de glicanas e de xilanas retidas na polpa base matéria-prima com extrativos obtidos por meio de inferências matemáticas utilizando o desenho experimental proposto para o processo etanol/soda

X_T^*	X_r^*	X_c^*	Glicanas retidas (%)	Xilanas retidas (%)
0	0	0	56,70	38,27
0	0	0	57,45	38,65
1	1	1	52,20	38,31
1	1	-1	52,35	29,59
1	-1	1	53,90	39,67
1	-1	-1	52,87	29,93
-1	1	1	54,92	40,57
-1	1	-1	53,72	30,73
-1	-1	1	54,64	40,83
-1	-1	-1	55,40	32,11
1	0	0	56,35	36,85
-1	0	0	57,05	38,70
0	1	0	56,40	37,90
0	-1	0	57,27	38,83
0	0	1	54,61	40,77
0	0	-1	54,49	31,14

* Condições de operação (valores reais):

X_T - Temperatura de cozimento: (-1) 175°C; (0) 185°C; (+1) 195°C;

X_r - Tempo à temperatura: (-1) 90 minutos; (0) 120 minutos; (+1) 150 minutos; e

X_c - Concentração de etanol no licor de cozimento: (-1) 25%; (0) 45%; (+1) 65%.

3.2.3 Modelos matemáticos ajustados para as variáveis dependentes

A Tabela 13 apresenta os modelos polinômicos ajustados para as variáveis com seus respectivos F de Fisher (tabelado e calculado) e coeficientes de determinação (R^2). Verificou-se que todos os R^2 foram superiores a 92%, sendo que apenas o modelo ajustado para a retenção de glicanas na polpa apresentou este índice, caracterizando a dificuldade de ajuste dessa variável, atribuída principalmente pelo fato desta ser uma variável composta e, assim, os erros individuais das variáveis que a compõem contribuirão para aumentar o erro relacionado ao seu ajuste.

Os demais coeficientes de determinação apresentaram valores superiores a 94% e os coeficientes de cada uma das equações ajustadas encontram-se relacionados na Tabela 13. Os valores do resíduo (diferença entre o valor observado e o estimado pelas equações) foram inferiores a 10% para todos os parâmetros avaliados, exceto para o modelo ajustado para retenção de glicanas na polpa, que, por ser uma variável composta, apresentou um ajuste mais difícil, com valores de resíduos inferiores a 15% para as médias analisadas. Foram ajustadas 16 equações, cada uma delas correspondendo a uma variável dependente. Os ajustes foram feitos no *software* Statistica 8.

Tabela 13 – Modelos polinômicos para as variáveis dependentes do processo etanol/soda

	Equações*	R ²	F	F _{TAB} **
17	$Y_{REND} = 42,78 + 3,20 * XC - 1,45 * XC^2 - 1,41 * XT - 0,82 * Xt^2 + 0,54 * XT^2 + 0,36 * XT * XC$	0,9914	171,43	3,37
18	$Y_{KAP} = 11,05 + 4,70 * XC^2 + 2,38 * XC - 0,87 * XT + 0,43 * Xt * XC + 0,24 * Xt^2 - 0,21 * XT * XC - 0,21 * Xt$	0,9984	732,44	3,50
19	$Y_{EXT} = 6,48 + 1,86 * XT^2 + 1,35 * XC^2 - 1,25 * Xt^2 - 0,56 * XC + 0,22 * XT - 0,11 * XT * Xt - 0,08 * Xt * XC$	0,9968	354,51	3,50
20	$Y_{LI} = 5,22 - 0,92 * XT^2 + 0,91 * XC^2 + 0,67 * XT + 0,66 * Xt * XC + 0,62 * XT * Xt + 0,57 * XC + 0,26 * XT * XC - 0,23 * Xt + 0,19 * Xt^2$	0,9956	150,63	4,10
21	$Y_{LS} = 0,0082 + 0,0004 * XC + 0,0004 * XT^2 - 0,0003 * XT * Xt$	0,9483	73,389	3,49
22	$Y_{LT} = 5,23 - 0,92 * XT^2 + 0,91 * XC^2 + 0,67 * XT + 0,66 * Xt * XC + 0,62 * XT * Xt + 0,57 * XC + 0,26 * XT * XC - 0,23 * Xt + 0,19 * Xt^2$	0,9956	150,63	4,10
23	$Y_{GLIC} = 48,26 + 0,92 * XT - 3,69 * XC - 0,92 * XT^2 - 0,63 * XT * XC + 0,60 * Xt^2 - 0,49 * Xt - 0,39 * XC^2$	0,9964	313,19	3,50
24	$Y_{XIL} = 20,59 + 2,50 * XC - 1,35 * XC^2 - 0,46 * XT - 0,37 * XT^2 - 0,23 * Xt$	0,9972	701,38	3,32
25	$Y_{ARAB} = 1,91 + 0,51 * XC + 0,12 * XT * Xt + 0,09 * Xt^2 + 0,08 * XT^2 - 0,06 * XT + 0,05 * Xt$	0,9948	287,31	3,37
26	$Y_{RETGLIC} = 58,87 - 2,96 * XC^2 - 0,81 * XT - 0,45 * Xt$	0,9197	45,817	3,49
27	$Y_{RETXIL} = 38,43 + 4,67 * XC - 2,51 * XC^2 - 0,86 * XT - 0,69 * XT^2 - 0,43 * Xt$	0,9972	703,38	3,32
28	$Y_{SR} = 12,05 + 0,93 * XT - 0,92 * XC + 0,91 * XT * Xt + 0,59 * Xt + 0,41 * XT * XC + 0,09 * Xt * XC$	0,9964	420,70	3,37
29	$Y_{ALV} = 31,33 - 6,97 * XC^2 - 6,17 * XC + 0,68 * Xt^2 - 0,57 * XT^2 + 0,54 * XT * XC - 0,46 * Xt * XC - 0,31 * XT * Xt$	0,9989	1013,5	3,50
30	$Y_{IT} = 2,88 - 0,46 * XC^2 + 0,36 * XT^2 + 0,25 * XT * XC + 0,18 * Xt - 0,17 * XC - 0,15 * Xt^2 + 0,11 * XT + 0,07 * Xt * XC$	0,9805	44,045	3,73
31	$Y_{IE} = 0,18 - 0,03 * XC^2 - 0,02 * XT^2 + 0,02 * Xt^2 + 0,004 * XT * XC + 0,003 * XT$	0,9851	132,63	3,32
32	$Y_{IR} = 0,08 + 0,005 * XC - 0,003 * XT - 0,003 * Xt^2 - 0,003 * XC^2 - 0,002 * Xt$	0,9682	60,941	3,32

* Descrição das equações: 17- Y_{REND} : Rendimento bruto (%); 18- Y_{KAP} : Número kappa; 19- Y_{EXT} : Teor de extrativos em etanol (%); 20- Y_{LI} : Teor de lignina insolúvel (%); 21- Y_{LS} : Teor de lignina solúvel (%); 22- Y_{LT} : Teor de lignina total (%); 23- Y_{GLIC} : Teor de glicanas; 24- Y_{XIL} : Teor de xilanas (%); 25- Y_{ARAB} : Teor de arabinanas (%); 26- Y_{SR} : Grau Schopper Riegler ("SR"); 27- Y_{ALV} : Alvura ISO (% ISO); 28- Y_{IT} : Índice de tração (kNm/kg); 29- Y_{IE} : Índice de estouro (kPa m²/g); 30- Y_{IR} : Índice de rasgo (mN m²/g); 31- $Y_{RETGLIC}$: Teor de glicanas retidas na polpa (%); 32- Y_{RETXIL} : Teor de xilanas retidas na polpa (%). As variáveis independentes utilizadas foram: XT- Temperatura; Xt- Tempo e XC- Concentração de etanol no licor de cozimento.

** Valores do F de Fischer tabelados (valores críticos) a 5% de probabilidade.

3.2.4 Variação das variáveis dependentes em função das variáveis independentes normalizadas

Os modelos matemáticos obtidos no subitem 3.2.3 (equações de 17 a 32) permitiram estimar as respostas apresentadas pelas variáveis dependentes em função de alterações nas variáveis independentes desde que tais alterações encontrem-se dentro do intervalo de valores utilizados neste estudo, que, em termos normalizados, variam de -1 a +1, para cada variável dependente.

Entretanto, como os modelos além de termos lineares apresentam também termos quadráticos e interações entre variáveis independentes, a determinação de quais das variáveis independentes apresentaram maior ou menor influência nas variáveis de resposta tornou-se mais complexa. A fim de elucidar qual a influência de cada variável independente nas variáveis dependentes analisadas, foram confeccionados os gráficos contidos na Figura 19, em que, para cada uma das variáveis de resposta, as variáveis independentes fossem avaliadas quanto à influência que exercem em termos percentuais

para cada modelo. A variável independente que apresentou a maior influência para cada modelo foi representada pelas superfícies de respostas, assumindo, nesse caso, os valores de -1 e +1. Além disso, a amplitude entre essas duas superfícies correspondeu ao efeito das demais variáveis independentes sobre esta variável representada.

A variável independente mais influente para os diversos parâmetros avaliados foi a concentração de etanol no licor de cozimento, tendo apresentado o efeito mais relevante para 11 dos 16 modelos ajustados (rendimento bruto, número kappa, teores de glicanas, xilanas, arabinanas e retenção de glicanas e xilanas, alvura e índices de tração, estouro e rasgo). Com influência superior a 80%, esta variável independente destacou-se para os modelos ajustados para teores de xilanas, e retenção de xilanas e alvura.

Efeito percentual de aproximadamente 70% foi verificado para o número kappa e teores de glicanas e arabinanas. A influência dessa variável para o rendimento bruto foi superior a 60% e de aproximadamente 50% para a retenção de glicanas. Além disso, efeito percentual de aproximadamente 40% desta variável independente foi verificado para os modelos ajustados para as propriedades físico-mecânicas da polpa (índices de tração, estouro e rasgo).

