

**GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
SECRETARIA DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA
Departamento de Biotecnologia
Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial**

Dissertação de Mestrado

Lais Puls Ferretti

**Polpação etanol/água da palha da cana em sistema
pressurizado e oxidação da lignina obtida**

Lorena - SP - Brasil

2006

**GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
SECRETARIA DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA
Departamento de Biotecnologia
Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial**

Lais Puls Ferretti

**Polpação etanol/água da palha da cana em sistema
pressurizado e oxidação da lignina obtida**

Dissertação de Mestrado
apresentada como parte
das exigências para a
obtenção do título de
Mestre em Biotecnologia
Industrial

Orientador: Prof.º Dr. Adilson Roberto Gonçalves

**Lorena - SP - Brasil
2006**

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

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Universitária - Faenquil

Ferretti, Lais Puls

Polpação etanol/água da palha da cana em sistema pressurizado e oxidação da lignina obtida / Lais Puls Ferretti. - Lorena, 2006

80 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado em Biotecnologia Industrial)–Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Departamento de Biotecnologia, 2006

Orientador: Adilson Roberto Gonçalves

1. Biotecnologia 2. Lignina 3. Palha de cana de açúcar 4. Polpação etanol/água 5. Estudo cinético. I. Título. II. Gonçalves, Adilson Roberto, orient.

574.6 - CDU

**GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
SECRETARIA DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA
Departamento de Biotecnologia
Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial**

Lais Puls Ferretti

**Polpação etanol/água da palha da cana em sistema
pressurizado e Oxidação da lignina obtida**

Lorena, 21 de maio de 2006

Banca Examinadora

Prof.º Dr. Adilson Roberto Gonçalves (Presidente) – FAENQUIL

Prof.º Dr. George Jackson de Moraes Rocha – FAENQUIL

Profa. Dra. Priscila Benar - FAENQUIL

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
SECRETARIA DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA
Departamento de Biotecnologia
Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial

Este exemplar corresponde a
versão final da dissertação de
mestrado aprovada pela banca
examinadora

Dr. Adilson Roberto Gonçalves
Orientador e Presidente da Banca Examinadora

Lorena, 21 de maio de 2006

RESUMO

Polpação etanol/água da palha da cana em sistema pressurizado e oxidação da lignina obtida. Lais Puls Ferretti. Dissertação de Mestrado / Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial, Departamento de Biotecnologia, Faculdade de Engenharia Química de Lorena - Debiq / FAENQUIL. Orientador: Prof. Dr. Adilson Roberto Gonçalves (Departamento de Biotecnologia, FAENQUIL, CP116, 12600-970, Lorena/Brasil). Banca Examinadora: Dra. Priscila Benar (Dequi / FAENQUIL) e Dr. George Jackson de Moraes Rocha (Debiq / FAENQUIL). *Fevereiro de 2006.*

Polpas etanol/água de palha de cana foram obtidas utilizando-se 10 g de palha de cana-de-açúcar que foram colocadas em uma autoclave com 100 mL da mistura etanol/água 1:1 por um tempo que variou de 1 a 4 h., a temperatura foi de 185°C, sendo realizados 48 experimentos. Em relação ao rendimento foi possível observar que este variou entre 48-59% e que com o aumento do tempo de reação o rendimento das polpas manteve-se praticamente o mesmo, e com o aumento da pressão houve um ligeiro aumento até 3 h e depois uma pequena queda. Os valores de número kappa apresentaram uma tendência a diminuir com a pressão de 1,0 e 1,5 MPa e depois tornaram a aumentar com 2,0 MPa, acontecendo em todos os tempos estudados; já a variação do tempo não possuiu influência nos valores de número kappa. Quanto à viscosidade foi possível notar que ela é muito baixa e quase não variou com os tempos de reação, variando apenas com o aumento de pressão e sendo máxima com à pressão de 0,5 MPa, ou seja, a pressão mais baixa. Através do volume de reação, notou-se que somente a glucana foi preservada, no menor tempo de reação (1 h) e que ocorreu degradação com o aumento da pressão e a xilana e a lignina residual total foram degradadas em todos os tempos de reação. No caso do volume de ativação, observou-se que ocorreu primeiro a degradação da lignina residual, depois a xilana e por último a glucana. As ligninas obtidas dos licores de polpação foram oxidadas pelo sistema Co/Mn/Br em ácido acético com fluxo de oxigênio. As ligninas que possuíram maiores valores de número kappa, tiveram os valores de energia de ativação menores. Para as ligninas obtidas dos licores com menores valores de número kappa, o comportamento foi o inverso, tiveram os valores de energia de ativação maiores. E completando com os espectros de FTIR, após a análise de componentes principais, observou-se que a temperatura teve maior influência que o tempo nas reações de oxidações.

ABSTRACT

Ethanol/water pulping of sugarcane straw in pressurized system and oxidation of the obtained lignin. Dissertação de Mestrado. Post-Graduation Program in Industrial Biotechnology. Department of Biotechnology. College of Chemical Engineering of Lorena. Supervisor: Dr. Adilson Roberto Gonçalves (Department of Biotechnology, FAENQUIL, Lorena, SP, Brazil). Examining Board: Dra. Priscila Benar (Dequi / FAENQUIL), and Dr. George Jackson de Moraes Rocha (Debiq / FAENQUIL). *February, 2006.*

Ethanol/water pulping of sugarcane straw was performed using 10 g of straw in a pressurized autoclave with 100 mL of 1:1 ethanol/water mixture. Forty-eight experiments were carried out varying the time between 1 to 4 h, at 185°C. Yields ranged from 48 to 59%; by increasing reaction time the pulp yield remains the same, having a slight decrease by increasing the pressure. Kappa number values showed a slight decrease with 1.0 and 1.5 MPa increasing with 2.0 MPa, in all studied reaction times. Changing the reaction time caused no influence in kappa number. Viscosity is very low without correlation with reaction time, varying only with the pressure, reaching the maximum value at 0.5 MPa, the lowest pressure. Reaction volume calculation showed that only glucane was preserved after 1 h reaction time and a degradation occurred by increasing the pressure. Xylane and lignin were degraded in all reaction times. Through activation energy calculation it was demonstrated that residual lignin degrades first, followed by xylane and then by glucane. Lignins were oxidized by the Co/Mn/Br system in acetic acid using molecular oxygen. Lignins obtained from the pulp liquors with higher kappa number showed lower activation energy values concerning oxidation. The opposite was verified for lignins from pulp liquors with lower kappa number. FTIR spectra of oxidized lignins were recorded and analyzed by principal component analysis showing that temperature was the most important variable in the oxidation reactions.

Key-words: biotechnology; sugarcane straw; ethanol/water pulping; kinetic study.

*"Ninguém é tão grande
que não possa aprender e
nem tão pequeno que não
possa ensinar".*

Voltaire

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, pelo apoio financeiro para realização deste trabalho;

À Faculdade de Engenharia Química de Lorena, em especial ao Departamento de Biotecnologia pela oportunidade do curso de mestrado;

Aos meus pais Benedito e Jeanete, aos meus irmãos Ale e Sá, aos meus cunhados Leo e Grá, ao Silvio e a minha querida família pelo amor, apoio e companheirismo desde sempre.

Ao Prof. Dr. Adilson Roberto Gonçalves, pela orientação e pelos ensinamentos na área prática, acadêmica e de pesquisa ;

À todos os professores que, de algum modo, me ensinaram ou me auxiliaram durante este trabalho, em especial: George, André Ferraz e Flávio Texeira.

Aos amigos do laboratório: Denise, Regina, Gabi, Luiz, Marcelo, Géman, Gisele, Juliana, Rafael, Priscila, Simone, Ghandi, Mariana e Cibele pela ajuda, atenção e colaboração durante a realização deste trabalho;

Aos meus amigos, Lili, Fábio, André, Ana, Helena, Débora, Carol, Dani, Priscila, Sandrinha, Grá, Giovanni e Marcelo pela amizade em todas as horas;

Aos técnicos de laboratório e também amigos, Zé Carlos, Zé Moreira, Fabrício e Jussara, pelo apoio técnico e por "boas risadas" durante o trabalho;

À todos funcionários, alunos e amigos da FAENQUIL que sem exceção colaboraram para que este trabalho se tornasse um aprendizado ainda maior.

À Deus.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Sistemas de camadas na parede celular da madeira. (A) Modelo da estrutura da parede da madeira (SJÖSTRÖM, 1993) e (B) Microscopia eletrônica de transmissão das células de madeira mostrando as camadas da parede celular. LM = lamela média, P = parede primária, S ₁ = parede secundária 1, S ₂ = parede secundária 2, T = parede terciária e W = camada de verrugas. (a) (<i>Picea abies</i>) (b) (<i>Fagus sylvatica</i>).....	05
Figura 2.	Estrutura da celulose. Parte central da cadeia molecular.....	06
Figura 3.	Comportamento cinético típico de um processo de polpação para madeira.....	09
Figura 4.	Estrutura dos precursores da biossíntese da lignina. (I) álcool p-cumarílico; (II) álcool coniferílico; (III) álcool sinapílico.....	14
Figura 5.	Estrutura da lignina de abeto (<i>Picea abies</i>) proposta por Adler.....	14
Figura 6.	Possíveis produtos de Oxidação da lignina a partir de uma estrutura genérica.....	16
Figura 7.	Autoclave de alta pressão de 200 mL.....	20
Figura 8.	Curva de aquecimento e resfriamento para o reator de 200 mL.....	20
Figura 9.	Gráfico de viscosidade x massa de polpa seca.....	24
Figura 10.	Oxidação em sistema aberto de bancada.....	30
Figura 11.	Média e menor diferença significativa com intervalo de 95% de confiança para glucana em relação ao tempo.....	38
Figura 12.	Média e menor diferença significativa com intervalo de 95% de confiança para glucana em relação à pressão.....	39
Figura 13.	Análise da variância para glucana segundo teste de Fisher.....	39
Figura 14.	Média e menor diferença significativa com intervalo de 95% de confiança para xilana em relação ao tempo.....	40
Figura 15.	Média e menor diferença significativa com intervalo de 95% de confiança para xilana em relação à pressão.....	40
Figura 16.	Análise da variância para xilana segundo teste de Fisher.....	40
Figura 17.	Média e menor diferença significativa com intervalo de 95% de confiança para lignina residual em relação ao tempo.....	41
Figura 18.	Média e menor diferença significativa com intervalo de 95% de confiança para lignina residual em relação à pressão.....	41
Figura 19.	Análise da variância para lignina residual total segundo teste de Fisher.....	42
Figura 20.	Gráfico da influência da pressão sobre o volume.....	52
Figura 21.	Gráfico referente à temperatura de 50°C e valor da constante de velocidade.....	54
Figura 22.	Espectros na região do infravermelho de ligninas etanol/água.....	59
Figura 23.	Tela de inserção dos dados no programa Biotec.....	59
Figura 24.	Tela de inserção de dados no programa Faen 2 que calcula os <i>scores</i> , <i>loadings</i> e a porcentagem de variação total dos espectros contidos no arquivo de dados gerados pelo Biotec.....	60
Figura 25.	Gráfico de loading dos três primeiros componentes principais dos scores obtidos de amostras conjuntamente analisadas.....	61
Figura 26.	Gráficos dos 3 primeiros componentes principais x Tempo, para pressão de 0,5 MPa.....	62
Figura 27.	Gráficos dos 3 primeiros componentes principais x Tempo, para pressão de 1,0 MPa.....	62
		63

Figura 28.	Gráficos dos 3 primeiros componentes principais x Tempo, para pressão de 1,5 MPa.....	
Figura 29.	Gráficos dos 3 primeiros componentes principais x Tempo, para pressão de 2,0 MPa.....	63
Figura 30.	Gráficos dos 3 primeiros componentes principais x Temperatura, para pressão de 0,5 MPa.....	65
Figura 31.	Gráficos dos 3 primeiros componentes principais x Temperatura, para pressão de 1,0 MPa.....	66
Figura 32.	Gráficos dos 3 primeiros componentes principais x Temperatura, para pressão de 1,5 MPa.....	67
Figura 33.	Gráficos dos 3 primeiros componentes principais x Temperatura, para pressão de 2,0 MPa.....	68
Figura 34.	Gráficos de componentes principais separados por temperatura	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Resultados de rendimento, viscosidade e número kappa das polpas etanol/água da palha de cana obtidas em diferentes pressões, em 1 h de reação a 185°C.....	32
Tabela 2.	Resultados de rendimento, viscosidade e número kappa das polpas etanol/água da palha de cana obtidas em diferentes pressões, em 2 h de reação a 185°C.....	32
Tabela 3.	Resultados de rendimento, viscosidade e número kappa das polpas etanol/água da palha de cana obtidas em diferentes pressões, em 3 h de reação a 185°C.....	32
Tabela 4.	Resultados de rendimento, viscosidade e número kappa das polpas etanol/água da palha de cana obtidas em diferentes pressões, em 4 h de reação a 185°C.....	33
Tabela 5.	Resultados da hidrólise ácida para as polpas etanol/água da palha de cana obtidas para pressão de 0,5 MPa.....	35
Tabela 6.	Resultados da hidrólise ácida para as polpas etanol/água da palha de cana obtidas para pressão de 1,0 MPa.....	35
Tabela 7.	Resultados da hidrólise ácida para as polpas etanol/água da palha de cana obtidas para pressão de 1,5 MPa.....	36
Tabela 8.	Resultados da hidrólise ácida para as polpas etanol/água da palha de cana obtidas para pressão de 2,0 MPa.....	36
Tabela 9.	Resultados do coeficiente de correlação entre kappa e lignina residual.....	37
Tabela 10.	Resultados dos valores de $\ln(\pi \times Rt)$ para as polpas da palha da cana-de-açúcar para pressão de 0,5 MPa.....	43
Tabela 11.	Resultados dos valores de $\ln(\pi \times Rt)$ para as polpas da palha da cana-de-açúcar para pressão de 1,0 MPa.....	43
Tabela 12.	Resultados dos valores de $\ln(\pi \times Rt)$ para as polpas da palha da cana-de-açúcar para pressão de 1,5 MPa.....	44
Tabela 13.	Resultados dos valores de $\ln(\pi \times Rt)$ para as polpas da palha da cana-de-açúcar para pressão de 2,0 MPa.....	44
Tabela 14.	Resultados dos valores de k_i encontrados para a xilana, glucana e lignina residual total.....	45
Tabela 15.	Resultados dos valores de $\ln k_i$ encontrados para a xilana, glucana e lignina residual total.....	45
Tabela 16.	Resultados dos valores volume de ativação.....	45
Tabela 17.	Comparação dos valores de $\Delta V^\#$ para a polpa etanol/água de bagaço e palha de cana de açúcar.....	46
Tabela 18.	Resultados das constantes de equilíbrio (K) para xilana, glucana e lignina residual total.....	48
Tabela 19.	Valores de $\ln k$ para glucana, xilana e lignina residual.....	49
Tabela 20.	Resultados das inclinações das retas, coeficientes de correlação e volume de reação.....	50
Tabela 21.	Comparação dos valores de ΔV para a polpa etanol/água de bagaço e palha de cana de açúcar.....	51
Tabela 22.	Valores de constante de velocidade para as ligninas obtidas na pressão de 0,5 MPa.....	55
Tabela 23.	Valores de constante de velocidade para as ligninas obtidas na pressão de 1,0 MPa.....	55

Tabela 24.	Valores de constante de velocidade para as ligninas obtidas na pressão de 1,5 MPa.....	55
Tabela 25.	Valores de constante de velocidade para as ligninas obtidas na pressão 2,0MPa.....	56
Tabela 26.	Valores médios de Ln k e 1/RT.....	57
Tabela 27.	Valores de energia de ativação (Ea).....	57

LISTA DE ABREVIações

ASTM	American Standard Test Methods
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared)
PCA	Análise por componentes principais (Principal Components Analysis)
Ea	Energia de Ativação
TAPPI	Technical Association of Pulp and Paper Industry

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
1- Cana-de-açúcar e seus resíduos lignocelulósicos.....	3
2- Polpação.....	6
3- Estudos cinéticos e termodinâmicos das polpas.....	9
4- Oxidação da lignina.....	13
OBJETIVOS.....	18
MATERIAL E MÉTODOS.....	19
Procedência e caracterização do material.....	19
Polpação etanol/água.....	19
Análise da polpa obtida.....	21
1. Determinação do rendimento.....	21
2. Determinação do número kappa das polpas.....	21
3. Determinação da Viscosidade.....	22
4. Hidrólise ácida.....	25
5. Determinação da lignina insolúvel (lignina Klason)e cinzas.....	26
6. Determinação da lignina solúvel.....	26
7. Determinação de Furfural e Hidroximetilfurfural.....	27
8. Determinação de carboidratos e ácidos orgânicos por cromatografia líquida de alta eficiência.....	27
9. Volume de reação.....	28
10. Volume de ativação.....	29
Oxidação Química da lignina.....	29
1. Análise utilizando a região de UV-visível.....	30
2. Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	31
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
Polpação etanol/água.....	32
Cálculo do volume de ativação.....	42
Cálculo do volume de reação.....	46
Oxidação da lignina.....	53
Análise utilizando a região do UV-visível.....	53
Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	58
Análise por componentes principais (PCA) dos espectros de infravermelho.....	59
CONCLUSÃO.....	70
SUGESTÃO PARA TRABALHOS FURUROS.....	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

INTRODUÇÃO

O uso de resíduos agrícolas, como o bagaço e a palha da cana-de-açúcar, tem tido um aumento significativo diante da necessidade da utilização de novos materiais que atendam às necessidades econômicas e ambientais atuais.

O Brasil, em especial o Estado de São Paulo, sendo um grande produtor de cana-de-açúcar, gera grande quantidade de palha e de bagaço de cana. Esses derivados da cana-de-açúcar podem ser utilizados racionalmente como fonte renovável para a fabricação de polpa para papel e derivados de celulose.

A palha de cana atualmente tem sido queimada nos campos de cultivo para facilitar a colheita manual da cana. No entanto, esse procedimento gera grande quantidade de fuligem e poluição atmosférica, por isso tal prática foi proibida a partir deste ano. Para fazer frente às pressões ambientais e poder-se utilizar racionalmente a palha de cana é possível fazer a polpação organosolv da palha.

O processo de polpação organosolv é um processo alternativo à produção de polpa e apresenta vantagens em relação à polpação tradicional kraft. Suas vantagens são a possibilidade de total recuperação de reagentes, com relativa simplicidade e a não geração de odores ao redor das empresas produtoras de polpa.

A lignina presente no licor de polpação possui algumas aplicações mais nobres e racionais como a produção de compensados e surfactantes, adesivos, coque metalúrgico, formulação de liberação controlada de herbicidas e modificações químicas para uso como quelantes. Há várias formas de modificações químicas da lignina, destacando a hidrólise, a hidrogenólise e a oxidação.

Assim, uma das linhas de pesquisas do Grupo de Conversão de Biomassa Vegetal, Modelagem Matemática e Simulação (GCBM) do Departamento de Biotecnologia da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (Debiq / FAENQUIL) é o desenvolvimento de trabalhos com o uso do bagaço e da palha da cana como matéria-prima com a maioria dos projetos apoiados por agências de fomento como a FAPESP, CAPES, CNPq e FINEP.

Neste trabalho foi realizada a polpação da palha de cana por meio do processo de polpação organosolv etanol/água com o objetivo de estudar a cinética do processo de polpação e de deslignificação, utilizando cálculos para determinação do volume de reação e do volume de ativação a uma temperatura constante, variando-se pressão e tempo de cozimento. Além disso, foram estudadas as características químicas e espectrais da polpa celulósica obtida para cada condição a ser determinada e foi realizada a oxidação direta da lignina presente no licor de polpação, em meio ácido com o uso do sistema catalítico Co/Mn/Br para o acompanhamento da cinética da reação.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1- *Cana-de-açúcar e seus resíduos lignocelulósicos*

A cana-de-açúcar é uma gramínea pertencente ao gênero *Saccharum*, originária da Índia e introduzida no Brasil na época colonial logo após seu descobrimento (PAIVA, 1980). As gramíneas se constituem em uma grande família de plantas da classe das monocotiledôneas, de folhas envoltentes e caule em geral oco; a família das gramíneas compreende os cereais (trigo, arroz, aveia, centeio, milho, sorgo e milho-miúdo), diversas espécies que constituem gramados naturais e cultivado, a cana-de-açúcar e o bambu. Além de seu emprego como plantas alimentares, as gramíneas fornecem matéria-prima para muitas indústrias como a do papel, açúcar, bebidas, álcool, além de produzirem materiais aplicados em construções como o bambu e o sapé (ICIDCA, 1987).

A cana de açúcar (*Saccharum officinarum*) cresce na maioria dos países tropicais e subtropicais e é usada principalmente para a obtenção de açúcar e álcool. Após sua moagem, o principal subproduto é o bagaço, que representa de 12 a 14% da massa seca da cana (ICIDCA, 1987). O Brasil possui uma vasta área de plantação de cana-de-açúcar e os principais produtos são o açúcar e o etanol usado como combustível. Em 1999 foram produzidos no Brasil $2,9 \times 10^8$ toneladas de cana de açúcar, que foram convertidos em açúcar e álcool, gerando quantidades superiores a 6×10^7 toneladas de bagaço (EMBRAPA, 2000). A produção de cana foi aumentada em 25%, gerando então $7,6 \times 10^7$ toneladas de bagaço para a safra 2004/2005 (ÚNICA, 2005). Esse bagaço tem sido utilizado principalmente para gerar vapor e energia a serem consumidos pelas próprias usinas (ARMAS e BIANCHI, 1990) e atualmente vem sendo comercializado para reduzir os problemas da crise no fornecimento de energia elétrica.

O Brasil possui uma grande área de plantação de cana-de-açúcar, tendo o Estado de São Paulo como o maior produtor brasileiro de cana-de-açúcar (62% da produção nacional), álcool (64% da produção nacional) e açúcar (56% da produção nacional) (MAGALHÃES E BRAUNBECK, 2001). Desde o início do século 70% da colheita da cana-de-açúcar é realizada manualmente e somente 30% é colhida com o auxílio de máquinas,

segundo os dados da Copersucar (MAGALHÃES E BRAUNBECK, 2001). A colheita manual é feita com a queima da palha no campo de cultivo, facilitando o trabalho. No entanto há a geração de uma grande quantidade de fuligem, poluindo o ar atmosférico. Tal poluição fez com que o Governo do Estado de São Paulo proibisse a queima a partir do ano de 2005, intensificando assim a geração da palha como resíduo (MAGALHÃES E BRAUNBECK, 2001; LORA et al., 1997). Para se verificar o quanto é preocupante a geração de resíduos pela agroindústria brasileira, somente o bagaço de cana-de-açúcar produz sobras anuais de quase $8,0 \times 10^7$ toneladas. O potencial de produção de resíduos da cana-de-açúcar (matéria seca) representa em média 14% da massa de colmos. Dessa forma, para cada 1 tonelada de cana (colmos) produzida tem-se 140 kg de resíduo seco (CENBIO, 2003). Sendo assim, somente na região centro-sul, a produção de resíduos da cana no ano de 2004/05 foi aproximadamente de 45 milhões de toneladas.

A palha da cana-de-açúcar ao invés de ser queimada no campo pode ser utilizada juntamente com o bagaço da cana-de-açúcar em caldeiras de biomassa, instaladas nas destilarias de álcool (ARMAS E BIANCHI, 1990), gerando energia e reduzindo os problemas atuais da crise da energia elétrica. Além do uso nas caldeiras, o bagaço e a palha podem ser utilizados como fonte renovável para a fabricação de polpa celulósica. O bagaço e a palha de cana-de-açúcar são materiais lignocelulósicos constituídos por celulose, polioses e lignina e possuem características químicas semelhantes à madeira em relação aos constituintes, que são identificados em diferentes quantidades percentuais, dependendo da espécie e condições de crescimento (FENGEL e WEGENER, 1989).

Os materiais lignocelulósicos são constituídos por 70% de polissacarídeos (celulose e polioses), 25% de lignina e cerca de 5% de extrativos e outros componentes.

A estrutura da parede celular de uma célula vegetal é subdividida em parede primária (P), parede secundária (S_1 e S_2) e parede terciária (T). Essas camadas (P, S_1 e S_2) são compostas predominantemente por celulose e as células encontram-se separadas pela lamela média (ML), que é uma camada fina, composta por elevada concentração de lignina. A parede

primária (P) é a camada mais fina da parede celular e a primeira a ser depositada nas células.

A celulose e as polioses predominam na região da parede celular enquanto que a lignina se distribui por toda estrutura, apresentando máxima concentração na lamela média. A distribuição da celulose, polioses e lignina varia consideravelmente entre essas camadas (FENGEL E WEGENER, 1989).

A Figura 1 mostra as várias camadas da parede celular e ilustra como a lignina envolve as células.

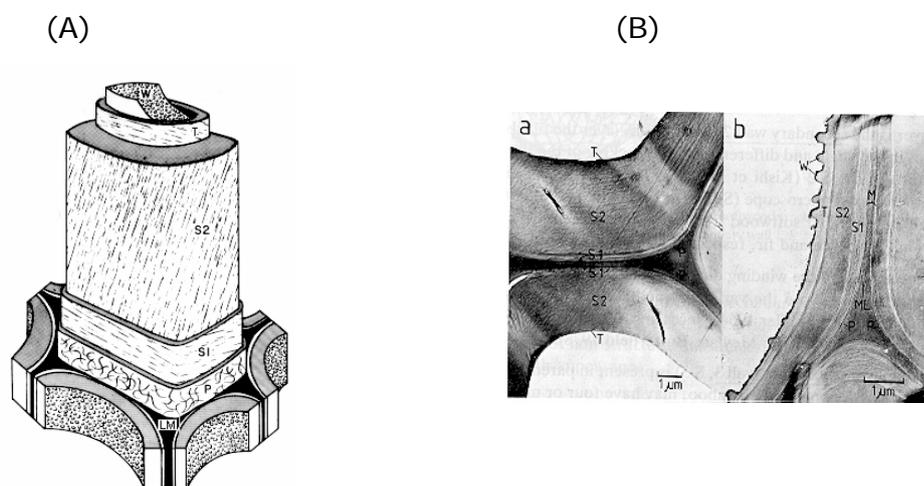


Figura 1 . Sistemas de camadas na parede celular da madeira. (A) Modelo da estrutura da parede da madeira (SJÖSTRÖM, 1993) e (B) Microscopia eletrônica de transmissão das células de madeira mostrando as camadas da parede celular. LM = lamela média, P = parede primária, S₁ = parede secundária 1, S₂ = parede secundária 2, T = parede terciária e W = camada de verrugas. (a) (*Picea abies*) (b) (*Fagus sylvatica*) (FENGEL e WEGENER, 1989).

A celulose além de ser obtida da madeira, pode também ser obtida através de resíduos agrícolas, como a palha e o bagaço da cana-de-açúcar e pode ser utilizada na fabricação de papel e outros derivados de celulose (carboximetilcelulose, celofane, acetato de celulose etc). A celulose (figura 2) é um polímero linear (parte amorfo e parte cristalino) formado por unidades de anidro-glicose unidos através de ligações β-(1,4) glicosídicas, de fórmula geral (C₆H₁₀O₅)_n proporcionando assim um crescimento linear da cadeia macromolecular. A celulose é um componente de estrutura mais homogênea, independente do material lignocelulósico do qual ela é obtida

(madeira ou diferentes resíduos), ao contrário das poliose e da lignina, cujas estruturas variam em função da origem do material (FENGEL E WEGENER, 1989).

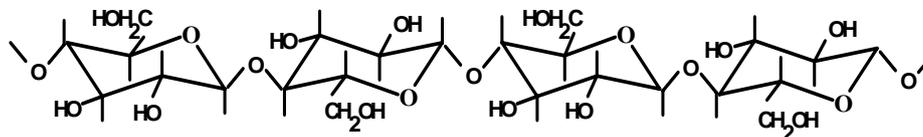


Figura 2. Estrutura da celulose. Parte central da cadeia molecular (FENGEL E WEGENER, 1989).

2- Polpação

A polpação é um dos processos mais eficientes para a separação dos componentes lignocelulósicos da biomassa vegetal. O uso de tal processo tem aumentado bastante nas últimas décadas, principalmente em países que não possuem áreas florestais em grande escala como Cuba, Índia e China (FERNANDEZ, 1996). A China produz polpa a partir de palha de arroz e palha de trigo e responde por 75% da produção mundial de palha. Na Europa a palha de trigo é moída para a fabricação de polpa, sendo que a operação de moagem é integrada à produção de papel (ATCHISON, 1998).

O objetivo principal da polpação química é tornar o material maleável e isto é feito através da remoção da lignina existente na celulose. Como a lignina é quimicamente ligada às poliose, ocorre uma degradação parcial destas no processo de polpação, como também de parte da celulose (FENGEL E WEGENER, 1989).

As indústrias de polpa têm como principal objetivo a obtenção da celulose. Os demais constituintes da madeira são considerados como subprodutos que podem ser utilizados como fonte de energia, não gerando ainda produtos úteis ao mercado em larga escala, à exceção dos lignossulfonatos.

A polpação de fibras não lenhosas é normalmente realizada pelo processo alcalino ou alcalino-antraquinona (JEYASINGAM, 1998) e os principais países produtores de tais fibras são a China, os Estados Unidos e países da Europa.

Atualmente, entre os diversos tipos de processos de polpação existentes, a maioria das polpas é preparada a partir do processo sulfato ou kraft. No Brasil cerca de 81% da produção da polpa é feita pelo processo kraft, aproximadamente 12% pelo processo soda e os 7% restantes por outros processos (D'ALMEIDA, 1988).

O processo kraft é alcalino, tendo como agente deslignificante o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na₂S). Esse processo tem rendimento médio de 50% devido a remoção de lignina e polioses e apesar de fornecer uma polpa de excelente qualidade (FENGEL E WEGENER, 1989), apresenta como desvantagens o alto custo inicial de instalação, produção de odores durante o processo (mercaptanas), baixo rendimento e um branqueamento oneroso (MINOR, 1996).

Um outro processo de polpação que está sendo muito estudado, é a polpação organosolv (processo alternativo que utiliza solvente orgânico/água). Os processos de polpação organosolv têm recebido uma atenção significativa nos últimos 30 anos, sendo estudados como uma alternativa aos processos químicos convencionais de obtenção de polpa celulósica (KLEINERT, 1974; AZIZ e SARKANEN, 1989; PASZNER e BEHERA, 1989; McDONOUGH, 1993; VAZQUEZ et al., 1995; YOUNG e AKHTAR, 1998; JIMÉNEZ et al., 2002; SHATALOV e PEREIRA, 2005a e 2005b).

O processo de polpação organosolv foi iniciado em 1931 com a polpação da madeira com uma mistura de etanol/água a elevadas temperaturas e pressão (KLEINERT, 1974; AZIZ E SARKANEN, 1989; PASZNER E BEHERA, 1989; MC DONOUGH, 1993; VASQUEZ ET AL., 1995, YOUNG E AKHTAR, 1998). A polpa obtida nesse processo, de uma maneira geral, possui características físicas semelhantes à polpa kraft e pode ser facilmente branqueada (GOYAL et al., 1992). Uma das características físicas que favorece o processo kraft, por exemplo, é a alta resistência mecânica da polpa, que geralmente é menor no processo organosolv, devido à grande quantidade de polioses que são solubilizadas (PASZNER E BEHERA, 1985).