A temperatura de cozimento foi a variável independente mais influente para 5 dos 16 modelos ajustados (teores de extrativos, lignina insolúvel, solúvel e total e grau Schopper Riegler). A contribuição dessa variável para o modelo ajustado para lignina solúvel foi de aproximadamente 80%, sendo esta sua maior contribuição para os modelos avaliados. Já para os demais modelos nos quais esta variável foi a mais influente, a contribuição para o modelo foi de aproximadamente 40% (teores de extrativos, lignina insolúvel e total e grau Schopper Riegler).

A variável independente relativa ao tempo de cozimento não foi a mais influente para nenhum dos modelos ajustados, tendo sido, para a maioria dos parâmetros avaliados, a menos influente.

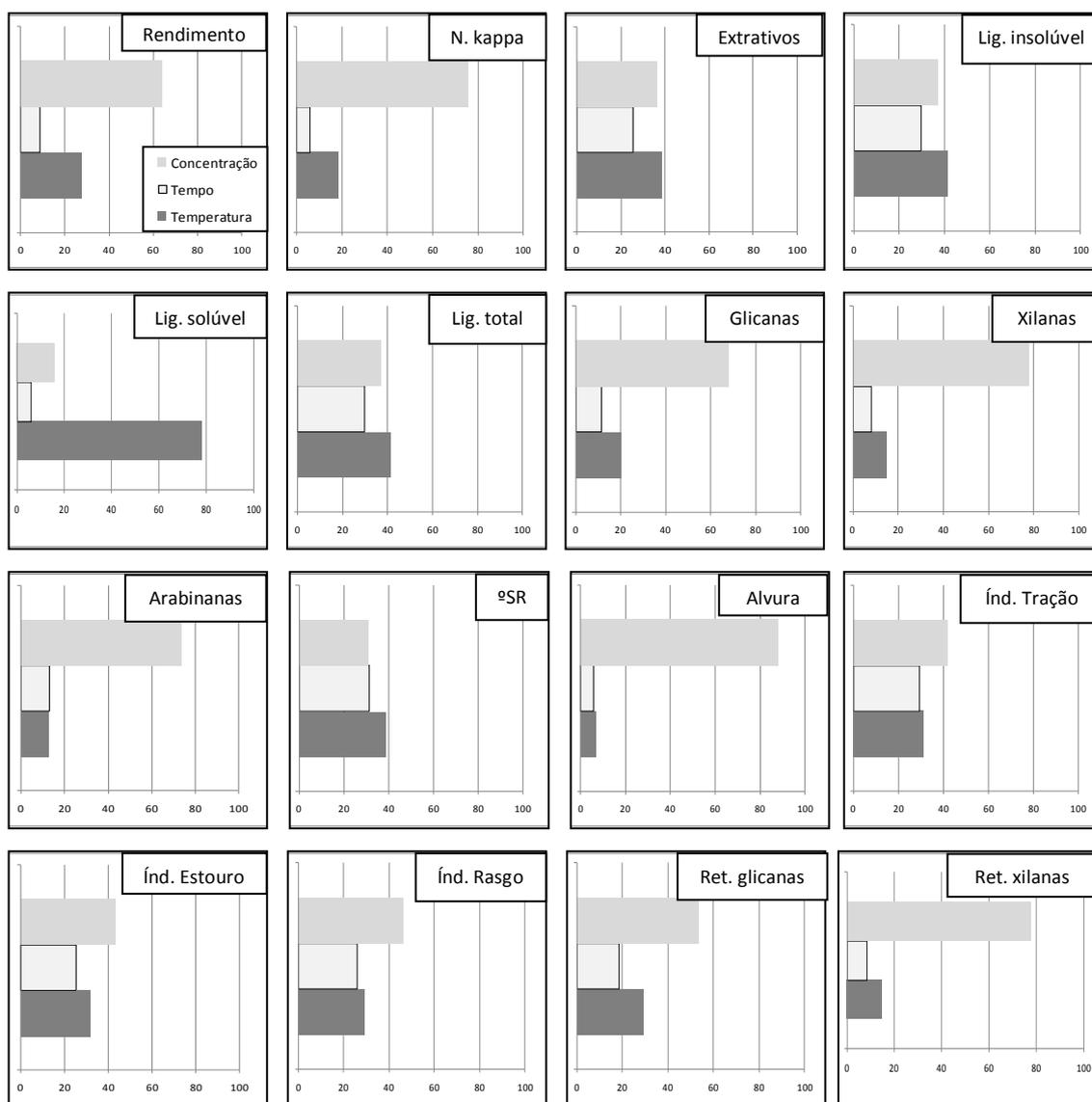


Figura 19 – Variação das variáveis dependentes em função das variáveis independentes normalizadas para o processo organossolve etanol/soda com palha de cana-de-açúcar.

3.2.5 Superfícies de resposta

A fim de determinar as combinações de valores assumidos pelas variáveis independentes que mais propiciaram o desenvolvimento das propriedades avaliadas pelas variáveis dependentes, os modelos ajustados foram representados em gráficos de superfície de resposta.

A utilização destes gráficos sugeriu que somente valores de variáveis independentes contidas dentro do intervalo ensaiado fossem possíveis de ser consideradas. Desse modo, quaisquer combinações das variáveis independentes dentro

desse intervalo produziriam respostas em termos das propriedades avaliadas com possibilidade de se obter o resultado apresentado graficamente por meio de ensaios experimentais com probabilidade igual ao coeficiente de determinação apresentado para cada modelo.

Neste estudo, foram avaliadas influências individuais e sinérgicas de três variáveis independentes. Desse modo, na representação do gráfico de superfície de resposta, um dos três eixos foi a variável dependente analisada e os dois eixos restantes foram representados pelas duas variáveis independentes menos influentes.

Apenas três variáveis independentes foram avaliadas, a fim de que fossem representadas neste tipo de gráfico e que, de fato, permitissem inferir as melhores combinações de condições de polpação para um dado objetivo de propriedades de polpa. As superfícies de respostas apresentadas nessa ilustração foram feitas com valores da variável independente mais influente, assumindo valores de +1 e -1, e as superfícies de respostas geradas foram plotadas num mesmo gráfico, para facilitar a compreensão e análise dos mesmos. Assumiu-se que apresentar apenas o valor máximo e o mínimo dessa variável é o suficiente para descrever o comportamento geral da propriedade analisada, uma vez que os valores intermediários, se representados, estariam localizados em uma posição intermediária a essas duas superfícies.

As superfícies de respostas representadas utilizaram na equação base os valores das variáveis independentes normalizadas. Assim, para definição de condições de cozimento futuras tem-se que transformar as variáveis normalizadas novamente em variáveis absolutas, fazendo as devidas interpolações.

$$X = [X_n (X_{máx} - X_{mín}) / 2] + X_{méd}$$

Sendo:

X: Valor absoluto da variável normalizada que se busca;

X_n : Valor da variável normalizada;

$X_{máx}$: Valor absoluto máximo da variável;

$X_{mín}$: Valor absoluto mínimo da variável; e

$X_{méd}$: Valor absoluto médio da variável.

As representações das superfícies de respostas dos parâmetros avaliados são mostradas nas Figuras 20-35. Os gráficos de superfície são representações tridimensionais, apresentando no eixo vertical a variável dependente, nos eixos horizontais as variáveis independentes menos influentes e nas superfícies a variável mais influente, assumindo os valores -1,0 e +1,0.

A variação do rendimento bruto encontra-se representada na Figura 20. O rendimento bruto foi influenciado positivamente pelo aumento da concentração de etanol no licor de cozimento, em termos normalizados (+1,0), sendo que, nessas condições, foram verificados os mais altos rendimentos. Esta elevação do parâmetro avaliado foi ainda beneficiada pela utilização de menor temperatura de cozimento (-1,0) e a utilização de tempo de cozimento próximo ao intermediário (0,0). As mesmas condições que maximizaram o rendimento bruto em concentração de etanol elevada potencializaram, também, com o uso de uma concentração mais baixa de etanol no licor de cozimento (-1,0). No entanto, nessas condições, os rendimentos brutos alcançados foram mais baixos para qualquer combinação de variáveis independentes.

A influência da temperatura de cozimento para o rendimento bruto, embora discreta, apresentou a tendência de que cozimentos menos drásticos (menor temperatura) permitiram maiores rendimentos, fato provavelmente relacionado à melhor preservação de carboidratos. Resultado semelhante foi verificado por Wolf (2011). Os maiores rendimentos foram conseguidos com a utilização de maior concentração de etanol. Este fenômeno deve-se ao fato de que, em baixa concentração, a atividade química da água é elevada, gerando elevada hidrólise de hemiceluloses, acarretando sua perda para o licor. O efeito do tempo foi pouco expressivo.

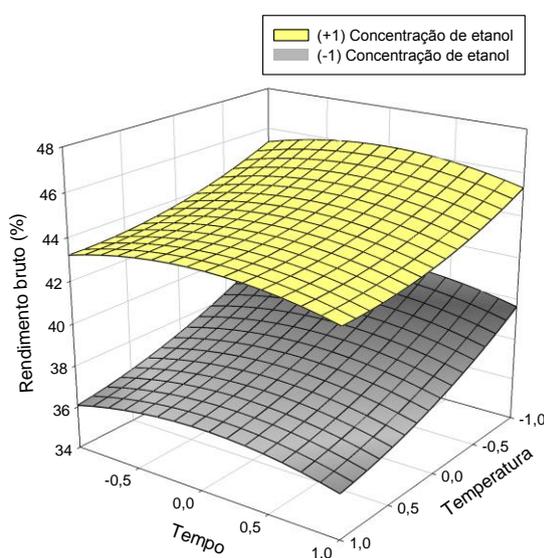


Figura 20 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento da palha de cana no rendimento bruto da polpa não refinada.

A Figura 21 representa a variação do número kappa em função das alterações nas condições definidas para as variáveis independentes. A mais baixa concentração de etanol no licor de cozimento (-1,0) favoreceu a diminuição do número kappa das polpas

para todas as condições de tempo e temperatura de cozimento. A combinação de maiores tempos e temperaturas de cozimento (+1,0) propiciaram os menores números kappa para as polpas produzidas utilizando uma concentração de etanol mínima (-1,0). Ao se utilizar a concentração de etanol no licor de cozimento máxima (+1,0), os menores números kappa foram obtidos utilizando maiores temperaturas de cozimento (+1,0) e tempo de cozimento baixo (entre -1,0 e 0,0), entretanto, o efeito do tempo é pouco expressivo.

Tempo e temperatura de cozimento pouco influenciaram no número kappa das polpas produzidas com a palha de cana, embora os números kappa das polpas produzidas em condições mais severas tenham sido ligeiramente menores. O efeito mais marcante foi observado para a utilização de menor concentração de etanol resultando em número kappa significativamente mais baixo. Concentrações baixas de etanol favoreceram a hidrólise alcalina das hemiceluloses, liberando as ligninas a elas ligadas, resultando em uma mais efetiva fragmentação, solubilização e extração dessas por meio do licor de cozimento.

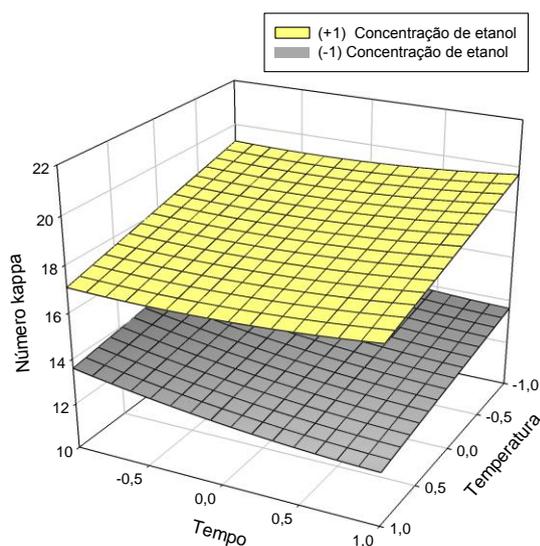


Figura 21 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento da palha de cana no número kappa da polpa não refinada.

A variação do parâmetro de extrativos em etanol das polpas se encontra representada na Figura 22. Notou-se que o comportamento dos planos foi o mesmo utilizando maior (+1,0) ou menor (-1,0) temperatura de cozimento, apesar de que a utilização de uma menor temperatura propiciou a produção de polpas com menores teores de extrativos. Os menores teores de extrativos nas polpas tenderam a ocorrer

quando se aplicou uma concentração de etanol no licor de cozimento intermediária (0,0) e tempos extremos de cozimento, seja maior (+1,0) ou menor (-1,0).

A remoção de extrativos da polpa foi potencialmente melhorada com a utilização de concentração intermediária de etanol no licor de cozimento. A remoção de extrativos está intimamente relacionada à afinidade química existente entre os extrativos e o licor. Acredita-se que nesta na concentração intermediária (0,0) ocorreu menor remoção dos demais constituintes presentes na matéria-prima (celulose, hemiceluloses e ligninas) e maior remoção de extrativos, permitindo assim, um balanço percentual favorável à remoção deste constituinte.

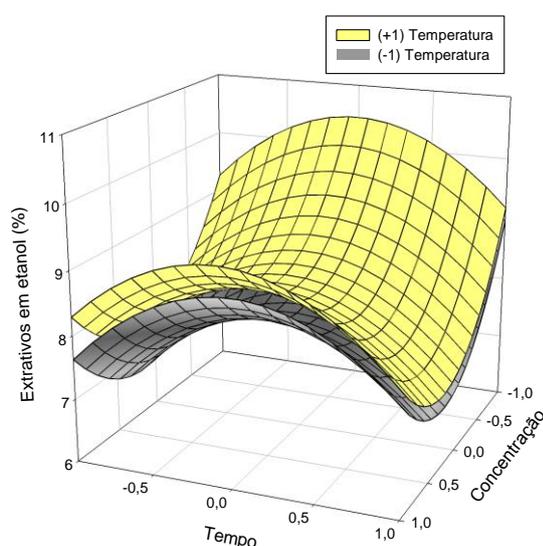


Figura 22 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento da palha de cana no teor de extrativos em etanol da polpa não refinada.

A variação do teor de lignina insolúvel em função das alterações das variáveis independentes se encontra representada na Figura 23. Notou-se que, de um modo geral, os menores teores para este parâmetro foram obtidos com a utilização da menor temperatura de cozimento (-1,0). Para esta mesma condição, os menores teores deste constituinte tenderam a ocorrer nas condições com maior tempo de cozimento (+1,0) e de concentração de etanol no licor de cozimento em torno de -0,5. Considerando condições em que se utilizou a maior temperatura de cozimento (+1,0), os menores teores de lignina insolúvel foram conseguidos quando se utilizou tempo máximo (+1,0) e mínima de concentração de etanol no licor de cozimento (-1,0).

A remoção de lignina insolúvel foi favorecida pela utilização de menor temperatura de cozimento e maior tempo. A utilização de menor temperatura pode ser explicada pela menor possibilidade de condensação de lignina. O uso de elevados

tempos de cozimento diz respeito ao tempo de reação. Uma característica marcante da remoção de lignina insolúvel foi que a utilização de baixa concentração de etanol atuou positivamente. Esta observação pode ser explicada porque em baixa concentração de etanol a atividade da água presente no licor de cozimento foi potencializada, promovendo maior hidrólise de hemiceluloses e aumentando a acessibilidade de fragmentos pequenos de hemiceluloses ligadas a ligninas, estando estas mais disponíveis para a reação como o licor.

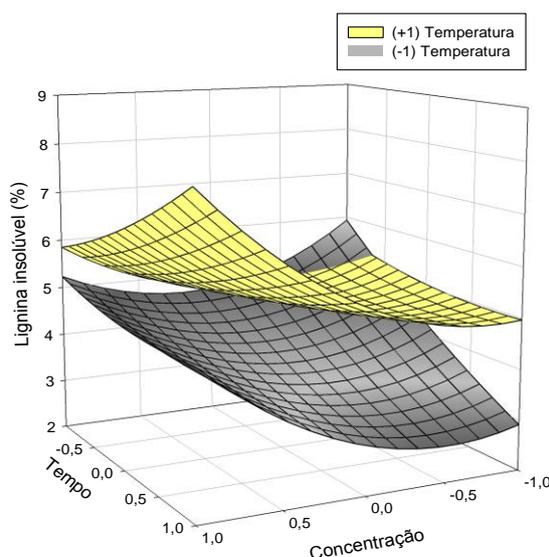


Figura 23 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento da palha de cana no teor de lignina insolúvel da polpa não refinada.

A variação dos teores de lignina solúvel se encontra representada na Tabela 24. Os planos de menor (-1,0) e maior (+1,0) temperatura de cozimento cruzaram-se aproximadamente no tempo de cozimento intermediário (0,0). Para tempos de cozimento inferiores ao intermediário (0,0), o plano referente à temperatura de cozimento mais baixa (-1,0) apresentou os menores teores de lignina solúvel. E, a partir do tempo de cozimento intermediário, a temperatura de cozimento mais alta (+1,0) passou a apresentar os menores teores de lignina insolúvel, para todas as concentrações de etanol no licor de cozimento.

Desse modo, obtiveram-se os menores teores de lignina solúvel com a temperatura de cozimento mais baixa (-1,0) utilizando menores tempos e concentrações de etanol no licor de cozimento (-1,0). Para polpas produzidas com a maior temperatura de cozimento (+1,0) os mais baixos teores de lignina solúvel foram conseguidos com a combinação de menor concentração de etanol (-1,0) e maior tempo de cozimento (+1,0).

A variação do teor de lignina solúvel nas polpas em função da alteração das condições de polpação foi muito pequena em termos percentuais, entretanto verificou-se claramente que o efeito da redução da concentração de etanol no licor de cozimento foi positivo ao processo de deslignificação. Esta observação provavelmente está relacionada ao fato de que em baixas concentrações de etanol maior quantidade de lignina pode ser liberada das hemiceluloses, estando mais disponíveis para reações com o licor de cozimento.

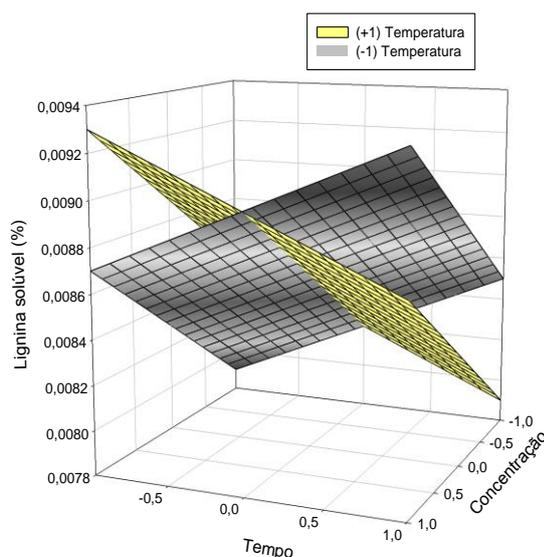


Figura 24 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento da palha de cana no teor de lignina solúvel da polpa não refinada.

A Figura 25 representa a variação do teor de lignina total das polpas. O comportamento dos planos foi muito semelhante ao observado para o teor de lignina insolúvel, que correspondeu à componente da lignina mais representativa para o teor de lignina total. Desta forma, assim como foi verificado para a representação da lignina insolúvel, os menores teores de lignina total tenderam a ocorrer para a menor temperatura de cozimento (-1,0). Para esta mesma condição, a aplicação do maior tempo de cozimento (+1,0) e de concentração de etanol no licor de cozimento em torno de -0,5 propiciaram os menores teores para este parâmetro. Considerando condições em que se utilizou a maior temperatura de cozimento (+1,0), os menores teores de lignina total foram conseguidos quando se utilizou condição máxima de tempo (+1,0) e mínima de concentração de etanol no licor de cozimento (-1,0).

Como o maior componente da lignina total é a lignina insolúvel, as discussões feitas para o comportamento deste parâmetro frente à influência das variáveis independentes são aplicadas também para a lignina total. Menor temperatura e maior

tempo favoreceram a deslignificação. A utilização de menor temperatura permitiu menor condensação de lignina durante o cozimento. O aumento no tempo de cozimento garantiu um maior tempo de reação com deslignificação mais eficiente. O efeito favorável da redução da concentração foi verificado pela maior acessibilidade do licor à lignina presente no material.