Na deslignificação organosolv utilizam-se solventes classificados distintamente em solventes de baixo e alto ponto de ebulição. Com os solventes de alto ponto de ebulição, podem ser realizadas deslignificações a temperaturas iguais ou inferiores à de refluxo, sem a necessidade de pressão. Incluem-se nesta classe ácido acético, ácido fórmico e glicóis. A

outra classe de solventes compreende os álcoois metanol, etanol, isopropanol e cetonas de baixo ponto de ebulição. Nesse caso as reações de deslignificação são desenvolvidas a pressões elevadas (SARKANEN, 1990).

Como todo processo de polpação, o processo de polpação organosolv possui vantagens e desvantagens. As vantagens estão relacionadas ao baixo capital de investimentos, possibilitando a instalação de plantas para a produção em pequena escala (AZIZ E SARKANEN, 1989; PASZNER E CHO, 1989; MC DONOUGH, 1993; BENDZALA E KOKTA, 1995); inexistência de problemas relacionados com odores fortes próximo à indústria (RAYMOND E AKHTAR, 1998), podendo em grande parte colaborar com a diminuição do impacto ambiental causado por processos de deslignificação convencionais; facilidade de adequação de etapas de branqueamento utilizando reagentes não clorados (CURVELO et al., 1994a; RAYMOND E AKHTAR, 1998); possibilidade de uso integral dos componentes dos materiais lignocelulósicos; e a facilidade para a recuperação de polioses e lignina que se apresentam menos degradadas (CURVELO et al., 1994; CARASCHI et al., 1996). Já as desvantagens estão relacionadas ao processo de lavagem da polpa e à volatilidade do solvente. Esse tipo de processo não permite a lavagem rápida da polpa com água como nos processos convencionais (AZIZ E SARKANEN, 1989). O solvente ou mistura de solventes desse processo pode ser recuperado por destilação (YONN ET AL., 1997) sendo esta a principal desvantagem do processo, pois possui um custo energético para a reciclagem do solvente, tornando-o não viável para a indústria (RAYMOND E AKHTAR, 1998).

A dissolução da lignina nos processos organosolv é resultado da hidrólise de ligações do tipo éter, como as ligações α -O-4 e β -O-4 da macromolécula de lignina (SARKANEN, 1990). A deslignificação organosolv compreende ainda quebra de ligações éter entre os carboidratos e átomos de carbono α das cadeias laterais de lignina (McDONOUGH, 1993). As ligninas obtidas por processo organosolv têm a vantagem de serem isoladas do licor de polpação por procedimento simples, como precipitação e filtração e serem obtidas livres de compostos de enxofre (encontrados nos processos químicos convencionais de polpação) (BENAR, 1992).

3- Estudos cinéticos e termodinâmicos do processo de polpação

Ao realizar a polpação serão estudadas a cinética de polpação e de deslignificação e as variações de volume de reação e de volume de ativação da polpa a uma temperatura constante para diferentes pressões e tempos de reação.

O estudo cinético da polpação tem por finalidade controlar o cozimento para produzir a polpa com bom rendimento e boa qualidade e o estudo cinético da deslignificação tem como objetivo encontrar a melhor condição de cozimento bem como o controle de processo (PEREZ E CURVELO, 1995). A figura 3 demonstra o comportamento cinético típico de um processo de polpação de primeira ordem (KLEINERT, 1974; SILVA, 1995) definido pela equação 1. A fase inicial é uma fase rápida e quase não ocorre perda de lignina, a fase principal é a fase mais lenta onde quase toda lignina é degradada e na fase residual ocorrem reações de condensação de fragmentos de lignina.

$$\frac{dL}{dt} = -k.L \quad (\text{equação 1})$$

onde:

$\frac{dL}{dt}$ = velocidade de deslignificação

L = lignina residual na matéria-prima deslignificada

k = constante de velocidade

t = tempo de reação

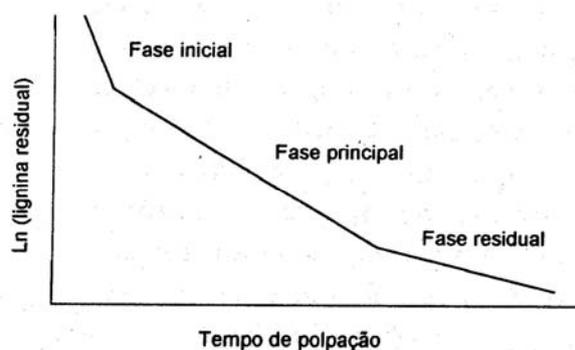


Figura 3. Comportamento cinético típico de um processo de polpação para madeira.

As variações de volume de reação e de volume de ativação serão estudadas segundo a equação de van't Hoff, que tem como teoria básica o efeito da pressão sobre a constante de equilíbrio da reação (equação 2).

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (\text{equação 2})$$

Para estudar o efeito da pressão em temperatura constante, deriva-se a equação de van't Hoff em relação a p , e mantendo T constante:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = -RT \left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T \quad (\text{equação 3})$$

A relação termodinâmica entre o volume de reação e a energia livre é:

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T \quad (\text{equação 4})$$

Substituindo a equação 4 em 3, tem-se:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V}{RT} \quad (\text{equação 5})$$

onde:

- ΔG = energia livre
- ΔV = variação do volume de reação
- R = constante dos gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- T = temperatura (K)
- K = constante de equilíbrio

A grandeza ΔV da equação 5 denomina-se volume de reação e representa a variação do volume do sistema na formação dos produtos (V_p)

a partir dos reagentes (V_r) (STOCHEL E ELDIK, 1999; LAIDLER, 1996; ASANO E NOBLE, 1978).

$$\Delta V = V_p - V_r \quad (\text{equação 6})$$

Se uma reação ocorre com um aumento no volume (ΔV positivo) a constante de equilíbrio diminui com o aumento da pressão; de modo oposto, se ΔV é negativo, a constante de equilíbrio aumenta com o aumento de pressão. A formação dos produtos é, portanto, impedida ou facilitada pela pressão de acordo com a mudança do volume para valor positivo ou negativo (LAIDLER, 1996).

A variação do volume do sistema na formação do estado de transição a partir dos reagentes denomina-se volume de ativação (equação 7 e 8).

$$\Delta V^\# = V^\# - V_r \quad (\text{equação 7})$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V^\#}{RT} \quad (\text{equação 8})$$

Dado que a constante de velocidade k é proporcional à constante de equilíbrio K entre o estado inicial e o estado ativado, podemos reescrever a equação 8 em termos de k :

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V^\#}{RT} \quad (\text{equação 9})$$

Essa equação mostra que a constante de velocidade de uma reação aumenta com o aumento da pressão se $\Delta V^\#$ é negativo, significando que o estado ativado tem um volume menor que o estado inicial. A pressão tem um efeito contrário sobre a velocidade se há um aumento no volume quando o complexo ativado é formado (LAIDLER, 1996).

Integrando-se a equação 9, tem-se:

$$\ln k = -p \frac{\Delta V^\#}{RT} + C \quad (\text{equação 10})$$

Representando-se por k_0 a constante de velocidade quando a pressão aplicada é zero, tem-se $C = \ln k_0$:

$$\ln k = \ln k_0 - p \frac{\Delta V^\#}{RT} \quad (\text{equação 11})$$

Reformulando a equação 11 tem-se:

$$\ln\left(\frac{k}{k_0}\right) = -p \frac{\Delta V^\#}{RT} \quad (\text{equação 12})$$

onde:

$\Delta V^\#$ = energia de ativação

k = constante de velocidade = $\frac{\partial[A]}{\partial t}$

[A] = concentração do reagente a ser utilizado

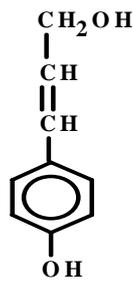
O processo para obter $\Delta V^\#$ envolve construção de um gráfico de $\ln\left(\frac{k}{k_0}\right)$ em função da pressão, que será uma linha reta passando pela origem com inclinação igual a $-\frac{\Delta V^\#}{RT}$ (LAIDLER, 1996).

Esse estudo foi iniciado no trabalho de mestrado de RUZENE e (2001), porém os resultados obtidos não foram reprodutíveis, apresentando grande dispersão. CINTRA (2003) realizou estudos com o bagaço da cana observando através do volume de reação que com o aumento do tempo, na mesma pressão, a xilana é preservada ($\Delta V = -2897 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ e $\Delta V = 1866 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ para 1 e 2 h de reação, respectivamente). Para a lignina residual

total em 1 h de reação o comportamento é favorável com o aumento da pressão até 0,9 MPa ($\Delta V = -6129 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), mudando de comportamento acima de 1,2 MPa ($\Delta V = 958 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Em 2 h de reação a lignina também é degradada, tendo um valor de ΔV negativo ($\Delta V = -1236 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). A glucana foi preservada com o tempo de 2 h ($\Delta V = 4705 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), com 1 h de reação não houve nenhuma variação física significativa. CINTRA (2003) concluiu que a viscosidade e o número kappa tiveram um decréscimo significativo com o aumento da pressão. Pelo volume de reação, com o aumento da pressão, pôde-se confirmar a remoção de lignina, a preservação de carboidratos e a intensa degradação da xilana, sendo essa última uma das principais razões de queda da viscosidade. Através do volume de ativação observou-se que o aumento da pressão desfavorece a cinética da formação de produtos.

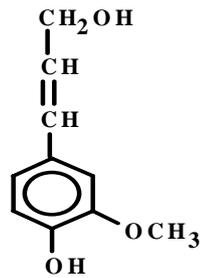
4- Oxidação da lignina

Da polpação, o principal resíduo é a lignina que é a macromolécula orgânica, depois da celulose, mais abundante dentre os materiais lignocelulósicos. É uma substância que vai sendo incorporada durante o crescimento do vegetal, composta basicamente de unidades fenilpropano formando uma macromolécula reticulada ou globular e amorfa, representando de 20 a 30% do total do material lignocelulósico. O acoplamento das unidades fenilpropano não ocorre de forma regular e repetitiva, o que é atribuído ao mecanismo da biossíntese da lignina, que se processa por via radicalar a partir da reação de três diferentes álcoois cinamílicos precursores, álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, que geram unidade p- hidroxibenzílicas, guaiacílicas e siringílicas, respectivamente (figura 4) (FENGEL E WEGENER, 1989). A lignina é utilizada quase integralmente na indústria de polpação como combustível devido a seu alto poder calorífico de cerca de $30 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ (LORA et al, 1997).



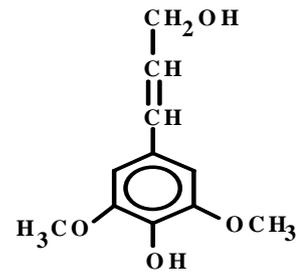
I

álcool p-cumarílico



II

álcool coniferílico



III

álcool sinapílico

Figura 4. Estrutura dos precursores da biossíntese da lignina. (I) álcool p-cumarílico; (II) álcool coniferílico; (III) álcool sinapílico (FENGEL E WEGENER, 1989).

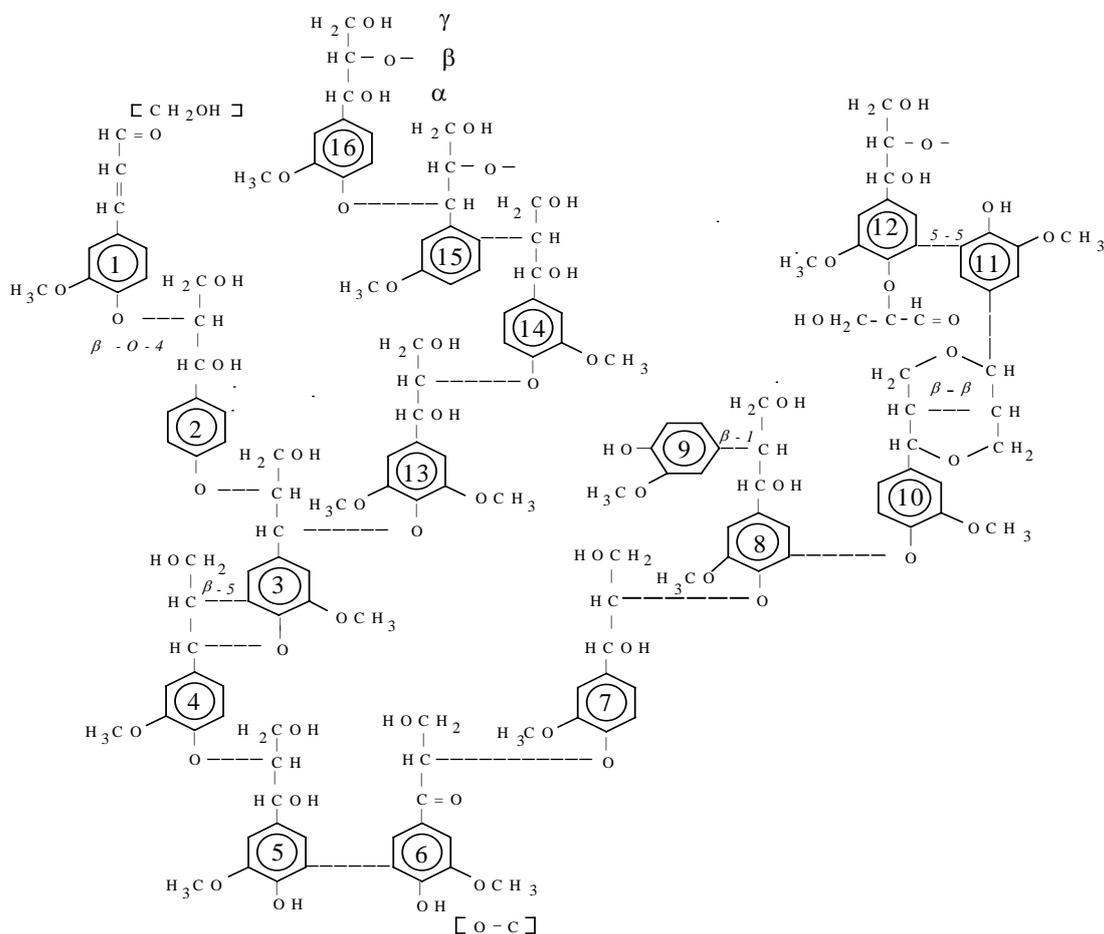


Figura 5. Estrutura da lignina de abeto (*Picea abies*) proposta por Adler (FENGEL e WEGENER, 1989).

No entanto devido à sua estrutura e propriedades, a lignina possui outras aplicações mais racionais. Cita-se a produção de compensados e

surfactantes (CHUM et al., 1985), adesivos (BENAR et al., 1995), coque metalúrgico (NASCIMENTO E SCHUCHARDT, 1987) formulações de liberação controlada (SILVA et al., 1993; SOUZA et al., 1995; PEREIRA et al., 1995) e modificações químicas para uso como quelantes (COTRIM et al., 1995, GONÇALVES E OVIEDO, 2002).

Há várias formas de modificações químicas da lignina, destacando-se a hidrólise, a hidrogenólise e a oxidação (GOHEEN, 1981; GONÇALVES E SCHUCHARDT, 2002).

As reações de oxidação de ligninas podem ser realizadas tanto em meio ácido quanto em meio alcalino (GONÇALVES *et al.*, 2001). A oxidação de lignina em meio alcalino é muito bem explorada, podendo ser realizada de diversas formas: oxidação de lignina kraft para obtenção de compostos fenólicos (siringaldeído, vanilina, ácido siríngico e ácido vanílico) utilizando oxigênio como oxidante e sais de cobre (II) e cobalto (II) como catalisadores, estudando o efeito da temperatura, o tempo de reação, a pressão de oxigênio, a concentração de álcali e de catalisadores e a distribuição de produtos obtidos (VILLAR *et al.*, 2001) e utilizou também nitrobenzeno e cobre como oxidantes, estudando o tempo de reação, a concentração de oxidante e a distribuição dos produtos em rendimento, concluindo que o oxidante mais efetivo é nitrobenzeno (VILLAR *et al.*, 1997). Outras condições de oxidação de ligninas também podem ser citadas: oxidação com peróxido de hidrogênio alcalino (GARTNER E GELLERSTEDT, 2000 e 2001), com peróxido de hidrogênio alcalino e oxigênio molecular (KADLA *et al.*, 1999); oxidação de lignina de bagaço de cana num reator catalítico de três fases utilizando ar atmosférico como oxidante e paládio em gama-alumínio como catalisador, com o objetivo de produzir aldeídos aromáticos em um regime contínuo (SALES *et al.*, 2004), oxidação de ligninas para dimetoxibenzoquinonas (BOZELL *et al.*, 2000) e oxidações de compostos modelo de lignina (ALVES *et al.*, 2003).