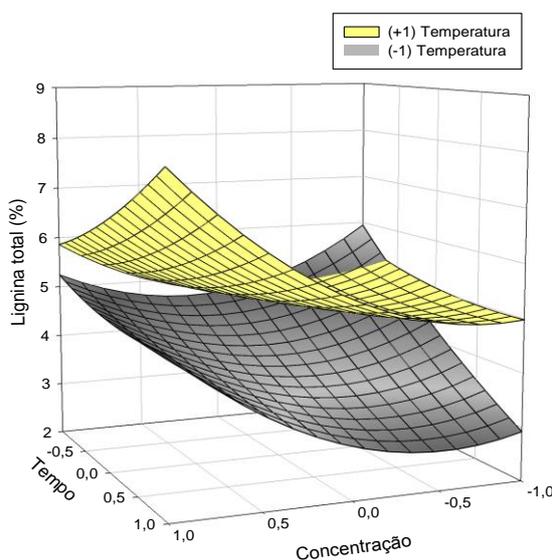


Figura 25 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento da palha de cana no teor de lignina total da polpa não refinada.

A Figura 26 apresenta a variação do teor de glicanas nas polpas em função das alterações nas condições das variáveis independentes. A utilização de menor concentração de etanol no licor de cozimento (-1,0) propiciou os maiores teores de glicanas nas polpas, sendo que a combinação de maior temperatura de cozimento (+1,0) e menor tempo de cozimento (-1,0) favoreceu a obtenção dos maiores teores para este parâmetro. Para a utilização da maior concentração de etanol no licor de cozimento (+1,0) o efeito do tempo foi semelhante, entretanto a faixa de temperatura de cozimento que permitiu o alcance dos mais altos teores de glicanas se encontrava entre +0,5 e 0,0. A utilização de maior concentração de etanol no licor de cozimento (+1,0), no entanto, reduziu consideravelmente o teor de glicanas na polpa quando comparada com condições em que a menor concentração de etanol (-1,0) no licor foi empregada.

Maiores teores de glicanas foram verificados para as maiores temperaturas de cozimento, resultado contraditório quando se relaciona maior temperatura com maior degradação de carboidratos. Entretanto, como confirmado por Wolf (2011), percentualmente a degradação de hemiceluloses foi muito mais intensa em relação à de celulose durante o cozimento. Isso permitiu que mesmo que a degradação de celulose

acontecesse, como essa taxa de degradação foi muito menor do que a da degradação de hemiceluloses, o percentual de glicanas na polpa aumentou.

Fenômeno semelhante aconteceu para o efeito da concentração, uma vez que o teor de glicanas na polpa aumentou como a redução da concentração. É sabido que menor concentração de etanol preserva melhor a integridade dos carboidratos (DEMUNER *et al.*, 1986). Associado a isso e nessa condição, a extração de hemicelulose pelo licor foi favorecida, o que reduziu o percentual desse constituinte na polpa, ao passo que elevou o de glicanas. O efeito do tempo foi pouco notado.

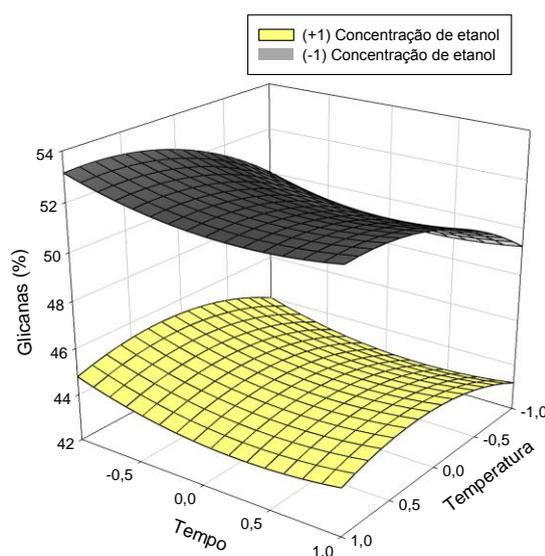


Figura 26 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento da palha de cana no teor de glicanas da polpa não refinada.

A influência das variáveis independentes sobre o teor de xilanas das polpas está representada na Figura 27. O teor de xilana na polpa e a concentração de etanol no licor de cozimento apresentaram correlação positiva, sendo que os maiores teores de xilanas nas polpas tenderam a ocorrer na combinação de maior concentração de etanol (+1,0) com menor tempo de cozimento (-1,0) e temperatura de cozimento entre -0,5 e 0,0. Considerando a menor concentração de etanol no licor de cozimento (-1,0), os maiores teores de xilanas nas polpas também foram encontrados utilizando a combinação menor tempo de cozimento (-1,0) e temperatura de cozimento entre -0,5 e 0,0.

As xilanas são as principais hemiceluloses da palha de cana. Embora menores tempos tenham proporcionado maior teor de xilanas nas polpas, a influência desta variável foi pouco significativa. Maior teor de xilanas na polpa foi obtido com a utilização de menor temperatura de cozimento, o que torna o cozimento menos severo com maior proteção de carboidratos. A baixa temperatura de cozimento pode ainda ser

combinada com a utilização de elevada concentração de etanol permitiu redução da hidrólise de alcalina das hemiceluloses.

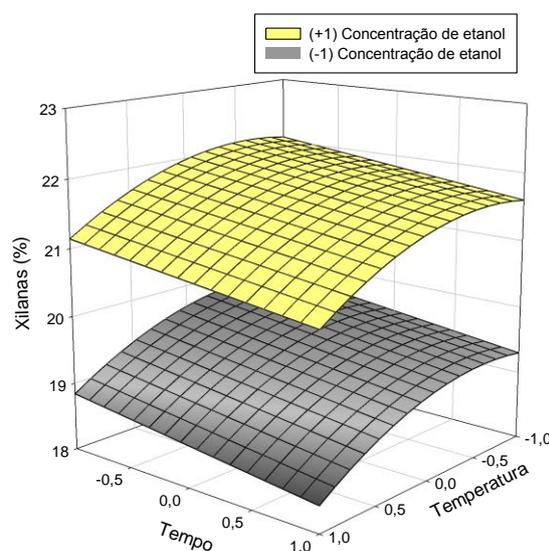


Figura 27 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento da palha de cana no teor de xilanas da polpa não refinada.

A Figura 28 apresenta a variação do teor de arabinanas nas polpas em função das variáveis independentes. A máxima concentração de etanol no licor de cozimento (+1,0) permitiu o alcance dos maiores teores de arabinanas nas polpas, sendo que a combinação de menores tempos e temperaturas de cozimento (-1,0) produziu as polpas com maiores teores deste carboidrato. A combinação de menores tempos e temperaturas de cozimento (-1,0) permitiu a obtenção de polpas com maiores teores de arabinanas também para as polpas produzidas com a menor concentração de etanol no licor de cozimento (-1,0).

A utilização de condições mais brandas de cozimento (baixo tempo e temperatura) removeu menos arabinanas da polpa. Os resultados encontrados por Wolf (2011) corroboram com os obtidos neste estudo para o teor de arabinanas. O efeito positivo da elevada concentração de etanol pode ser explicado com os mesmos argumentos citados para o efeito dessa variável para o teor de xilanas, uma vez que a alta concentração reduziu o efeito hidrolítico da água sobre as hemiceluloses.

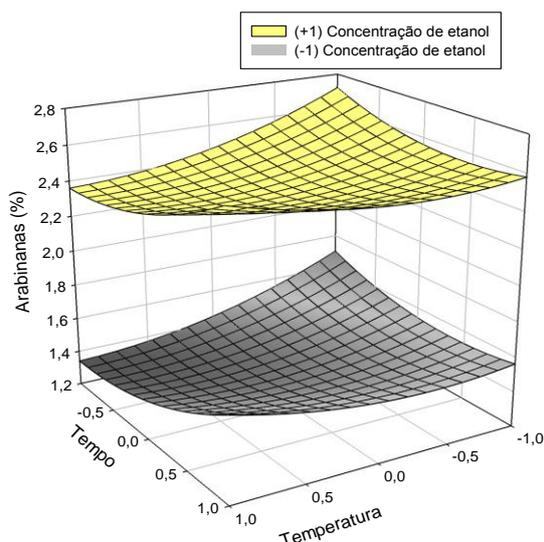


Figura 28 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento da palha de cana no teor de arabinanas da polpa não refinada.

A Figura 29 apresenta a variação do grau Schopper Riegler das polpas em função da alteração das variáveis independentes. Para a maioria das polpas, a utilização da máxima temperatura de cozimento (+1,0) permitiu a obtenção de mais elevados graus Schopper Riegler. Nessa condição, a utilização de menor concentração de etanol no licor de cozimento (-1,0) e maior tempo de cozimento (+1,0) permitiu o alcance dos maiores valores para este índice. A menor temperatura de cozimento (-1,0) exigiu menor tempo e concentração de etanol (-1,0) para tornar possível a obtenção dos mais elevados graus Schopper Riegler; embora, para este nível de temperatura (-1,0), os graus Schopper Riegler alcançados tenham sido quase sempre inferiores aos encontrados quando se aplicou a temperatura de cozimento máxima (+1,0).

Elevada temperatura e tempo propiciaram maior grau Schopper Riegler para as polpas produzidas pela palha. Como os teores de xilanas presentes nessas polpas foram relativamente baixos, acredita-se que a drenabilidade destas seja função, principalmente, do conteúdo de celulose presente nas mesmas, e como as celuloses foram mais resistentes às condições severas de cozimento, o emprego de elevado tempo e temperatura favoreceu o grau Schopper Riegler.

Além disso, como foi verificada grande perda de xilanas para o licor de cozimento em todas as condições, provavelmente a presença desses constituintes na polpa em pouco contribuiu para o grau Schopper Riegler.