Métodos de oxidação da lignina em meio ácido empregam principalmente o sistema Amoco, utilizado na auto-oxidação de alquilbenzenos para aldeídos e ácidos carboxílicos, catalisada por metais como cobalto e manganês (SHELDON et al., 1981). A reação se processa via transferência inicial de 1 elétron do substrato para o catalisador metálico

e concomitante formação de um intermediário cátion radical, como mostrado genericamente nas equações 13 e 14.

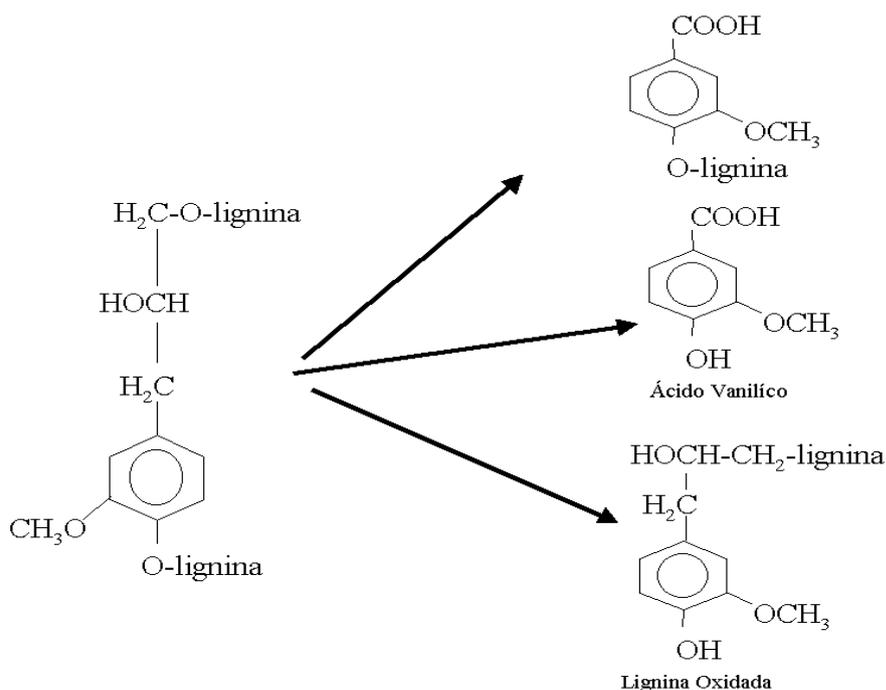
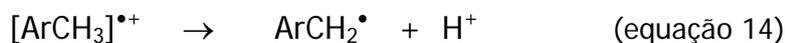
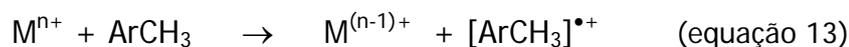


Figura 6. Possíveis produtos de Oxidação da lignina a partir de uma estrutura genérica (GONÇALVES, 1995)

A facilidade de transferência de um elétron está diretamente relacionada ao potencial de ionização dos hidrocarbonetos aromáticos, sendo que substituintes doadores de elétrons tais como metoxil abaixam o potencial de oxidação de ligninas dissolvidas em ácido acético (FENGEL E WEGENER, 1989). Os produtos esperados na oxidação da lignina estão mostrados esquematicamente na figura 6. O ácido vanílico e a vanilina são empregados na indústria alimentícia como aromatizante e na obtenção de compostos farmacologicamente ativos (VAN NESS, 1983). A lignina oxidada possui propriedades quelantes muito fortes, evidenciadas em outros trabalhos (COTRIM et al., 1995), devido à incorporação de grupos funcionais oxigenados. Isso torna a lignina oxidada de grande utilidade no tratamento de efluentes industriais. Outros possíveis usos são na obtenção de formulações de liberação controlada de herbicidas (COSTA et al, 1996) e

na obtenção de resinas. A lignina a ser utilizada será precipitada do licor de polpação etanol/água da palha da cana-de-açúcar.

A cinética de oxidação da lignina com oxigênio molecular em meio ácido pode ser estudada pelo monitoramento da extensão da reação, utilizando-se técnicas espectroscópicas de análise, como FTIR (FAIX, 1992) ou UV-visível. Devido à sua natureza aromática a lignina absorve fortemente na região do ultravioleta, sendo os espectros de diferentes preparações geralmente bastante semelhantes. O espectro típico para lignina apresenta picos ao redor de 205 nm, 230 nm e 280 nm, e é composto de bandas de absorção de unidades fenilpropano. O pico a 280 nm é geralmente utilizado para avaliar a concentração de ligninas em solução (GOLDSCHMIDT, 1971).

FERRETTI e GONÇALVES (2002; 2002a) realizaram estudos cinéticos de oxidação em meio ácido com a lignina obtida pelo método de explosão a vapor e com a lignina Acetosolv. Com a oxidação da lignina de bagaço de cana obtida por explosão a vapor as constantes de velocidade variaram de 0,13 a 0,29 h⁻¹, e a energia de ativação, que foi de 9.328,2 J/mol, teve uma redução de 40% com o uso do sistema catalítico em comparação com o sistema não catalisado. Foi verificado que as modificações ocorridas nas reações, retratadas nos espectros de FTIR, são mais significativas com a mudança de temperatura e pouco significativas com a variação de tempo. Para a lignina Acetosolv as constantes de velocidade variaram de 0,12 a 0,38 h⁻¹, que são valores ligeiramente maiores daqueles calculados para a oxidação da lignina de bagaço de cana obtida por explosão a vapor. A energia de ativação ficou entre 631 e 952 J/mol, cerca de 10% do valor obtido para a lignina de explosão a vapor.

OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho foram estudar as características químicas e espectrais da polpa celulósica da palha da cana (viscosidade, número kappa, rendimento, compostos obtidos da hidrólise ácida) obtida pelo processo organosolv etanol/água e realizar um estudo sobre a cinética do processo de polpação e de deslignificação, bem como o cálculo do volume de reação e volume de ativação a uma temperatura constante, variando-se pressão e tempo de reação do cozimento. Neste trabalho foi também realizado o estudo cinético da oxidação química da lignina em meio ácido, com o sistema catalítico Co/Mn/Br. A cinética das reações de oxidação foram monitoradas por espectroscopia de FTIR e UV-visível.

MATERIAL E MÉTODOS

Procedência e caracterização do Material

A palha de cana-de-açúcar foi fornecida pela Usina Ester (Cosmópolis - SP). No entanto essa palha vem misturada, sendo que a palha da parte superior da cana é mais fina e a da parte inferior é mais áspera e grossa, tendo tamanhos variados e todos bastante compridos. Então a palha que foi utilizada nas polpações foi cortada em tamanhos com cerca de 10 cm de comprimento e 3 cm de largura para que entrassem no reator. Foi realizada a caracterização da palha através de hidrólise ácida (metodologia descrita no item 4), que apresentou cerca de 33% de celulose, 28% de polioses, 26% de lignina total, 2% de cinzas, umidade entre 11-12%, não sendo realizada extração da palha.

Polpação etanol/água

Em uma autoclave de alta pressão (SCHUCHARDT et al., 1980) de 200 mL, foram colocados 10 g de palha de cana e 100 mL de uma mistura etanol/água 1:1 (v/v) (relação biomassa/solvente 1:10 m/v). A autoclave foi fechada e colocada em sistema de agitação constituído de uma mesa oscilante horizontal e manta elétrica de aquecimento (figura 7). O sistema foi agitado e aquecido com temperatura constante de 185°C, pressurizando-se a autoclave com argônio, variando-se a pressão inicial (a frio) de 0,5 MPa até 2,0 MPa e tempos de reação de 1 até 4 h. Todas as polpações foram feitas em triplicata, dessa forma realizaram-se 48 polpações, sendo feita apenas 1 por dia para que o comportamento da curva de aquecimento e resfriamento do reator fosse a mesma para todas as reações (figura 8).

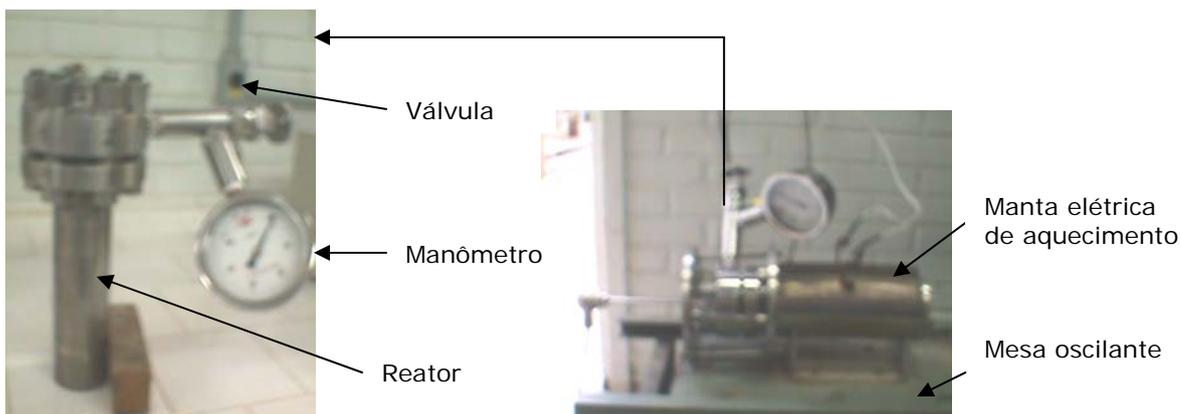


Figura 7. Autoclave de alta pressão de 200 mL.

Após o tempo de reação, a autoclave foi retirada do sistema, resfriada e em seguida aberta a válvula para a saída de eventuais gases formados durante a reação, sem análise.

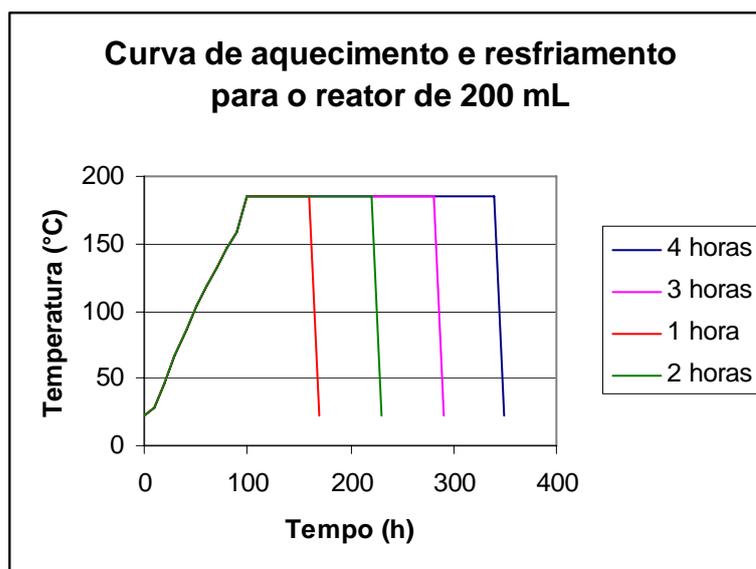


Figura 8. Curva de aquecimento e resfriamento para o reator de 200 mL

As polpas obtidas foram removidas da autoclave, filtradas em funil de Büchner, lavadas com 2500 mL da mistura etanol/água 1:1 (v/v) à temperatura ambiente para a remoção da lignina residual e secas à temperatura ambiente. O licor de polpação, contendo lignina e outras perdas de degradação de carboidratos, foi guardado para a etapa final de isolamento e oxidação da lignina.

Análise da polpa obtida

1. Determinação do rendimento

As polpas obtidas foram pesadas em balança analítica com precisão de $\pm 0,1$ mg depois de secas em temperatura ambiente por cinco dias ao ar. O cálculo do rendimento foi efetuado de acordo com a equação 15:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{massa de polpa seca (g)}}{\text{massa de palha de cana seca (g)}} \times 100 \% \quad (\text{equação 15})$$

O rendimento depurado não foi realizado devido a pouca massa obtida nas polpações.

2. Determinação do número kappa nas polpas

O número kappa (teor de lignina residual) foi determinado pela oxidação por permanganato de potássio e titulação com tiosulfato de sódio, seguindo-se a metodologia padrão (TAPPI, 1985).

Amostras de polpas, com massas entre 0,30 e 0,35 g (com precisão de 0,1 mg), foram pesadas em béqueres de 100 mL, e cada uma delas foi suspensa em 10 mL de água destilada. As amostras suspensas foram transferidas com 140 mL de água destilada para um erlenmeyer de 500 mL e colocadas em banho-maria a 25°C, sob agitação magnética.

Em um erlenmeyer de 125 mL, misturaram-se 25,00 mL de uma solução padrão de KMnO_4 0,1 N ($0,7 \text{ mol.L}^{-1}$) (recém preparada) com 25,00 mL de H_2SO_4 4 N (2 mol.L^{-1}) e também colocadas em banho-maria a 25°C, sob agitação magnética.

A mistura do erlenmeyer de 125 mL foi adicionada quantitativamente a cada erlenmeyer (500mL) contendo a suspensão da polpa, utilizando-se 50 mL de água destilada para lavar as paredes do erlenmeyer de 125 mL. Após cronometrados exatos 10 min, foram adicionados 5,0 mL de uma solução de KI 0,1 N ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Essa mistura foi titulada com uma solução padronizada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) até próximo ao ponto de viragem (desaparecimento da cor castanha). Foram adicionados 2,5 mL de

uma suspensão de amido 2% e a titulação continuada até a viragem de azul escuro para incolor.

Adicionalmente, foi quantificado o consumo de KMnO_4 , seguindo toda a metodologia descrita, porém sem a adição de polpa, o que constituiu o experimento do branco.

O número kappa foi determinado pelas equações 16, 17 e 18 (Tappi, 1985).

$$P = \frac{(b-a).N}{0,1} \quad (\text{equação 16})$$

$$f = 0,0084 . P + 0,895 \quad (\text{equação 17})$$

$$K = \frac{P.f}{W} . [1 + 0,013 . (25 - T)] \quad (\text{equação 18})$$

onde:

P= volume de KMnO_4 que reagiu (mL).

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

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

f= fator de correção determinado para cada P. (TAPPI, 1985)

N= normalidade real da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (padronizada)

T= temperatura da análise ($^{\circ}\text{C}$).

W= massa da polpa seca (g).

K= número kappa.

3.Determinação da viscosidade (Método Tappi, 1982)

Para a determinação de viscosidade das polpas foi utilizado um viscosímetro tipo Ostwald-Fensk, em forma de **U**, imerso em banho de água mantido a 25°C .