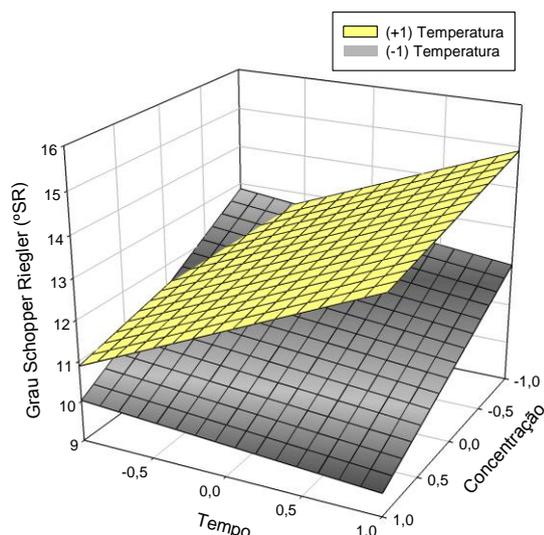


Figura 29 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento da palha de cana no grau Schopper Riegler da polpa não refinada.

A variação da alvura das polpas produzidas pela combinação das variáveis independentes é mostrada na Figura 30. As alvuras mais altas das polpas foram obtidas com baixa concentração de etanol (-1,0). Na concentração mais baixa de etanol, a combinação de menor temperatura (-1,0) e maior tempo de cozimento (+1,0) resultou em alvuras mais altas. Já na concentração mais alta (+1,0), as maiores alvuras foram conseguidas na temperatura máxima (+1,0) e no menor tempo de cozimento (-1,0). Em ambas as condições de concentração de etanol, entretanto, o efeito das variáveis tempo e temperatura foram pouco expressivos para o desenvolvimento da alvura.

A variável independente que mais favoreceu a elevação da alvura foi a concentração, sendo que baixa concentração permitiu a obtenção das mais elevadas alvura, o que provavelmente é função da maior deslignificação conseguida com essa concentração de etanol. Tempo e temperatura pouco influenciaram na alvura das polpas.

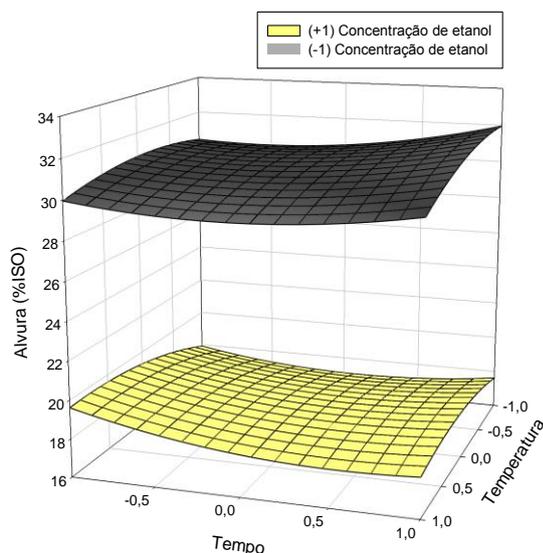


Figura 30 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento da palha de cana na alvura da polpa não refinada.

A variação do índice de tração causada pelas alterações nas condições das variáveis independentes é mostrada na Figura 31. Notou-se que para a maioria das polpas a concentração de etanol mais baixa (-1,0) favoreceu o desenvolvimento dessa propriedade, sendo que, nesse caso, os mais elevados índices de tração tenderam a ocorrer para os cozimentos realizados com elevado tempo de cozimento (entre 0,0 e +1,0) e mínima temperatura (-1,0). Para a concentração de etanol no licor de cozimento mínima (-1,0) os menores valores de índice de tração foram encontrados para as polpas produzidas em temperatura próxima a intermediária (entre 0,0 e +0,5) e mínimo tempo de cozimento (-1,0). Considerando as polpas produzidas utilizando a maior concentração de etanol (+1,0), os maiores índices de tração foram obtidos utilizando maior temperatura de cozimento (+1,0) e tempo de cozimento elevado (entre 0,0 e +1,0). Para a concentração de etanol máxima (+1,0), os menores índices para este parâmetro foram conseguidos combinando temperatura de cozimento próxima a intermediária (entre -0,5 e 0,0) e tempo de cozimento mínimo (-1,0).

A elevada concentração de etanol parece ser a influência mais danosa para o índice de tração, como reportado por Demuner *et al.* (1986). Os autores afirmam que em elevadas concentrações de etanol no licor de cozimento ocorre maior degradação de carboidratos e/ou intensificação das reações alcalinas de hidrólises de suas ligações. Adicionalmente, a despolimerização terminal foi favorecida pelo aumento da concentração de etanol no licor, conforme observado por Green e Sanyer (1982). A utilização combinada de baixa temperatura e concentração de etanol potencializaram a elevação do índice de tração por agredir menos as fibras durante o cozimento.

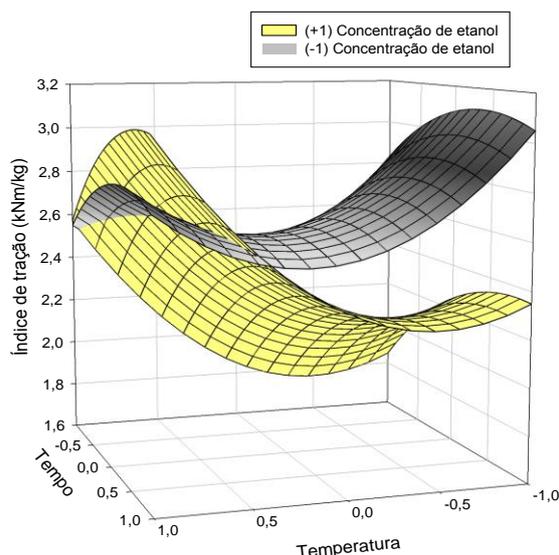


Figura 31 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento da palha de cana no índice de tração da polpa não refinada.

A variação do índice de estouro das polpas (Figura 32) mostrou que na condição de temperatura de cozimento 0,0 foram verificados os maiores valores para o índice de estouro, independente da concentração de etanol no licor de cozimento. Esta propriedade foi favorecida pelos tempos de cozimento extremos (-1,0 e +1,0). Nessas condições, as polpas apresentaram os mais elevados índices de estouro, independente da concentração de etanol no licor de cozimento empregada.

Para temperaturas de cozimento superiores a 0,0 a condição em que utilizou máxima concentração de etanol no licor (+1,0) forneceu os maiores índices de estouro. Abaixo da temperatura de cozimento intermediária (0,0) os maiores índices de estouro foram encontrados para as polpas produzidas com mínima concentração de etanol no licor de cozimento (-1,0).

A influência das variáveis independentes para o índice de estouro apresentou configuração confusa, sendo a temperatura intermediária a que melhor ponderou os índices de tal propriedade. Em temperaturas elevadas, onde a retenção de glicanas foi prejudicada, a utilização de concentração de etanol mais elevada garantiu maior retenção de xilanas na polpa e com isso manutenção de elevados índices de estouro. Em contrapartida, quando os teores de glicanas na polpa foram elevados devido à utilização de temperatura mais baixa, a combinação baixas temperaturas e concentrações foram suficientes para manter os índices de estouro.

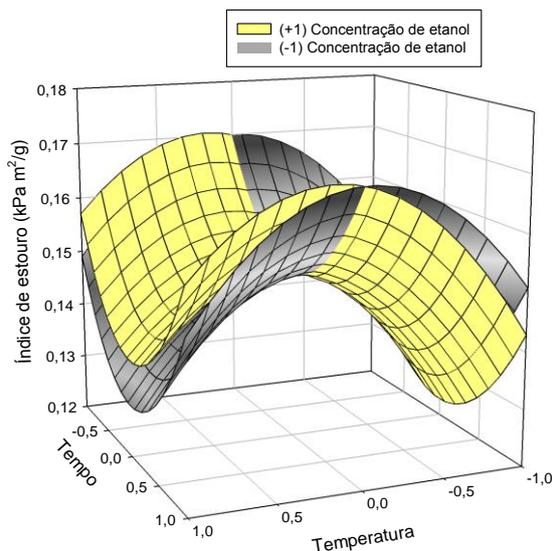


Figura 32 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento da palha de cana no índice de estouro da polpa não refinada.

Os maiores valores de índice de rasgo (Figura 33) foram alcançados nas máximas concentrações de etanol no licor de cozimento (+1,0). A combinação mínima temperatura de cozimento (-1,0) e tempo de cozimento baixo (entre -0,5 e 0,0) propiciou os mais elevados valores para o índice de rasgo, independente da concentração de etanol no licor de cozimento.

A utilização de menor temperatura de cozimento permitiu a obtenção de maiores índices de rasgo devido à menor drasticidade dos cozimentos. A utilização de elevado tempo de cozimento comprometeu o desenvolvimento dessa propriedade; resultado coerente, uma vez que em maiores tempos aumentam a severidade do processo.

Embora a utilização de elevada concentração de etanol tenha comprometido a integridade física das fibras, como reportado por Demuner *et al.* (1986), neste estudo, a utilização de altas concentrações favoreceu a elevação do índice de rasgo, fato que pode estar relacionado ao aumento da retenção de xilanas na polpa nessa condição. Entretanto, a resistência dessas fibras foi muito baixa, o que pode ser averiguado na Figura 33. Não se verificou diferença expressiva entre os resultados apresentados para o índice de rasgo para as diferentes condições.

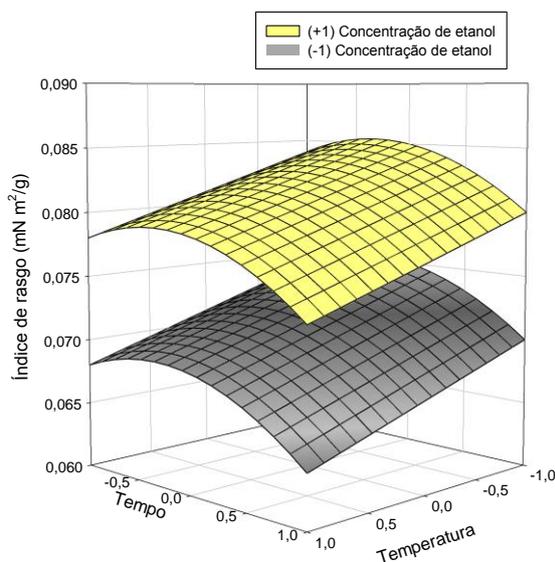


Figura 33 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento da palha de cana no índice de rasgo da polpa não refinada.