Inicialmente o viscosímetro foi parcialmente preenchido com H_2SO_4 98 % para determinar a constante do viscosímetro, seguindo a metodologia aplicada no laboratório (CINTRA, 2003). Com o auxílio de uma pêra o

líquido foi aspirado até ultrapassar as duas marcas de calibração e deixado escorrer. O tempo necessário para ultrapassar os dois meniscos foi cronometrado. A medida foi efetuada em triplicata. A constante de viscosímetro foi calculada segundo a equação 19:

$$K = \frac{V}{t.d} \quad (\text{equação 19})$$

Onde:

K = constante do viscosímetro ($\text{cPs}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$)

V = viscosidade do H_2SO_4 98% = 19,25 cP (TAPPI, 1982)

d = densidade do H_2SO_4 98% = $1,84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (WEAST, 1984)

t = tempo de escoamento (s)

As polpas foram previamente secas em estufa a 60°C durante 1 h. Após resfriamento em dessecador foram pesados, com precisão de $\pm 0,1$ mg, cerca de 0,125 g de cada amostra diretamente em béqueres de 50 mL. A esses béqueres foram adicionados 25 mL de etilenodiaminacúprica (solução $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em Cu^{+2}). A mistura foi agitada por 30 min com agitação magnética. Após esse tempo, as amostras foram filtradas em funis de placa porosa (nº 3) sob vácuo para remoção de resíduos insolúveis. O viscosímetro foi preenchido com 12,5 mL da solução e imerso no banho, deixando a região com a solução totalmente imersa e deixando-se estabilizar a $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ por 5 min. A solução foi então aspirada até ultrapassar as duas marcas de calibração e deixada escorrer, cronometrando assim o tempo necessário para ultrapassar os dois meniscos. A medida do tempo entre os dois meniscos foi tomada em triplicata.

O resíduo foi transferido para um recipiente adequado para descarte. O viscosímetro foi lavado com água destilada e em seguida passou-se acetona para uma secagem rápida. A viscosidade das soluções foi determinada pela equação 20:

$$V = K.t.d \quad (\text{equação 20})$$

Onde:

V = viscosidade da solução de polpa (cP)

K = Constante do viscosímetro ($\text{cPs}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$)

t = tempo de escoamento (s)

d = densidade da solução de celulose = $1,052 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (TAPPI, 1982)

Realizou-se também o cálculo da viscosidade corrigida. Essa correção foi feita através de uma curva de calibração, obtida experimentalmente, construída através da determinação da viscosidade de 4 diferentes valores de massa seca de polpa. Para o cálculo foi descontada a eventual massa residual não dissolvida, que foi avaliada após filtração em funis de placa porosa nº 3. Esse valor poderá ser entendido como a viscosidade corrigida. A curva de calibração e a equação que serão utilizadas para os cálculos de viscosidade das polpas obtidas estão apresentados na figura 9.

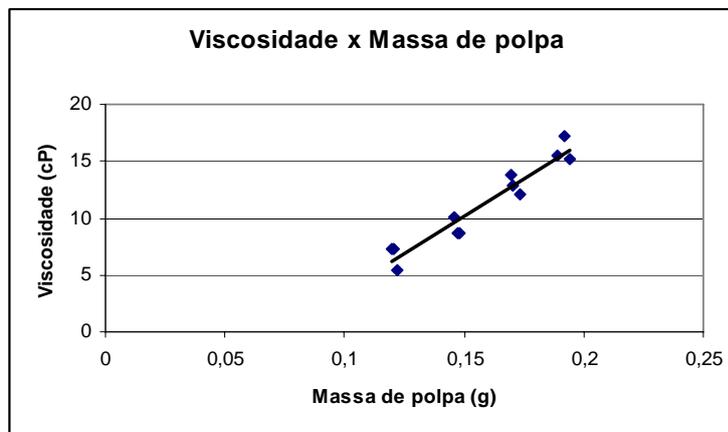


Figura 9. Gráfico de viscosidade x massa de polpa seca.

Curva de calibração: $y = 132,47x - 9,72$.

(equação 21)

$$R^2 = 0,9273$$

O valor de x é a massa de polpa seca que foi pesada, descontando-se a massa de polpa que ficou retida no funil de placa porosa. Esse procedimento foi adotado porque a polpa obtida não possui a mesma natureza da polpa kraft branqueada de eucalipto, para a qual a

metodologia TAPPI foi desenvolvida e a metodologia também não prevê que haja materiais não solúveis na etilenodiamina cúprica. O procedimento para viscosidade pode ser melhorado aumentando o tempo da dissolução das polpas.

4.Hidrólise ácida

A hidrólise ácida foi realizada segundo o método modificado de Klason (ASTM, 1956).

Em banho termostático a 45°C, mantiveram-se em tubos de ensaio, 10 mL de solução de H₂SO₄ a 72 %. Em um béquer de 100 mL adicionaram-se 1 g de polpa e a solução de H₂SO₄ pré-aquecida. A mistura foi agitada vigorosamente por 7 min com auxílio de um bastão de vidro. Após esse tempo, interrompeu-se a reação com a adição de cerca de 50 mL de água destilada, mantendo-se a agitação; em seguida, transferiu-se quantitativamente a mistura para um erlenmeyer de 500 mL. Desde o interrompimento da reação, foram adicionados 275 mL de água destilada previamente medidos em proveta (precisão suficiente para esta parte da análise).

As amostras nos erlenmeyers foram tampadas com papel alumínio, devidamente identificadas e então foram levadas à autoclave de esterilização, onde foram mantidas a 1,05 atm e 121°C durante 30 min.

Em pesa-filtros foram colocados papéis de filtro quantitativos Wathman nº 42 que foram pesados em balança analítica com precisão de ± 0,1 mg, depois de serem secos em estufa por 2 h a 105°C.

Após o resfriamento das amostras submetidas à autoclave, elas foram filtradas por gravidade em funis de vidro com os papéis de filtro, já secos e pesados juntamente com os pesa-filtros. A transferência do material foi quantitativa com auxílio de bastão de vidro e água destilada. O filtrado foi coletado diretamente em balões volumétricos de 500 mL. Completado o menisco, com água destilada, o hidrolisado foi então guardado em congelador para análises posteriores de caracterização. O precipitado no filtro foi lavado abundantemente com cerca de 1,8 L de água até a neutralização completa (medido com papel indicador universal de pH).

5. Determinação da lignina insolúvel (lignina Klason) e cinzas

Os precipitados obtidos após hidrólise e lavagem completa foram colocados nos respectivos pesa-filtros e foram deixados durante uma noite sobre a estufa aquecida para evaporação de parte da água. Após esse tempo, as amostras foram colocadas em estufa a 105°C durante 2 h e a seguir foram colocadas em dessecador por cerca de 45 min a fim de garantir o resfriamento completo. Após esse tempo, as amostras foram pesadas em balança analítica com precisão de 0,1 mg. As amostras foram novamente levadas à estufa por mais 1 h e pesadas após resfriamento. Essa operação foi realizada repetidamente até massa constante (em média 4 vezes) e o valor da massa, relativo à massa original da polpa foi considerado como sendo a porcentagem de lignina Klason.

$$\% \text{lignina Klason} = \frac{\text{mlig. Klason}}{m} \times 100 \quad (\text{equação 22})$$

Onde:

%lignina Klason = lignina Klason insolúvel;

mlig.Klason = massa de lignina Klason seca (g);

m = massa de polpa (g)

6. Determinação da lignina solúvel

A quantidade de lignina solúvel em H₂SO₄ 72 % foi determinada pela medida de absorbância a 280 nm em um espectrofotômetro Shimadzu UV-150-02.

Foram colocados 5 mL do hidrolisado obtido no item 4 em um balão volumétrico de 25 mL. Foram acrescentados 10 mL de água e 40 gotas de NaOH 6,5 N. Após agitação, o volume foi completado com água destilada. A linha base foi medida com uma solução de hidróxido de sódio 6,5 N e a leitura da solução de hidrolisado foi feita a 280 nm em celas de quartzo.

O cálculo pra a determinação de lignina solúvel foi feito através da seguinte equação (Rocha *et al*, 1993), utilizando-se os valores de Furfural e Hidroximetilfurfural obtidos conforme temos no item 7:

$$C_{\text{lig}} = (A_{\text{lig}280} - A_{\text{pd}280}) / \varepsilon_{\text{lig}}$$

Onde:

$$A_{\text{pd}280} = C_{\text{F}} \varepsilon_{\text{F}} + C_{\text{HMF}} \varepsilon_{\text{HMF}}$$

C_{lig} → concentração de lignina residual

$A_{\text{lig}280}$ → Absorbância da lignina em 280 nm

C_{F} → Concentração de furfural

$$\varepsilon_{\text{F}} = 146,85 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}$$

C_{HMF} → Concentração de hidroximetilfurfural

$$\varepsilon_{\text{HMF}} = 114 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}$$

$$\varepsilon_{\text{lig}} = 25,2 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}$$

7. Determinação de Furfural e Hidroximetilfurfural

Furfural e hidroximetilfurfural foram determinados por CLAE, em uma coluna LiChrospher 100 RP-18 (μm) de 125 x 4 mm (Hewlett-Packard), utilizando-se acetonitrila/água 1:8 (v/v) com 1% de ácido acético como fase móvel, a uma vazão de 0,8 mL.min⁻¹ a 25°C. O hidrolisado foi previamente filtrado em membrana com poro de diâmetro 0,47 μm (Milipore), e injetado com uma válvula Rheodyne equipada com alça de injeção de 20 μL . Os compostos foram detectados a 276 nm, em um detector UV-visível Shimadzu SPD-10. As concentrações de furfural e hidroximetilfurfural foram determinadas a partir de curvas de calibração obtidas com os compostos puros e estão apresentadas abaixo.

$$\text{Furfural} \rightarrow y = 52564889,5442x + 15010,4262$$

$$\text{Hidroximetilfurfural} \rightarrow y = 34932658,7025x + 8130,1803$$

Sendo y a área dos picos cromatográficos.

8. Determinação de carboidratos e ácidos orgânicos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Uma pequena amostra do hidrolisado obtido foi filtrada em filtro Sep Pak C18 para a remoção de compostos aromáticos e em seguida analisada quanto aos teores de glicose e xilose por CLAE, utilizando uma coluna de troca catiônica Aminex HPX 87 H (300 mm x 7,8 mm, BIO-RAD), montada em um cromatógrafo Shimadzu modelo CR 7A empregando um detector de índice de refração Shimadzu modelo RID-10A.

A fase móvel foi H_2SO_4 0,005 mol.L⁻¹ com fluxo de 0,6 mL.min⁻¹ a 45°C (temperatura do forno móvel onde fica alojada a coluna). O volume de injeção foi de 20 µL. (ROCHA et al, 1997).

As concentrações dos componentes foram determinadas a partir das curvas de calibração traçadas para cada componente, utilizando soluções padrões de compostos puros (Reagen, Biochemical, Vetec, Aldrich, Alkimia), e estão descritas abaixo, e convertidas para glucana e xilana, multiplicando-se pelos fatores de hidrólise 0,90 e 0,88, respectivamente (ROCHA et al, 1997).

$$\text{Glicose} \rightarrow y = 256865x - 281,43$$

$$\text{Xilose} \rightarrow y = 256190x - 560,41$$

Sendo y a área dos picos cromatográficos

9. Volume de reação

O cálculo do volume de reação foi realizado para os experimentos a temperatura e tempo constante, com pressões variadas, obtendo-se assim uma constante de equilíbrio para cada experimento. Como a constante de equilíbrio é diretamente proporcional ao volume de reação, segundo van't Hoff, utilizou-se a seguinte equação 5:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V}{RT} \quad (\text{equação 5})$$

Onde:

ΔV = variação do volume de reação (cm³.mol⁻¹)

R = constante dos gases (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

T = temperatura (K)

K = constante de equilíbrio

10. Volume de ativação

Para o cálculo do volume de ativação foram consideradas as mesmas condições inicialmente utilizadas no cálculo do volume de reação. Assumindo-se também uma cinética de 1ª ordem, temos que a constante de velocidade é determinada pela equação 23.

$$\ln (p_i \times R_t) = -k_i \times t \quad (\text{equação 23})$$

Onde:

k_i = constante de velocidade para o componente i;

p_i = quantidade do componente i na polpa (%);

R_t = rendimento da polpa;

t = tempo (h).

O volume de ativação foi calculado segundo a equação 9.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right) = - \frac{\Delta V^\#}{RT} \quad (\text{equação 9})$$

Onde:

K = constante de velocidade para o componente i

$\Delta V^\#$ = variação do volume de ativação ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

R = constante dos gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T = temperatura (K)

Oxidação Química da Lignina

A lignina de palha de cana foi obtida dos licores da polpação etanol/água, através de precipitação em pH ácido (próximo a 2), que foi

ajustado adicionando-se H_2SO_4 72%, e em seguida por filtração em funil analítico.

Em um balão de fundo redondo de três bocas, foram adicionados 0,15 g de lignina, pesados em uma balança analítica com precisão de $\pm 0,1$ mg e adicionaram-se cerca de 100 mL de ácido acético glacial, 1,15 mL de HBr (33% p/v), 0,026 g de acetato de manganês(II), 0,21 g de acetato de cobalto(II) e 10 mL de anidrido acético. Um condensador de bolas foi acoplado à boca central do balão, em outra se colocou a entrada de oxigênio e a última ficou livre para a retirada de amostras, conforme figura 10. O fluxo de oxigênio foi ajustado para $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, a temperatura foi mantida em 50° , 90°C ou 115°C e todos os experimentos foram realizados em duplicata, sendo um total de 24 oxidações. As reações foram mantidas por cerca de 2,5 h em banho de silicone. A cada 30 min de reação, uma amostra de 5 mL foi retirada com pipeta volumétrica (GONÇALVES, 1995).

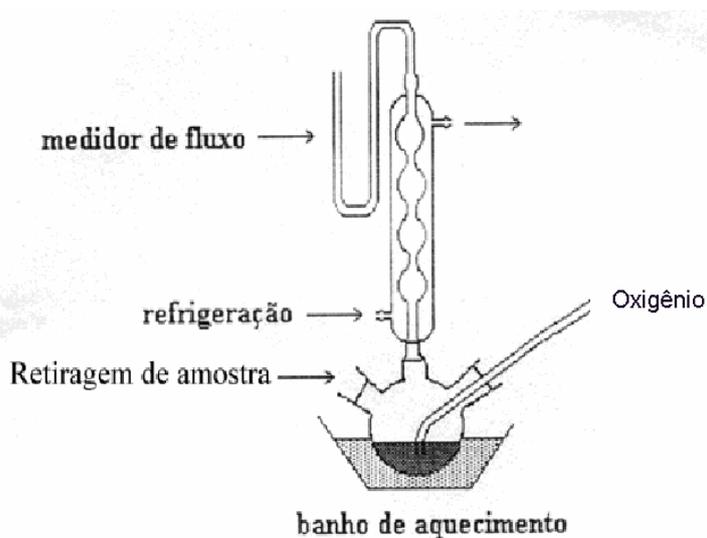


Figura 10. Oxidação em sistema aberto de bancada (GONÇALVES, 1995)

1. Análise utilizando a região de UV-visível

Uma alíquota de 1 mL da amostra foi diluída em 10 mL de ácido acético e desta diluição foi retirada uma nova alíquota de 1 mL que foi diluída em 10 mL de água destilada. Essas soluções foram analisadas em

um espectrofotômetro de UV-visível CINTRA 20 na faixa de 200 a 280 nm, a fim de se acompanhar a cinética da reação, através dos valores de absorbância obtidos. As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo e medidas contra um branco de uma solução aquosa de ácido acético glacial na concentração de 1:100.

2. Análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras também foram submetidas à análise na região do infravermelho ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) em um espectrômetro Nicolet – Avatar 320 FTIR. Uma alíquota de cerca de 0,15 mL (3 gotas) foi gotejada sobre 250 mg de KBr. A mistura foi homogeneizada, seca em estufa (60°C) por 2 h, e mantida em dessecador com pentóxido de fósforo por 24 h. As misturas foram devidamente masseradas e transformadas em pastilhas por prensagem a 10 tf/cm^2 sob vácuo, totalizando 120 pastilhas. Os espectros de absorbância foram obtidos a partir das pastilhas circulares de 1 cm de diâmetro e cerca de 1 mm de espessura com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras, e foram normalizados pela banda a 1506 cm^{-1} , correspondente às vibrações dos anéis aromáticos, típica de ligninas e pouco variável de uma amostra para a outra, pois considerou-se que não houve quebra de anéis aromáticos nas reações de oxidação. Os espectros obtidos tiveram a linha base corrigida pelo programa OMNIC. Efetuou-se um tratamento estatístico de variância das intensidades através da análise por componentes principais (PCA) utilizando-se os softwares BIOTEC e FAEN2 desenvolvidos por BRUNS (1994).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Polpação etanol/água -

As tabelas 1, 2, 3 e 4 mostram os resultados obtidos quanto ao rendimento, viscosidade e número kappa das polpas etanol/água obtidas nos tempos de reação de 1, 2, 3 e 4 h, respectivamente.

Tabela 1. Resultados de rendimento, viscosidade e número kappa das polpas etanol/água da palha de cana obtidas em diferentes pressões, em 1 h de reação a 185°C.

Pressão (MPa) (frio)	Pressão (MPa) (quente)	Rendimento (%)	N° Kappa	Viscosidade (cP)	Viscosidade Corrigida (cP)
0,5	2,3	50 ± 3	53 ± 4	4,6 ± 0,3	5 ± 1
1,0	3,5	50 ± 4	48 ± 5	3,5 ± 0,9	4 ± 1
1,5	4,0	55 ± 1	52 ± 3	2,2 ± 0,2	4,6 ± 0,7
2,0	4,9	54,5 ± 0,8	55,0 ± 0,3	2,6 ± 0,1	6,1 ± 0,9

Tabela 2. Resultados de rendimento, viscosidade e número kappa das polpas etanol/água da palha de cana obtidas em diferentes pressões, em 2 h de reação a 185°C.

Pressão (MPa) (frio)	Pressão (MPa) (quente)	Rendimento (%)	N° Kappa	Viscosidade (cP)	Viscosidade Corrigida (cP)
0,5	2,3	52 ± 2	54 ± 6	3,1 ± 0,6	5,6 ± 0,9
1,0	3,5	53 ± 2	51 ± 7	2,4 ± 0,4	6,3 ± 0,6
1,5	4,0	56 ± 3	51 ± 4	2,5 ± 0,1	5 ± 1
2,0	4,9	51 ± 3	54 ± 4	2,5 ± 0,2	6 ± 1

Tabela 3. Resultados de rendimento, viscosidade e número kappa das polpas etanol/água da palha de cana obtidas em diferentes pressões, em 3 h de reação a 185°C.

Pressão (MPa) (frio)	Pressão (MPa) (quente)	Rendimento (%)	N° Kappa	Viscosidade (cP)	Viscosidade Corrigida (cP)
0,5	2,3	48 ± 4	55 ± 6	4,1 ± 0,8	6 ± 2
1,0	3,5	57 ± 2	50 ± 2	2,3 ± 0,1	5 ± 1
1,5	4,0	58 ± 3	50 ± 6	2,3 ± 0,2	5,1 ± 0,8
2,0	4,9	51 ± 6	55 ± 4	2,7 ± 0,3	6,3 ± 0,6

Tabela 4. Resultados de rendimento, viscosidade e número kappa das polpas etanol/água da palha de cana obtidas em diferentes pressões, em 4 h de reação a 185°C.

Pressão (MPa) (frio)	Pressão (MPa) (quente)	Rendimento (%)	Nº Kappa	Viscosidade (cP)	Viscosidade Corrigida (cP)
0,5	2,3	52 ± 1	54 ± 3	2,9 ± 0,5	6,1 ± 0,5
1,0	3,5	56 ± 2	52 ± 3	2,4 ± 0,1	4,5 ± 0,8
1,5	4,0	59 ± 3	51,8 ± 0,6	2,3 ± 0,1	4,8 ± 0,8
2,0	4,9	52 ± 3	55 ± 2	2,5 ± 0,1	5,9 ± 0,9

O rendimento da polpa é um parâmetro para a classificação dos processos e depende fundamentalmente da matéria prima e das condições de cozimento. Pode-se avaliar o rendimento como a relação percentual entre a massa de polpa obtida e a massa inicial do material lignocelulósico. Observa-se que com o aumento do tempo de reação o rendimento das polpas se mantém praticamente o mesmo, e com o aumento da pressão há um ligeiro aumento até 3 h e depois uma pequena queda, variando entre 48-59%, sendo que a faixa normal para processos químicos é 50%.

O número kappa fornece uma indicação do teor de lignina residual na polpa e é determinado através da oxidação da lignina com solução de KMnO_4 e titulação iodométrica do excesso, em condições padronizadas. Nessas condições, a solução de permanganato oxida seletivamente a lignina a compostos solúveis em água, não reagindo com os polissacarídeos (TAPPI, 1985). O valores de número kappa têm uma tendência a diminuir com a pressão de 1,0 e 1,5 MPa e depois tornam a aumentar com 2,0 MPa, isso acontece em todos os tempos estudados. Esse fato pode ser explicado pela reprecipitação de lignina na matriz lignocelulósica durante a reação, que portanto, para a palha, acontece em pressões muito elevadas. No entanto, em relação ao tempo, o número kappa é praticamente o mesmo, significando que tempos maiores de polpação não têm grande influência no processo de deslignificação das polpas, mas sim a pressão em que ela é realizada. Esse fato pode também ser explicado por ter ocorrido grande remoção das polioses resultando um alto teor de lignina, como também o fato de ter ocorrido reação de fragmentação de resíduos de lignina. Comparando-se esses valores com os encontrados por CINTRA (2003) para o bagaço de cana de açúcar, pode-se observar que são maiores e isso pode

ser explicado pelo fato da palha de cana possuir maior teor de lignina (LUZ, 2004), confirmado por outros autores (SEYE et al., 2000).

A viscosidade é relacionada com o grau de polimerização da celulose, e indiretamente com a resistência do papel a ser obtido da polpa. A viscosidade é determinada em função do tempo de escoamento de uma solução de polpa, fornecendo o grau médio de polimerização da celulose, sendo assim uma relativa indicação de sua degradação no processo de polpação (TAPPI, 1982). Ao se analisar a viscosidade nota-se que o valor é baixo e quase não varia com o aumento do tempo de reação; no entanto, a viscosidade passa a ser máxima com a pressão de 0,5 MPa, ou seja, à pressão mais baixa. Dessa forma, conclui-se que como o número kappa não há influência do tempo, mas sim da pressão. E para a viscosidade, a menor pressão forneceu o valor mais satisfatório. Esses valores comparados com os obtidos por CINTRA (2003) para o bagaço de cana-de-açúcar, estão razoavelmente menores, demonstrando que a celulose da palha-da-cana de açúcar sofre maior degradação em condições similares de cozimento, provavelmente em função de uma celulose menos cristalina (menos polimerizada).

Fazendo uma análise dos valores de viscosidade corrigida, notamos que esses valores são ligeiramente maiores que os não corrigidos e também mais próximos aos valores encontrados para o bagaço de cana (CINTRA, 2003); no entanto não apresentam um comportamento previsto sendo muito próximos entre si, tanto para as variações de tempo como de pressão. Esses valores foram obtidos através da massa real utilizada para o procedimento experimental de determinação da viscosidade, segundo metodologia já descrita.

As tabelas 5, 6, 7 e 8 mostram os resultados da hidrólise ácida das polpas, com as porcentagens de glucana, xilana e lignina residual.

Tabela 5. Resultados da hidrólise ácida para as polpas etanol/água da palha de cana obtidas para pressão de 0,5 MPa.

Tempo (h)	Glucana (%)	Xilana (%)	Lignina Solúvel (%)	Lignina Insolúvel (%)	Cinzas (%)	Lignina Total * (%)
1	45,5	5,1	2,6	20,4	4,8	18,2
1	40,0	3,6	1,9	25,5	7,2	20,2
1	50,5	4,4	1,0	21,4	5,7	16,7
Média	45,3 ± 5,3	4,4 ± 0,8	1,8 ± 0,8	22,4 ± 2,7	5,9 ± 1,2	18,4
2	42,5	2,7	4,1	30,1	6,3	27,9
2	58,0	4,3	1,4	21,4	5,7	17,1
2	48,0	3,6	1,9	26,2	6,1	22
Média	49,5 ± 7,9	3,5 ± 0,8	2,1 ± 0,2	25,9 ± 4,4	6,0 ± 0,3	22,3
3	41,5	3,5	2,9	26,9	4,9	24,9
3	24,5	1,9	4,1	22,2	6,8	19,5
3	56,0	6,0	1,4	21,8	4,5	18,7
Média	40,7 ± 15,7	3,8 ± 2,1	2,8 ± 1,4	23,6 ± 2,8	5,4 ± 1,2	21,0
4	59,6	3,9	1,7	23,9	5,7	19,9
4	34,5	2,6	2,9	27,7	6,8	23,8
4	31,0	2,4	3,4	23,9	7,1	20,2
Média	41,7 ± 15,6	3,0 ± 0,8	2,7 ± 1,0	25,2 ± 2,2	6,5 ± 0,7	21,3

*lignina total = (lignina solúvel + lignina insolúvel) – cinzas

Tabela 6. Resultados da hidrólise ácida para as polpas etanol/água da palha de cana obtidas para pressão de 1,0 MPa.

Tempo (h)	Glucana (%)	Xilana (%)	Lignina Solúvel (%)	Lignina Insolúvel (%)	Cinzas (%)	Lignina Total * (%)
1	63,4	8,0	2,6	27,7	5,0	25,3
1	55,1	6,0	0,7	28,0	6,5	22,2
1	59,5	9,5	1,9	20,9	5,4	17,4
Média	59,3 ± 4,2	7,8 ± 1,8	1,8 ± 0,9	25,5 ± 4,0	5,6 ± 0,8	21,6
2	61,9	5,3	1,0	26,8	6,7	21,1
2	59,1	4,2	0,8	29,4	7,3	22,9
2	54,2	3,7	1,6	25,7	5,3	22,0
Média	58,4 ± 3,9	4,4 ± 0,8	1,1 ± 0,4	27,3 ± 1,9	6,4 ± 1,0	22,0
3	41,5	2,7	1,1	29,4	6,9	23,6
3	35,4	2,7	2,6	28,4	5,3	25,7
3	59,0	3,7	1,3	26,9	5,7	22,5
Média	45,3 ± 12,3	3,0 ± 0,6	1,7 ± 0,8	28,2 ± 1,3	5,9 ± 0,8	23,9
4	37,6	1,8	2,9	29,2	7,9	24,2
4	39,9	2,1	3,5	27,6	7,2	23,9
4	39,1	2,3	2,2	21,3	7,6	15,9
Média	38,9 ± 1,2	2,1 ± 0,3	2,9 ± 0,7	26,0 ± 4,2	7,6 ± 0,4	21,3

*lignina total = (lignina solúvel + lignina insolúvel) – cinzas

Tabela 7. Resultados da hidrólise ácida para as polpas etanol/água da palha de cana obtidas para pressão de 1,5 MPa.

Tempo (h)	Glucana (%)	Xilana (%)	Lignina Solúvel (%)	Lignina Insolúvel (%)	Cinzas (%)	Lignina Total * (%)
1	40,5	2,8	1,3	23,7	5,2	19,8
1	45,4	3,4	1,7	26,3	6,1	21,9
1	38,8	2,5	3,3	23,4	5,2	21,5
Média	41,6 ± 3,4	2,9 ± 0,5	2,1 ± 1,1	24,5 ± 1,6	5,5 ± 0,5	21,1
2	48,5	4,0	1,3	24,6	3,6	22,3
2	40,5	3,4	2,7	27,2	4,0	25,9
2	45,2	2,9	2,4	27,9	5,2	25,1
Média	44,7 ± 4,0	3,4 ± 0,6	2,1 ± 0,7	26,6 ± 1,7	4,3 ± 0,8	24,4
3	49,1	2,1	1,5	25,9	5,3	22,1
3	49,9	2,2	1,2	29,5	6,5	24,2
3	42,2	2,3	2,0	25,5	6,8	20,7
Média	47,1 ± 4,2	2,2 ± 0,1	1,6 ± 0,4	26,9 ± 2,2	6,2 ± 0,8	22,3
4	40,9	2,1	2,4	27,6	7,6	22,4
4	52,8	2,3	1,8	24,7	5,5	21,0
4	38,8	1,6	2,9	23,5	6,9	19,5
Média	44,2 ± 7,6	2,1 ± 0,4	2,4 ± 0,6	25,3 ± 2,1	6,7 ± 1,1	21,0

*lignina total = (lignina solúvel + lignina insolúvel) – cinzas

Tabela 8. Resultados da hidrólise ácida para as polpas etanol/água da palha de cana obtidas para pressão de 2,0 MPa.

Tempo (h)	Glucana (%)	Xilana (%)	Lignina Solúvel (%)	Lignina Insolúvel (%)	Cinzas (%)	Lignina Total * (%)
1	44,7	2,9	2,1	25,6	4,8	22,9
1	35,4	1,9	3,5	21,9	5,2	20,2
1	46,4	3,9	1,9	23,3	4,0	21,2
Média	42,2 ± 5,9	2,9 ± 1,0	2,5 ± 0,9	23,6 ± 1,9	4,7 ± 0,6	21,4
2	45,8	2,8	1,9	28,7	5,6	25,0
2	47,6	3,0	1,7	26,4	6,2	21,9
2	41,6	1,9	3,8	28,3	6,1	26,0
Média	45,0 ± 3,1	2,6 ± 0,6	2,5 ± 1,2	27,8 ± 1,2	6,0 ± 0,3	24,3
3	41,3	3,5	0,9	29,9	4,2	26,6
3	47,5	2,0	2,1	27,4	5,3	24,2
3	47,2	2,8	1,7	26,6	5,6	22,7
Média	45,3 ± 3,5	2,8 ± 0,8	1,6 ± 0,6	28,0 ± 1,7	5,0 ± 0,7	23,2
4	45,5	2,5	1,3	27,6	4,1	24,8
4	47,7	2,7	1,4	26,8	5,3	22,9
4	43,7	2,2	2,8	28,5	5,7	25,6
Média	45,6 ± 2,0	2,5 ± 0,3	1,8 ± 0,8	27,6 ± 0,9	5,0 ± 0,8	24,4

*lignina total = (lignina solúvel + lignina insolúvel) – cinzas

A partir dos resultados apresentados nas tabelas acima pode-se observar que com as variações de tempo e pressão os valores de lignina residual total praticamente não variam ficando muito próximos entre si. Esses valores são ligeiramente maiores aos encontrados por CINTRA (2003) para o bagaço de cana, que variaram entre 12 e 20%, fato que pode ser explicado pela maior quantidade de lignina presente na palha da cana de açúcar. Nota-se que para o aumento da pressão a um tempo de reação constante, há contribuição para a preservação da xilana, sendo este fato favorável para o nosso estudo que visa a obtenção de polpa para papel. Em tempos de reação diferentes com a mesma pressão, não ocorre uma variação significativa com a porcentagem de degradação da xilana. Os valores de xilana pra bagaço variaram entre 3 e 10% estando próximos aos encontrados para a palha. Em relação a glucana nota-se que os valores permanecem quase os mesmos nos diferentes tempos e pressões de reação; somente para a pressão de 1,0 MPa os valores são máximos. Para o bagaço de cana os valores de glucana variaram entre 33 e 79% (CINTRA, 2003), sendo em sua maioria maiores que os valores encontrados para a palha. Para melhor análise, calculou-se então o coeficiente de correlação entre kappa e lignina residual pela seguinte relação:

$$\text{Lignina residual} = \text{Kappa} \times \text{coeficiente de correlação}$$

Tabela 9. Resultados do coeficiente de correlação entre kappa e lignina residual

Pressão (MPa)	Tempo (h)	Kappa	Lignina Residual Total (%)	Coeficiente de correlação entre kappa e lignina residual
0,5	1	53,0	18,4	0,35
0,5	2	54,0	22,3	0,41
0,5	3	55,0	21,0	0,38
0,5	4	54,0	21,3	0,39
1,0	1	48,0	21,6	0,45
1,0	2	51,0	22,0	0,43
1,0	3	50,0	23,9	0,48
1,0	4	52,0	21,3	0,41
1,5	1	52,0	21,1	0,41
1,5	2	51,0	24,4	0,48
1,5	3	50,0	22,3	0,45
1,5	4	51,8	21,0	0,41
2,0	1	55,0	21,4	0,39
2,0	2	54,0	24,3	0,45
2,0	3	55,0	23,2	0,42
2,0	4	55,0	24,4	0,44

Verifica-se que a média do coeficiente de correlação entre kappa e lignina residual encontrado foi de $0,42 \pm 0,04$. Esse valor alto pode ser explicado devido as reações de condensação de lignina, fato que poderia ter sido amenizado realizando-se a extração da palha da cana.