O teor de retenção de glicanas na polpa correspondeu ao teor de glicanas presentes na polpa em relação ao teor presente na matéria-prima original. Assim, para o ajuste da equação, que permitiu a confecção do gráfico representado na Figura 34, foram considerados o teor de glicanas presente na polpa, o rendimento bruto dos cozimentos e o teor de glicanas presente na matéria-prima original, representando 36,1% (teor base matéria-prima com extrativos).

Analisando a Figura 19, observou-se que a variável independente mais influente para o modelo de retenção de glicanas foi a concentração de etanol no licor de cozimento. O modelo que descreveu esse comportamento encontra-se representado abaixo:

$$Y_{RETGLIC} = 58,87 - 2,96 \times XC^2 - 0,81 \times XT - 0,45 \times Xt$$

Entretanto, observando o modelo pode-se perceber que o termo relacionado à concentração de etanol no licor de cozimento (variável independente mais influente para o modelo) foi um termo quadrático, e, dessa forma, representações gráficas em que se apliquem os valores discretos dessa variável de -1,0 e +1,0 não forneceriam diferenças entre os planos formados.

Assim, recorrendo à Tabela 19, foi verificado que a segunda variável independente mais influente para o modelo foi a temperatura de cozimento e, a fim de se verificar as variações do teor de retenção de glicanas, optou-se por utilizar tal variável para os planos da Figura 34.

Notou-se que a utilização de menor temperatura de cozimento (-1,0) favoreceu a retenção de glicanas na polpa, sendo que, nessas condições, maiores retenções foram obtidas utilizando mínimo tempo de cozimento (-1,0) e concentração de etanol no licor de cozimento intermediária (0,0). O mesmo comportamento foi verificado para as polpas produzidas pela temperatura mais elevada (+1,0).

O teor de retenção de glicanas na polpa foi uma variável dependente combinada, sendo seus componentes o rendimento bruto e o teor de glicanas na polpa. O comportamento desse parâmetro foi resultante do efeito combinado de cada uma das variáveis independentes. Assim como o verificado para o rendimento, a retenção de glicanas apresentou correlação negativa com a severidade dos cozimentos, uma vez que menor temperatura favoreceu o desenvolvimento do parâmetro.

Já o efeito da concentração para o teor de glicanas na polpa foi resultante do efeito combinado entre rendimento bruto e teor de glicanas, de modo que a concentração mais adequada para a retenção de glicanas na polpa foi a condição intermediária (nem baixa a ponto de prejudicar o rendimento nem elevada a ponto de prejudicar o teor de glicanas). O efeito do tempo foi pouco influente.

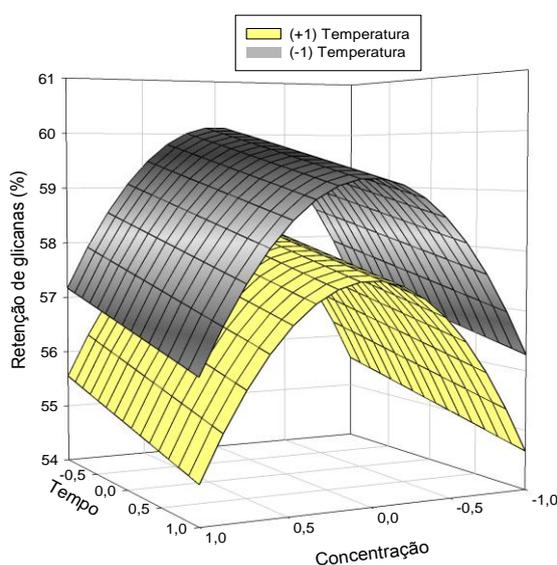


Figura 34 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento da palha de cana na retenção de glicanas na polpa não refinada.

O teor de retenção de xilanas na polpa correspondeu ao teor de xilanas presente na polpa em relação ao teor presente na matéria-prima original. Para o ajuste da equação, que permitiu a confecção do gráfico representado na Figura 35, foram considerados o teor de xilanas presente na polpa, o rendimento bruto dos cozimentos e o

teor de xilanas presente na matéria-prima original, representando 22,7% (teor base matéria-prima com extrativos).

As polpas produzidas com concentração de etanol no licor de cozimento máxima (+1,0) apresentaram maiores teores de xilanas em sua constituição, sendo que este comportamento foi potencializado pela combinação de baixo tempo de cozimento (-1,0) e temperatura de cozimento entre -1,0 e 0,0. Essas mesmas condições de tempo e temperatura de cozimento favoreceram a retenção de xilanas nas polpas produzidas com mais baixa concentração de etanol no licor de cozimento (-1,0).

O teor de retenção de xilana foi formado pela atuação combinada do rendimento bruto e teor de xilanas na polpa. Por sua vez, o comportamento da retenção de xilanas foi resultante da influência sobreposta de cada uma das variáveis independentes de rendimento e teor de xilanas. Condição mais amena de cozimento tendeu a preservar xilanas na polpa (menor tempo e temperatura), apesar do efeito do tempo ter sido pouco expressivo. A concentração de etanol que mais favoreceu a retenção de xilanas na polpa foi a mais elevada, resultado que corrobora como os reportados para o teor de xilanas na polpa e o rendimento bruto. Conforme reportam Demuner *et al.* (1986), elevadas concentrações de etanol podem, entretanto, comprometer as propriedades físicas da polpa.

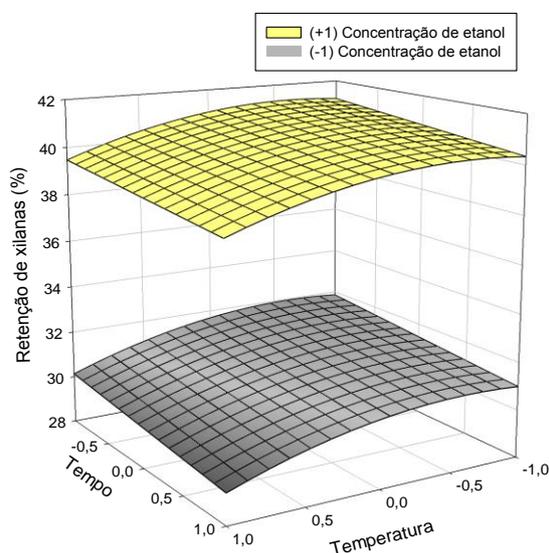


Figura 35 – Efeito do tempo, da temperatura e da concentração de etanol no cozimento da palha de cana na retenção de xilanas na polpa não refinada.

Com base em todos os resultados obtidos por meio dos modelos gerados, a condição mais adequada para a produção de polpa de celulose de qualidade a partir da palha de cana foi a que apresentou temperatura, tempo e concentração de etanol de +1,0,

+1,0, -1,0, respectivamente, que em valores reais foi de 195°C, 150 minutos e 25% de etanol.

Utilizando os modelos apresentados na Tabela 14, na condição ótima, foram obtidos valores de rendimento de 36,1%; número kappa de 12,3; teor de extrativos de 9,2%; teor de lignina total de 5,0%; teor de glicanas de 52,4%; teor de xilanas de 15,7%; teor de arabinanas de 1,7%; grau Schopper Riegler de 14,9°SR; alvura de 30,3% ISO; índice de tração de 2,8 kNm/kg; índice de estouro de 0,149 kPa m²/g; índice de rasgo de 0,064 mN m²/g; retenção de glicanas na polpa de 54,7%; e retenção de xilanas na polpa de 29,3%.

4 SUMÁRIO DOS RESULTADOS

- Ao número kappa $12 \pm 0,3$, o bagaço mostrou-se mais adequado à produção de polpa celulósica que a palha;
- As condições ótimas de polpação determinadas para o bagaço e a palha de cana foram, respectivamente, $195^{\circ}\text{C} - 90 \text{ min.} - 25\% \text{ etanol}$ e $195^{\circ}\text{C} - 150 \text{ min.} - 25\% \text{ etanol}$. Nessas condições, o número kappa das polpas foi de 12,2 para bagaço e 12,3 para palha;
- A concentração de etanol foi a variável independente que mais influenciou a polpação do bagaço e da palha, se correlacionado positivamente com o rendimento bruto, número kappa, teor de xilanas, teor de arabinanas e teor de lignina total; e negativamente com teor de extrativos, teor de glicanas, alvura e índices de tração, estouro e rasgo;
- Nas condições ótimas de polpação etanol/soda, ao número kappa de $12 \pm 0,3$, rendimentos de 45% e 38% foram obtidos para bagaço e palha, respectivamente;
- As retenções de glicanas na polpação etanol/soda otimizada (nº kappa $12 \pm 0,3$) do bagaço e da palha foram de 69,0% e 54,7%, respectivamente. Nessas mesmas condições, as retenções de xilanas foram de 41,7% para bagaço e 29,3% para palha;
- As polpas de bagaço e palha produzidas em condições ótimas apresentaram teor de extrativos em etanol similares ($\sim 9,2\%$);
- A polpa de bagaço e palha, produzidas em condições ótimas ao número kappa $12 \pm 0,3$ apresentaram, respectivamente, 55,0 e 52,4% de glicanas e 19,8 e 15,7% de xilanas;
- As polpas de bagaço e palha produzidas em condições ótimas apresentaram alvuras de 36,7 e 30,3% ISO, respectivamente; e

- Na condição ótima de polpação etanol/soda, ao número kappa $12 \pm 0,3$, índices de tração, de rasgo e de estouro de $8,0 \text{ kNm/kg}$ - $0,003 \text{ kPa m}^2/\text{g}$ - $0,078 \text{ mN m}^2/\text{g}$ e $2,8 \text{ kNm/kg}$ - $0,149 \text{ kPa m}^2/\text{g}$ - $0,064 \text{ mN m}^2/\text{g}$ foram obtidos para polpas não refinadas de bagaço e palha, respectivamente.