Comparando-se o coeficiente encontrado com o coeficiente de 0,29, determinado para bagaço de cana (BENAR, 1992), e com o valor encontrado por CINTRA (2003), que foi de 0,31, conclui-se, portanto que esses valores são relativamente próximos entre si, sendo o valor do coeficiente encontrado para a palha ligeiramente maior, fruto da natureza diferenciada da lignina .

Através dos valores das porcentagens de xilana, glucana e lignina residual total obtidos nas polpações etanol/água foi feita uma análise de variância (ANOVA) com 95% de confiança para avaliar o efeito dos fatores do tempo e da pressão. A análise de variância é o método mais utilizado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo. A estatística pode ajudar a investigar os efeitos de todos as propriedades, minimizando o trabalho experimental necessário (NETO *et al*, 2003). Para todas análises estatísticas utilizou-se o programa Statgraphics Plus! 5.0. Os resultados estão mostrados a seguir.

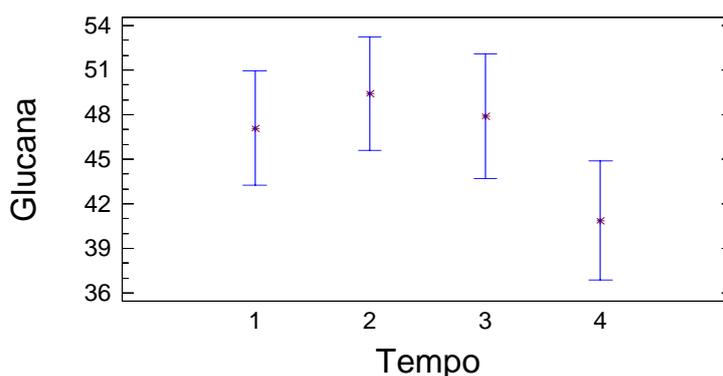


Figura 11. Média e menor diferença significativa com intervalo de 95% de confiança para glucana em relação ao tempo

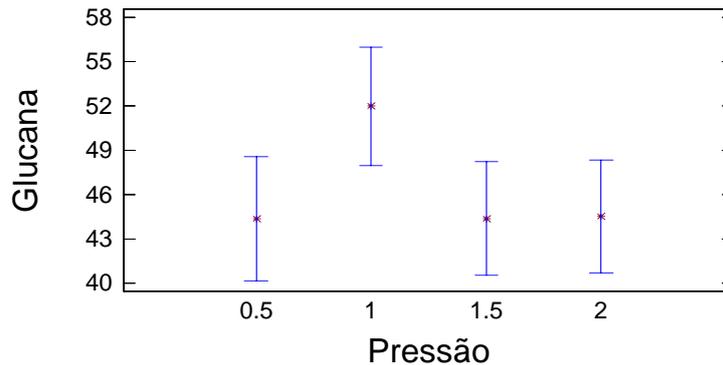


Figura 12. Média e menor diferença significativa com intervalo de 95% de confiança para glucana em relação à pressão.

Analysis of Variance for Glucana - Type III Sums of Squares

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
A:Pressão	473.355	3	157.785	3.68	0.0203
B:Tempo	471.738	3	157.246	3.66	0.0206
RESIDUAL	1631.28	38	42.9284		
TOTAL (CORRECTED)	2546.81	44			

Figura 13. Análise da variância para glucana segundo teste de Fisher

Através da análise estatística pode-se observar que tanto o tempo como a pressão são variáveis que influenciam na proporção da glucana na polpa celulósica, isto pode ser concluído porque os valores do teste F, foram menores que 0,05 no intervalo de 95% de confiança, sendo portanto significativos. Analisando as figuras 11 e 12 pode-se concluir que a melhor pressão e o melhor tempo são de 1,0 MPa e 1 hora respectivamente para que ocorra a melhor preservação da glucana na polpa. Também através das figuras nota-se que as polpas obtidas são diferentes nas diferentes condições de polpação, pois os intervalos das médias demonstram isso.

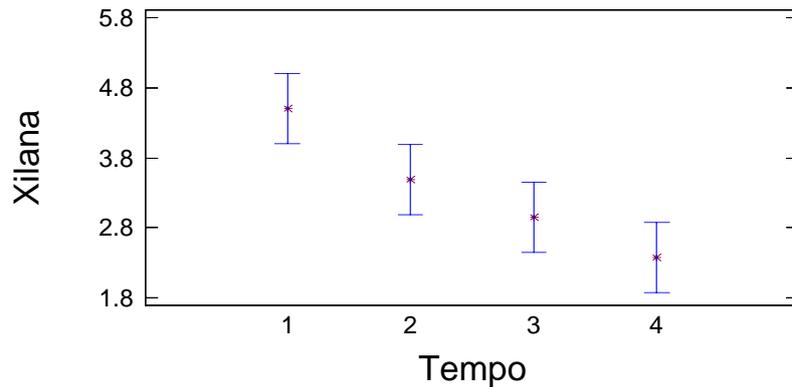


Figura 14. Média e menor diferença significativa com intervalo de 95% de confiança para xilana em relação ao tempo

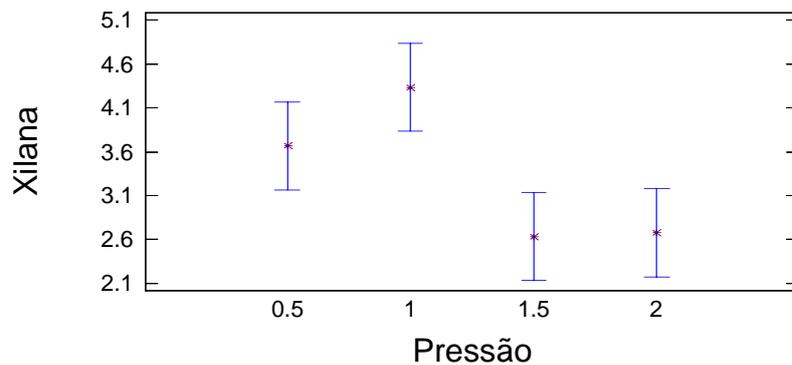


Figura 15. Média e menor diferença significativa com intervalo de 95% de confiança para xilana em relação à pressão.

Analysis of Variance for Xilana - Type III Sums of Squares

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
A:Pressão	24.4123	3	8.13743	5.47	0.0029
B:Tempo	29.3856	3	9.79521	6.59	0.0010
RESIDUAL	60.9769	41	1.48724		
TOTAL (CORRECTED)	114.775	47			

Figura 16. Análise da variância para xilana segundo teste de Fisher

Para a preservação da xilana na polpa também o tempo e a pressão foram significativos, isto pode ser concluído porque os valores do teste F, foram menores que 0,05 no intervalo de 95% de confiança. Analisando as

figuras 14 e 15 pode-se observar que a melhor pressão e o melhor tempo são de 0,5 MPa e 1 hora respectivamente. Mesmo que na figura observa-se que na pressão de 1 MPa temos um valor maior para a média da quantidade de xilana presente na polpa, estatisticamente os valores de 0,5 e 1,0 MPa são iguais, pois estão dentro do mesmo intervalo (que é demonstrado pelas barras acima e abaixo da média). Também é possível concluir através da figuras que as polpas são diferentes entre si nas várias condições de polpação, pois os valores de intervalo das médias são diferentes.

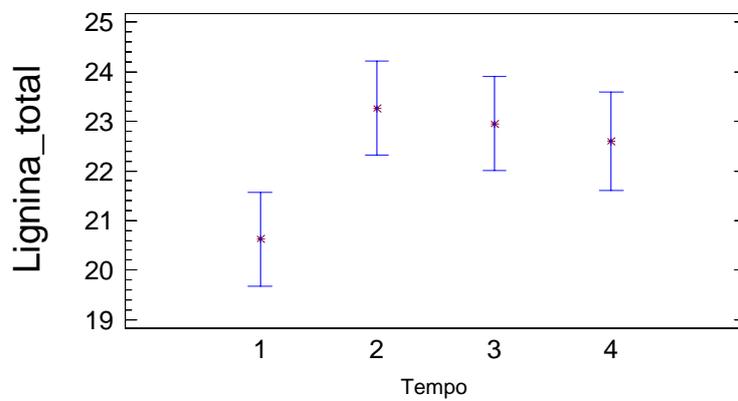


Figura 17. Média e menor diferença significativa com intervalo de 95% de confiança para lignina residual em relação ao tempo

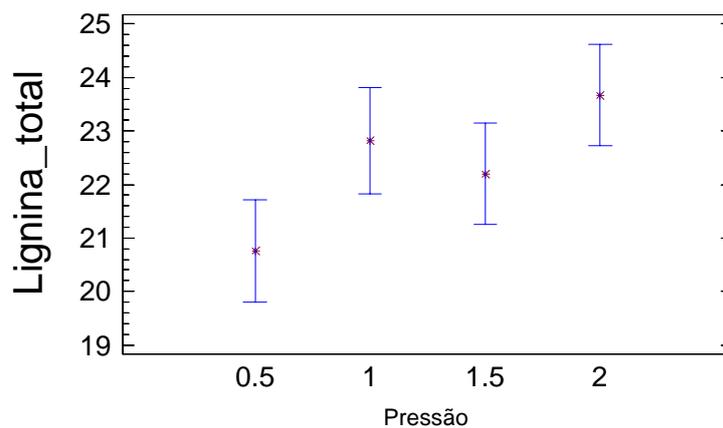


Figura 18. Média e menor diferença significativa com intervalo de 95% de confiança para lignina residual em relação à pressão.

Analysis of Variance for Lignina_total - Type III Sums of Squares

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value

MAIN EFFECTS					
A:Pressão	53.9115	3	17.9705	3.40	0.0267
B:Tempo	50.8227	3	16.9409	3.21	0.0331
RESIDUAL	211.273	40	5.28183		

TOTAL (CORRECTED)	315.797	46			

Figura 19. Análise da variância para lignina residual total segundo teste de Fisher

Em relação a lignina residual total também pode-se observar que o tempo e a pressão foram significativos, sendo na pressão de 0,5 MPa e no tempo de 1 hora onde ocorre as menores quantidades de lignina residual fato interessante no nosso estudo, pois um dos objetivos da polpação é a remoção da lignina para que o material se torne maleável.

Cálculo do volume de ativação

Os resultados para os cálculos de volume de ativação serão apresentados integralmente nas tabelas 10, 11, 12 e 13, no entanto foram excluídos alguns valores que não se encaixaram dentro do que era esperado, para o cálculo de k_i (equação 23).

Tabela 10. Resultados dos valores de $\ln(\pi \times Rt)$ para as polpas da palha da cana-de-açúcar para pressão de 0,5 MPa

Pressão (MPa)	Tempo (h)	Xilana $\ln(\pi \times Rt)$	Glucana $\ln(\pi \times Rt)$	Lignina Residual $\ln(\pi \times Rt)$
0,5	1	0,8742	3,0627	*
	1	0,6270	3,0349	3,3517
	1	0,7885	3,2288	*
	Média	0,7632	3,1088	3,3517
	2	0,3001	3,0564	*
	2	0,8424	*	2,2228
	2	0,6277	3,2173	2,4371
	Média	0,5898	3,1369	2,3273
	3	0,4318	2,9047	2,3938
	3	0,0069	2,5638	2,3355
	3	1,057	3,2913	2,1946
	Média	0,4988	2,9199	2,3079
	4	0,7071	*	*
	4	0,3206	2,9060	*
	4	0,2021	2,7606	*
Média	0,4099	2,8333	-	

*Valores Descartados

Tabela 11. Resultados dos valores de $\ln(\pi \times Rt)$ para as polpas da palha da cana-de-açúcar para pressão de 1,0 MPa

Pressão (MPa)	Tempo (h)	Xilana $\ln(\pi \times Rt)$	Glucana $\ln(\pi \times Rt)$	Lignina Residual $\ln(\pi \times Rt)$
1,0	1	1,3863	3,4563	2,5377
	1	1,0367	*	2,3451
	1	1,6351	3,4698	2,2402
	Média	1,3527	3,4631	2,3743
	2	0,9746	3,4324	2,3561
	2	0,8372	3,4814	2,5333
	2	0,7104	3,3948	2,4932
	Média	0,8408	3,4362	2,4609
	3	0,4311	3,1636	*
	3	0,3954	2,9688	*
	3	0,7636	3,5328	*
	Média	0,5300	3,2217	-
	4	*	3,0291	2,5885
	4	0,2143	3,1587	*
	4	0,2351	3,0682	2,1684
Média	0,2247	3,0854	2,3785	

*Valores Descartados

Tabela 12. Resultados dos valores de $\ln(\pi \times Rt)$ para as polpas da palha da cana-de-açúcar para pressão de 1,5 MPa

Pressão (MPa)	Tempo (h)	Xilana $\ln(\pi \times Rt)$	Glucana $\ln(\pi \times Rt)$	Lignina Residual $\ln(\pi \times Rt)$
1,5	1	0,4498	3,1215	2,4059
	1	0,6439	3,2357	2,5067
	1	0,3001	*	2,4519
	Média	0,4646	3,1786	2,4547
	2	*	3,1476	2,3706
	2	*	3,0664	2,6193
	2	0,3716	3,1179	2,5297
	Média	0,3716	3,1107	2,5065
	3	0,1972	3,3491	*
	3	0,1906	3,3122	*
	3	0,3386	3,2481	*
	Média	0,2422	3,3032	-
	4	0,2143	3,1835	*
	4	0,2531	*	*
	4	*	3,1641	*
	Média	0,2337	3,1738	-

*Valores Descartados

Tabela 13. Resultados dos valores de $\ln(\pi \times Rt)$ para as polpas da palha da cana-de-açúcar para pressão de 2,0 MPa

Pressão (MPa)	Tempo (h)	Xilana $\ln(\pi \times Rt)$	Glucana $\ln(\pi \times Rt)$	Lignina Residual $\ln(\pi \times Rt)$
2,0	1	0,4298	3,1651	*
	1	0,02566	2,9505	*
	1	0,7631	3,2394	*
	Média	0,4062	3,1183	-
	2	0,3947	3,1894	2,5839
	2	0,5007	*	2,4887
	2	0,1142	3,2004	2,7304
	Média	0,3366	3,1949	2,6010
	3	0,4543	2,9224	2,4824
	3	0,0769	3,2445	2,5702
	3	0,4317	3,2566	2,5245
	Média	0,321	3,1411	2,5257
	4	0,3184	*	*
	4	0,3199	*	2,4578
	4	0,1151	3,1040	2,5693
	Média	0,2511	3,1040	2,5136

*Valores Descartados

Com os valores das tabelas 10, 11, 12 e 13, pode-se calcular o valor do k_i para a xilana, glucana e lignina residual total. Os resultados estão mostrados na tabela 14.

Tabela 14. Resultados dos valores de ki encontrados para a xilana, glucana e lignina residual total

Pressão (MPa)	Xilana ki	Glucana ki	Lignina Residual Total ki
0,5	0,1151 R ² = 0,9692	0,1043 R ² = 0,8406	0,022 R ² = 0,9102
1,0	0,3695 R ² = 0,9819	0,1348 R ² = 0,933	0,0514 R ² = 0,9714
1,5	0,0822 R ² =0,9181	0,0679 R ² = 1	0,0561 R ² = 1
2,0	0,0481 R ² =0,9517	0,057 R ² =0,9599	0,0437 R ² =0,8523

Com os resultados da tabela 14, foi possível calcular o valor de Ln ki para a xilana, glucana e lignina residual total. Os resultados estão mostrados na tabela 15.