5 CONCLUSÃO

- O bagaço de cana foi mais adequado à produção de polpa celulósica pelo processo de polpação etanol/soda que a palha de cana. A palha de cana apresentou potencial de utilização para extração de hemiceluloses pelo licor de cozimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALFARO, A. **Tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* (L. F.) var. *palmensis* (Christ)) como materia prima para la obtención de pastas celulósicas mediante tecnologías limpias**. 2004. 262f. Tesis (Doctoral en Ingeniería Química) - Universidad de Huelva – Escuela Politécnica Superior, Huelva, España, 2004.
- ANDRADE, A. M.; DUARTE, A. P. C.; BELGACEM, M. N.; MUNARO, E. R. Produção de papéis artesanais das misturas de aparas com fibras virgens de bambu (*Dendrocalamus giganteus*) e de bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). **Floresta e Ambiente**, v. 8, n. 1, p. 143-152, jan./dez. 2001.
- AZIZ, S.; SARKANEN, K. Organosolv pulping – a review. **Tappi Journal**, v. 72, n. 3, p. 169-175, 1989.
- BARBOSA, M. H. P.; SILVEIRA, L. C. I. da. Melhoramento genético e recomendação de cultivares. In: SANTOS, F.; BORÉM, A.; CALDAS, C. **Cana-de-açúcar – Bioenergia, açúcar e etanol – Tecnologias e Perspectivas**. Viçosa: UFV, 2012. Cap. 11, p. 315.
- BOECHAT, J. V. B. **Produção de papel tissue a partir de bagaço de cana**. 2010. 61f. Dissertação (Especialização Latu Sensu em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2010.
- CARASCHI, J. C.; CAMPANA FILHO, S. P.; CURVELO, A. A. S. Preparação e caracterização de polpas para dissolução obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, jul./set. 1996. Disponível em: <<http://www.revistapolimeros.org.br/PDF/v6n3a01.pdf>>. Acesso em: 24 jan. 2012.
- DEMUNER, B. J. ; GOMIDE, J. L.; CLAUDIO-DA-SILVA JUNIOR, E. Polpação etanol/soda da madeira de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 19, 1986, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 1986.
- GARCÍA, M. M. **Vegetales alternativos a los agroalimentarios de usos múltiples para la obtención de pastas celulósicas mediante tecnologías limpias**. 2007. 353f. Tesis (Doctoral em Ingeniería Química) – Tesis (Doctoral em Ingeniería Química) - Universidad de Huelva – Escuela Politécnica Superior, Huelva, España, 2007.

- GOLDSCHIMID, O. Ultravioleta Spectra. In: SARKANEM, K. V.; LUDWING, C. H. **Lignins**: occurrence, formation, structure and reactions. New York: Wiley-Interscience, p. 241-266, 1971.
- GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina na madeira: método Klason modificado. **O Papel** – revista Mensal de Tecnologia em Celulose e Papel, ano XLVII, n. 8, p. 36-38, 1986.
- GREEN, J.; SANYER, N. Alkaline pulping in aqueous alcohols and amines. **Tappi Journal**, v. 65, n. 5, p. 133-137, 1982.
- GÜMÜSKAYA, E.; USTA, M.; KIRCI, H. The effects of various pulping conditions of crystalline structure of cellulose in cotton linters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, p. 559-564, 2003.
- KLEINERT, T. N. Organosolv pulping with aqueous alcohol. **Tappi Journal**, v. 57, n. 8, p. 99-102, 1974.
- LÓPEZ, F.; ALFARO, A.; JIMÉNEZ, L. Pasteado con disolventes orgânicos: Alcoholes. In: JIMÉNEZ, L. **Pastas celulósicas de materias primas alternativas a las convencionales**. Sevilla: Editorial Gráficas Sol, 2005. Cap. 10, p. 215-241.
- LÓPEZ, F.; GARCÍA, J. C.; PÉREZ, A.; GARCÍA, M. M.; FERIA, M. J.; TAPIAS, R. *Leucaena diversifolia* a new raw material for paper production by soda-ethanol pulping process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, p. 1-9, 2010.
- LÓPEZ, F.; PÉREZ, A.; GARCÍA, J. C.; FERIA, M. J.; GARCÍA, M. M.; FERNÁNDEZ, M. Cellulosic pulp from *Leucaena diversifolia* by soda-ethanol pulping process. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, p. 22-19, 2011.
- MARTINEZ, C. M. F., FROLLINI, E.; CAMPANA FILHO, S. P. Propriedades absorventes dos produtos da carbóxi-metilação de polpa etanol/água de medula de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 48-57, jan./mar. 1997.
- McDONOUGH, T. J. The chemistry of organosolv delignification. **Tappi Journal**, v. 76, n. 8, p. 186-193, 1993.
- NI, Y.; VAN HEININGER, A. R. P. Lignin removal from Alcell® pulp by washing with ethanol and water. **Tappi Journal**, v. 79, n. 3, p. 239-243, 1996.
- OLIET, M.; GARCÍA, J.; RODRÍGUEZ, F.; GILARRANZ, M. A. Solvent effects in autocatalyzed alcohol-water pulping - Comparative study between ethanol and methanol as delignifying agents. **Chemical Engineering Journal**, v. 87, p. 157-162, 2002.
- SACRAMENTO-RIVERO, J. C.; ROMERO, G.; CORTÉS-RODRÍGUEZ, E.; PECH, E.; ROSETE-BLANCO, S. Diagnóstico del desarrollo de biorrefinerías em México. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, v. 9, n. 3, p. 261-283, 2010.
- SAAD, M. B. W.; GONÇALVES, A. R. Utilização da palha de cana-de-açúcar pré-tratada biologicamente para produção de polpa celulósica. In: VI CONGRESSO

BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., 2005, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2005.

SARKANEN, K. V. Chemistry of solvent pulping. **Tappi Journal**, v. 73, n. 10, p. 215-219, 1990.

STOCKBURGER, P. An overview of near-commercial and commercial solvent-based pulping processes. **Tappi Journal**, v. 76, n. 6, p. 71-74, 1993.

TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods**, Atlanta: TAPPI 2002.

WALLIS, A. F. A.; WEARNE, R. H.; WRIGHT, P. J. Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps. **Tappi Journal**, v. 49, n. 4, p. 258-262, 1996.

WOLF, L. D. **Pré-tratamento organossolve do bagaço da cana-de-açúcar para a produção de etanol e obtenção de xilooligômeros**. 2011. 147f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química na área de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2011.

YOON, S.; LABOSKY JUNIOR, P.; BLANKENHORN, P. R. Ethanol-kraft pulping and papermaking properties of aspen and spruce. **Tappi Journal**, v. 80, n. 1, p. 203-210, 1997.

ZHANG, M.; XU, Y.; LI, K. Removal of residual lignin of ethano-based organosolv pulp by an alkali extraction process. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 106, p. 630-636, 2007.

3 CONCLUSÃO GERAL

- Bagaço e palha podem ser utilizados na indústria de polpa de celulose, sendo que o bagaço foi mais adequado produção de polpa celulósica pelo processo de polpação etanol/soda que a palha de cana. A palha de cana apresentou potencial de utilização para extração de hemiceluloses pelo licor de cozimento.

APÊNDICES

Apêndice A – Resultados das análises estatísticas básicas do bagaço da cana-de-açúcar

Número de Fibras	Comprimento de fibra, mm	Diâmetro de fibra, μm	Diâmetro de lume, μm	Espessura de parede, μm
		Média		
1 a 25	1,69	22,45	13,20	4,63
1 a 50	1,61	23,12	13,62	4,75
1 a 75	1,61	22,68	13,14	4,77
1 a 100	1,59	23,01	13,34	4,84
		Desvio padrão		
1 a 25	0,35	7,33	6,84	1,47
1 a 50	0,37	6,74	6,14	1,38
1 a 75	0,38	6,51	6,02	1,55
1 a 100	0,37	6,48	6,00	1,54
		Coefficiente de variação, %		
1 a 25	20,72	32,63	51,86	31,72
1 a 50	22,75	29,16	45,05	29,04
1 a 75	23,50	28,68	45,82	32,50
1 a 100	23,38	28,18	45,02	31,79

Apêndice B – Resultados das análises estatísticas básicas da palha da cana-de-açúcar

Número de Fibras	Comprimento de fibra, mm	Diâmetro de fibra, μm	Diâmetro de lume, μm	Espessura de parede, μm
		Média		
1 a 25	1,65	21,40	10,98	5,21
1 a 50	1,60	20,85	10,60	5,13
1 a 75	1,61	20,70	10,61	5,05
1 a 100	1,61	20,20	10,02	5,09
		Desvio padrão		
1 a 25	0,47	6,96	6,87	1,33
1 a 50	0,40	5,99	5,73	1,41
1 a 75	0,37	6,57	6,09	1,41
1 a 100	0,35	6,16	5,73	1,37
		Coefficiente de variação, %		
1 a 25	28,21	32,53	62,59	25,62
1 a 50	25,05	28,75	54,05	27,44
1 a 75	23,13	31,74	57,41	27,86
1 a 100	21,64	30,48	57,20	26,88

Apêndice C – Dados experimentais para bagaço de cana

Amostras		Rendimento Bruto (%)	Número kappa	Extrativos em etanol (%)	Lignina insolúvel (%)	Lignina solúvel (%)	Lignina total (%)
AO	A	48,27	9,24	7,29	1,09	0,0114	1,10
	B	47,94	9,28	7,41	1,09	0,0115	1,10
	Média	48,11	9,26	7,35	1,09	0,0115	1,10
OB	A	49,42	9,16	7,34	1,01	0,0114	1,02
	B	48,92	9,20	7,35	1,22	0,0117	1,23
	Média	49,17	9,18	7,35	1,12	0,0116	1,13
1	A	45,31	11,39	6,85	2,66	0,0101	2,67
	B	45,59	11,34	6,79	2,29	0,0097	2,30
	Média	45,45	11,37	6,82	2,48	0,0099	2,49
2	A	42,99	10,35	8,20	1,40	0,0096	1,41
	B	42,83	10,34	8,19	0,90	0,0102	0,91
	Média	42,91	10,35	8,20	1,15	0,0099	1,16
3	A	46,77	11,31	8,40	2,05	0,0097	2,06
	B	46,83	11,30	8,59	1,55	0,0107	1,56
	Média	46,80	11,31	8,50	1,80	0,0102	1,81
4	A	45,05	12,33	9,33	1,20	0,0101	1,21
	B	45,02	12,35	9,34	1,34	0,0089	1,35
	Média	45,03	12,34	9,34	1,27	0,0095	1,28
5	A	50,89	15,20	8,27	2,51	0,0088	2,52
	B	50,71	15,20	8,18	2,37	0,0099	2,38
	Média	50,80	15,20	8,23	2,44	0,0094	2,45
6	A	47,63	13,04	9,10	2,11	0,0085	2,12
	B	48,12	13,01	9,05	1,76	0,0094	1,77
	Média	47,88	13,03	9,08	1,94	0,0090	1,95
7	A	50,84	14,68	8,77	2,22	0,0098	2,23
	B	50,65	14,63	8,75	1,86	0,0112	1,87
	Média	50,74	14,66	8,76	2,04	0,0105	2,05
8	A	49,32	13,42	8,31	1,64	0,0087	1,65
	B	49,10	13,49	8,48	1,64	0,0098	1,65
	Média	49,21	13,46	8,40	1,64	0,0093	1,65
9	A	46,74	7,66	7,35	0,96	0,0105	0,97
	B	46,18	7,61	7,44	0,94	0,0106	0,95
	Média	46,46	7,64	7,40	0,95	0,0106	0,96
10	A	50,50	10,90	8,03	1,47	0,0103	1,48
	B	50,70	10,95	7,96	1,29	0,0101	1,30
	Média	50,60	10,93	8,00	1,38	0,0102	1,39
11	A	46,96	8,33	7,56	1,20	0,0116	1,21
	B	47,24	8,32	7,63	1,56	0,0111	1,57
	Média	47,10	8,33	7,60	1,38	0,0114	1,39
12	A	48,97	9,21	8,05	1,10	0,0117	1,11
	B	48,73	9,15	8,02	1,29	0,0116	1,30
	Média	48,85	9,18	8,04	1,20	0,0117	1,21
13	A	48,40	13,43	7,27	1,66	0,0119	1,67
	B	47,91	13,41	7,26	2,56	0,0102	2,57
	Média	48,16	13,42	7,27	2,11	0,0111	2,12
14	A	45,92	12,42	8,25	1,42	0,0102	1,43
	B	46,37	12,48	8,14	1,24	0,0109	1,25
	Média	46,14	12,45	8,20	1,33	0,0106	1,34

Continua...

Apêndice C – Dados experimentais para bagaço de cana (Continuação...)

Amostras		Glicanas (%)	Xilanas (%)	Arabinanas (%)
AO	A	50,73	20,91	1,42
	B	50,47	20,61	1,48
	Média	50,60	20,75	1,45
OB	A	50,34	20,79	1,48
	B	50,45	20,91	1,50
	Média	50,40	20,85	1,49
1	A	51,41	21,17	1,27
	B	51,52	20,67	1,23
	Média	51,47	20,92	1,25
2	A	55,63	19,15	0,64
	B	56,19	19,65	0,74
	Média	55,91	19,40	0,69
3	A	51,14	21,82	1,17
	B	51,88	21,70	1,14
	Média	51,51	21,76	1,16
4	A	55,22	19,98	1,18
	B	54,70	19,46	1,24
	Média	54,96	19,72	1,21
5	A	47,99	23,53	2,33
	B	47,71	23,87	2,44
	Média	47,85	23,70	2,39
6	A	51,42	20,72	1,43
	B	51,20	21,40	1,44
	Média	51,31	21,06	1,44
7	A	48,68	23,06	2,11
	B	47,22	22,53	1,79
	Média	47,95	22,79	1,95
8	A	50,53	20,97	1,69
	B	50,93	20,63	1,33
	Média	50,73	20,80	1,51
9	A	52,84	21,00	1,13
	B	53,34	21,18	0,98
	Média	53,09	21,09	1,06
10	A	49,31	22,23	1,80
	B	48,99	22,68	1,79
	Média	49,15	22,50	1,80
11	A	51,47	21,18	1,54
	B	51,13	20,68	1,37
	Média	51,30	20,93	1,46
12	A	50,32	21,12	1,31
	B	50,88	21,48	1,43
	Média	50,60	21,30	1,37
13	A	48,76	20,81	1,62
	B	48,40	21,13	1,61
	Média	48,58	20,97	1,62
14	A	51,70	19,12	1,20
	B	52,24	18,91	1,06
	Média	51,97	19,02	1,13

Apêndice D – Dados experimentais para palha de cana

Amostras		Rendimento Bruto (%)	Número kappa	Extrativos em etanol (%)	Lignina insolúvel (%)	Lignina solúvel (%)	Lignina total (%)
AO	A	42,24	10,89	6,41	5,29	0,00823	5,30
	B	42,51	11,11	6,58	5,15	0,00837	5,16
	Média	42,38	11,00	6,50	5,22	0,00830	5,23
OB	A	43,16	10,92	6,48	5,03	0,00836	5,04
	B	43,08	10,91	6,72	5,00	0,00784	5,01
	Média	43,12	10,92	6,60	5,02	0,00810	5,03
1	A	42,89	17,27	7,94	7,59	0,00925	7,60
	B	42,76	17,41	7,94	8,23	0,00785	8,24
	Média	42,83	17,34	7,95	7,91	0,00855	7,92
2	A	36,19	12,30	9,28	5,29	0,00791	5,30
	B	36,09	12,38	9,17	4,73	0,00803	4,74
	Média	36,14	12,34	9,23	5,01	0,00797	5,02
3	A	43,34	17,19	8,19	6,00	0,00912	6,01
	B	43,46	17,33	8,31	5,84	0,00968	5,85
	Média	43,40	17,26	8,25	5,92	0,00940	5,93
4	A	35,72	13,32	9,19	5,40	0,00803	5,41
	B	35,90	13,76	9,21	5,52	0,00885	5,53
	Média	35,81	13,54	9,20	5,46	0,00844	5,47
5	A	45,54	19,76	7,96	4,72	0,00948	4,73
	B	45,66	19,75	7,54	4,04	0,00886	4,05
	Média	45,60	19,76	7,75	4,88	0,00917	4,89
6	A	39,41	13,58	9,18	2,77	0,00835	2,78
	B	39,41	13,43	8,96	2,89	0,00859	2,90
	Média	39,41	13,51	9,07	2,83	0,00847	2,84
7	A	45,03	19,34	7,68	5,42	0,00906	5,43
	B	45,41	19,00	7,50	4,90	0,00846	4,91
	Média	45,22	19,17	7,59	5,16	0,00876	5,17
8	A	40,04	15,14	8,83	6,03	0,00816	6,04
	B	39,96	14,98	8,35	5,89	0,00792	5,90
	Média	40,00	15,06	8,59	5,96	0,00804	5,97
9	A	42,41	10,33	8,58	4,75	0,00837	4,76
	B	42,19	10,32	8,58	5,21	0,00869	5,22
	Média	42,30	10,33	8,58	4,98	0,00853	4,99
10	A	44,10	12,18	8,22	4,01	0,00859	4,02
	B	44,66	11,78	7,84	3,53	0,00881	3,54
	Média	44,38	11,98	8,03	3,72	0,00870	3,73
11	A	41,99	11,08	5,09	5,13	0,00831	5,14
	B	42,37	10,91	5,08	5,37	0,00835	5,38
	Média	42,18	11,00	5,09	5,25	0,00833	5,26
12	A	41,84	11,38	5,37	5,92	0,00789	5,93
	B	41,70	11,29	5,22	5,40	0,00845	5,41
	Média	41,77	11,29	5,30	5,66	0,00817	5,67
13	A	44,41	18,05	7,35	6,50	0,00824	6,51
	B	44,59	18,09	7,20	6,94	0,00866	6,95
	Média	44,50	18,07	7,28	6,72	0,00845	6,73
14	A	38,17	13,56	8,47	5,58	0,00802	5,59
	B	38,23	13,23	8,13	5,70	0,00744	5,71
	Média	38,20	13,40	8,30	5,64	0,00773	5,65

Continua...

Apêndice D – Dados experimentais para palha de cana (Continuação...)

Amostras		Glicanas (%)	Xilanas (%)	Arabinanas (%)
AO	A	48,43	20,37	1,99
	B	48,17	20,63	1,94
	Média	48,30	20,50	1,97
OB	A	48,11	20,88	1,86
	B	48,09	20,52	1,93
	Média	48,10	20,70	1,90
1	A	43,72	20,77	2,61
	B	44,28	20,27	2,78
	Média	44,00	20,52	2,70
2	A	52,66	16,06	1,73
	B	51,92	15,64	1,73
	Média	52,29	15,85	1,73
3	A	44,47	21,17	2,28
	B	45,19	21,33	2,41
	Média	44,83	21,25	2,35
4	A	53,84	16,23	1,24
	B	52,76	15,83	1,43
	Média	53,30	16,03	1,34
5	A	43,17	21,47	2,58
	B	43,79	21,99	2,68
	Média	43,48	21,73	2,63
6	A	49,59	16,75	1,57
	B	48,83	16,17	1,47
	Média	49,21	16,46	1,52
7	A	43,34	21,64	2,72
	B	43,90	22,10	2,68
	Média	43,62	21,87	2,70
8	A	49,89	17,25	1,75
	B	50,11	17,16	1,64
	Média	50,00	17,20	1,70
9	A	48,18	19,76	1,88
	B	48,00	19,72	1,92
	Média	48,09	19,74	1,90
10	A	46,38	20,41	2,04
	B	46,46	21,04	2,08
	Média	46,41	20,73	2,06
11	A	47,45	20,14	2,23
	B	49,09	20,46	1,77
	Média	48,27	20,30	2,00
12	A	49,28	21,06	1,98
	B	49,72	20,53	1,97
	Média	49,50	20,80	1,98
13	A	44,40	22,06	2,41
	B	44,20	21,62	2,42
	Média	44,30	21,84	2,42
14	A	51,41	16,72	1,39
	B	51,57	16,64	1,40
	Média	51,49	16,68	1,39