Tabela 15. Resultados dos valores de Ln ki encontrados para a xilana, glucana e lignina residual total

Pressão (MPa)	Xilana (Ln ki)	Glucana (Ln ki)	Lignina residual Total (LN ki)
0,5	-2,1619	-2,2605	-3,8167*
1,0	-0,9956	-2,0039	-2,9681
1,5	-2,4985	-2,6897	-2,8806
2,0	-3,0345	-2,8647	-3,1304

* Valores descartados

Os valores de volume de ativação calculados pela equação 10 estão mostrados na tabela 16. Os resultados da inclinação da reta também estão apresentados.

Tabela 16. Resultados dos valores de volume de ativação

	Xilana	Glucana	Lignina residual Total
$-\Delta V^\# / RT$	-0,4611	-0,4996	-0,162
$\Delta V^\#$ (cm ³ .mol ⁻¹)	1755,78	1902,38	616,87

Observa-se que o valor do volume de ativação foi bem menor para a lignina do que para a glucana e a xilana.

O uso da pressão em função do tempo de reação favorece principalmente a degradação da lignina; depois é degradada a xilana e por último a glucana. Esse comportamento é diferente do encontrado para o

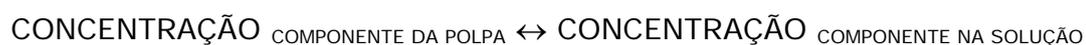
bagaço de cana (CINTRA, 2003), cujos valores estão apresentados na tabela 17, em que a xilana é degradada primeiro, além dos valores para xilana e glucana serem praticamente a metade e para a lignina ser quase 7 vezes menor. A maior facilidade da degradação das xilanas em relação a glucana pode ser explicada pelo tipo da sua estrutura ramificada e amorfa. Já a celulose (de onde vem a maior parte da glucana) possui estrutura linear com parte cristalina e amorfa, sendo mais difícil de intumescer (aumentar o volume) durante a reação. Quando ocorre uma reação em meio aquoso, as xilanas tendem a inchar mais facilmente do que a glucana e com isso a xilana tende a degradar, ocasionando assim uma queda de viscosidade. No caso da palha de cana-de-açúcar, o fato de ocorrer primeiramente a degradação da lignina é interessante, pois o objetivo da polpação é a remoção da lignina.

Tabela 17. Comparação dos valores de $\Delta V^\#$ para a polpa etanol/água de bagaço e palha de cana de açúcar.

Componente da Polpa	$\Delta V^\#$ (cm ³ .mol ⁻¹)	
	Este Trabalho	CINTRA (2003)
Xilana	1756	3224
Glucana	1902	3382
Lignina Residual		
Total	617	4185

Cálculo do volume de reação

Considera-se que para cada componente da polpa, tem-se o seguinte equilíbrio:



Desta maneira, pode-se calcular a constante de equilíbrio pela seguinte equação:

$$K = \frac{[C_{\text{solução}}]}{[C_{\text{polpa}}]} \quad \text{(equação 24)}$$

24)

onde: $C_{\text{solução}}$: CONCENTRAÇÃO COMPONENTE DA SOLUÇÃO

C_{polpa} : CONCENTRAÇÃO COMPONENTE NA POLPA

Sabe-se que:

$$C = \frac{n}{V} \quad \text{(equação 25)}$$

$$n = \frac{m}{MM} \quad \text{(equação 26)}$$

Onde:

C: concentração (mol.L^{-1})

n: número de mols

V: volume (L)

m: massa da polpa ou da palha (g)

MM: massa molar (g.mol^{-1})

Então, substituindo-se as equações 12 e 13 na equação 11 considerando para efeitos de cálculos que a massa molar dos componentes na polpa e em solução tem valores semelhantes, temos:

$$K = \frac{msolução}{MM.V} \cdot \frac{MM.V}{mpolpa} \Rightarrow K = \frac{msolução}{mpolpa} \quad \text{(equação 27)}$$

Portanto, podemos calcular a constante de equilíbrio estimada K para cada componente individualmente, calculando-se assim o volume de reação, utilizando-se para isto a porcentagem de glucana, xilana e lignina residual total presente na palha original e nas polpas obtidas.

A equação 27 pode então ser descrita da seguinte maneira:

$$K = \frac{\left(\frac{\% \text{componente } A_{d\text{palha}}}{\text{Balanço}_{\text{totald\text{palha}}}} \right) - \left(\frac{\% \text{componente } A_{d\text{polpa}} \times \text{Rendimento}}{\text{Balanço}_{\text{totald\text{polpa}}}} \right)}{\left(\frac{\% \text{componente } A_{d\text{polpa}} \times \text{Rendimento}}{\text{Balanço}_{\text{totald\text{polpa}}}} \right)}$$

(equação 28)

Onde:

K = constante de equilíbrio estimada para o componente A.

A tabela 18 mostra os resultados das constantes de equilíbrio (K) de glucana, xilana e lignina residual total da polpa para os tempos de 1 a 4 h de cozimento, nas pressões de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 MPa.

Tabela 18. Resultados das constantes de equilíbrio (K) para xilana, glucana e lignina residual total.

Pressão (MPa)	Tempo (h)	K glucana	K Xilana	K Lignina Residual
0,5	1	0,08	7,05	1,89
	2	0,05	9,76	1,53
	3	0,21	8,34	1,53
	4	0,10	10,0	1,32
1,0	1	0,08	4,91	2,20
	2	0,05	8,46	1,83
	3	0,01	9,98	1,07
	4	0,03	12,77	1,04
1,5	1	0,04	9,69	1,20
	2	0,04	8,90	1,07
	3	0,03	13,59	1,16
	4	0,02	13,12	1,12
2,0	1	0,03	9,84	1,20
	2	0,13	13,09	1,26

3	0,11	11,98	1,35
4	0,10	13,5	1,23

Com o cálculo das constantes de equilíbrio, calculou-se o volume de reação conforme as equações 5 e 29.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \quad (\text{equação 5})$$

Integrando-se a equação 5, obtém-se a equação 29:

$$\ln K = \left(-\frac{\Delta V}{RT}\right) \cdot p \quad (\text{equação 29})$$

Os valores de ln k estão demonstrados na tabela 19, alguns valores forma descartados pois não se encaixaram dentro do que era esperado:

Tabela 19. Valores de ln k para glucana, xilana e lignina residual.

Tempo (h)	Pressão (MPa)	Ln K glucana	Ln K Xilana	Ln K Lignina Residual
1	0,5	-2,49	1,95	0,64
	1,0	-2,56	1,59	0,79
	1,5	-3,44	2,27	*
	2,0	-3,46	2,87	*
2	0,5	-2,94	2,28	0,43
	1,0	-3,09	*	0,61
	1,5	-3,15	2,19	*
	2,0	-2,06	2,57	*
3	0,5	*	2,12	*
	1,0	-5,02	2,30	*
	1,5	-3,43	2,61	0,15
	2,0	-2,20	2,18	0,3
4	0,5	*	2,30	*
	1,0	-3,52	2,55	*
	1,5	-4,19	2,57	0,11
	2,0	-2,30	2,6	0,21

* Valores descartados

Assim um gráfico de ln K em função da pressão será uma reta tendo $-\Delta V/RT$ como coeficiente angular.

Os resultados estão apresentados na tabela 20:

Tabela 20. Resultados das inclinações das retas, coeficientes de correlação e volume de reação.

Tempo (h)		Glucana	Xilana	Lignina Residual
1	- $\Delta V/RT$	-1,1132	3,8789	3,2271
	R^2	0,8374	0,9162	1
	ΔV (cm ³ .mol ⁻¹)	4239	-14770	-12288
2	- $\Delta V/RT$	0,8236	2,2211	2,7643
	R^2	0,4232	0,3446	1
	ΔV (cm ³ .mol ⁻¹)	-3136	-8458	-10526
3	- $\Delta V/RT$	0,3527	2,5522	3,2745
	R^2	0,9944	0,7132	1
	ΔV (cm ³ .mol ⁻¹)	-1343	-9718	-12469
4	- $\Delta V/RT$	0,3307	4,0592	5,326
	R^2	0,4053	0,7528	1
	ΔV (cm ³ .mol ⁻¹)	-1259	-15456	-20280

Os resultados da tabela acima mostram o efeito combinado da pressão e do tempo de reação nas polpações. Os coeficientes de correlação obtidos na maioria dos casos não são satisfatórios, no entanto os resultados não foram desconsiderados. A glucana foi preservada somente com o tempo de reação de 1 h, tendo o volume de reação positivo ($\Delta V = 4239$), nos demais tempos de reação este componente foi degradado, sendo que os valores dos volumes de reação tiveram um pequeno aumento com o aumento do tempo. Para a xilana e lignina residual, em todos os tempos de reação houve degradação. E para esses dois componentes, a degradação foi maior para os tempos de 1 e 4 h, ou seja, os tempos extremos. Dessa forma, pode-se concluir que o aumento da pressão favorece a degradação tanto da xilana quanto da lignina residual, como também da glucana nos tempos de 2, 3 e 4 h, fato que não é interessante para esse estudo.

Comparando esses resultados com os obtidos por CINTRA (2003) para o bagaço de cana, apresentado na tabela 21, observa-se que o volume de

reação apresentou comportamento semelhante para a glucana (1h) e para os demais tempos de reação o comportamento foi inverso. Quanto à lignina, apesar de a ordem de grandeza ser bem diferente nos tempos de reação, o comportamento foi semelhante, ou seja, em ambos trabalhos foram obtidos valores negativos do volume de reação, demonstrando assim a ocorrência da degradação, tornando o experimento pressurizado favorável à obtenção da polpa com baixos teores de lignina. O fato da ordem de grandeza para essa degradação ser diferente demonstra a natureza diferenciada da lignina de palha para a lignina de bagaço, como descrito antes. Para a xilana também houve degradação, ou seja, o comportamento foi o mesmo apesar da ordem de grandeza ser bem diferente.

Tabela 21. Comparação dos valores de ΔV para a polpa etanol/água de bagaço e palha de cana de açúcar.

Componente da Polpa	$\Delta V^{\#}$ (cm ³ .mol ⁻¹)					
	1 h		2 h		3 h	
	Este Trabalho	CINTRA (2003)	Este Trabalho	CINTRA (2003)	Este Trabalho	CINTRA (2003)
Xilana	-14770	-2897	-8458	-1710	-9718	-920
Glucana	4239	559	-3136	268	-1343	1491
Lignina residual total	-12288	-6129	-10526	-1415	-12469	-824

Para uma melhor visualização da influência da pressão sobre o volume, a figura 20 mostra o andamento da reação em forma de volume de reação e de volume de ativação.

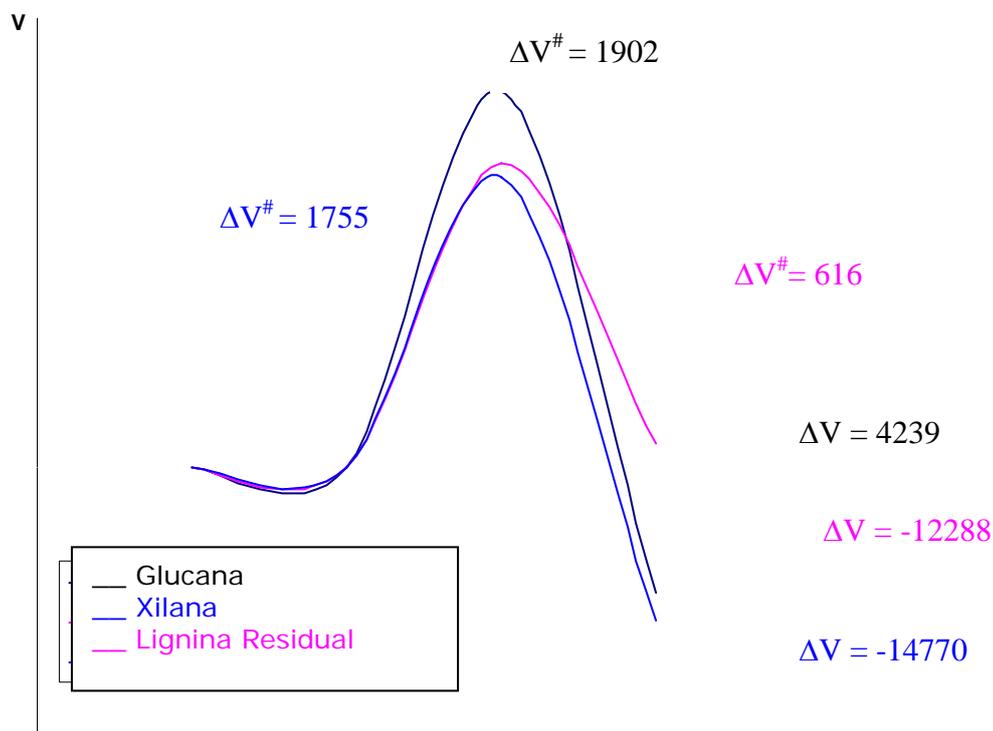


Figura 20. Gráfico da influência da pressão sobre o volume.

$\Delta V^\# > 0$ pressão desfavorece

$\Delta V < 0$ pressão favorece

Quando falamos em volume, automaticamente fazemos a relação com gases em sistema fechado. No entanto, quando falamos no volume em sistema aquoso ou em meio sólido devemos relacionar com o aumento ou a diminuição da densidade.

O volume de reação ΔV está relacionado com a formação dos produtos a partir dos reagentes (termodinâmica), enquanto que o volume de ativação $\Delta V^\#$ está relacionado com o estado de transição a partir dos reagentes (cinética). Para o volume de reação, quando o volume dos produtos for menor do que dos reagentes (ocorre um aumento da densidade) a pressão favorece a formação dos produtos, no entanto, quando o volume dos produtos for maior do que dos reagentes (ocorre uma diminuição da densidade) a pressão desfavorece a formação dos produtos. Isso ocorre analogamente para o volume de ativação. O exemplo mostrado na figura 20 foi o que ocorreu nesse trabalho.

Oxidação da Lignina

Análise utilizando a região do UV-visível

Foi utilizada a lignina obtida do licor de polpação nas reações de 2 h e em todas as pressões. Foram realizados experimentos de oxidação em duplicata com 3 temperaturas diferentes, totalizando 24 experimentos. De cada um foram retiradas 5 alíquotas de 5 mL cada. Os espectros de UV-visível de todas as amostras apresentam além da banda de extinção de alcanos por volta de 207 nm, um pico ao redor de 280 nm, típico de estruturas aromáticas fenólicas presentes na lignina, que possuem substituintes metoxil além de uma cadeia carbônica em posição *para* ao grupo OH fenólico. Essa banda pode também estar relacionada a estruturas do tipo α -carbonil fenólicas e o aumento de sua intensidade está relacionado ao aumento de oxidação da lignina, já que possui coeficiente de extinção 3 a 4 vezes maior que os da estrutura sem carbonila (Goldschmid 1971).

Para o estudo cinético foi feita inicialmente uma aproximação da reação de oxidação da lignina para uma reação de primeira ordem, como mostra a equação 30.



A equação cinética que representa esse processo, independente da concentração de oxigênio é dada pela equação 31.

$$V = \frac{-d[\text{lignina}]}{dt} = \frac{d[\text{lignina oxidada}]}{dt} = -k \cdot [\text{lignina}] = k \cdot [\text{lignina oxidada}] \quad (\text{equação 31})$$

Cuja integral fornece:

$$\ln[\text{lignina oxidada}] = kt + C \quad (\text{equação 32})$$

$$\ln A_{280} = kt + C \quad (\text{equação 33})$$

Onde:

C = concentração da lignina original (constante) (mol.L^{-1});

k = constante de velocidade;

t = tempo.

Usando a Lei de Beer Lambert, pode-se substituir a concentração da lignina oxidada pela absorbância a 280 nm (equação 33).

Assim o logaritmo da absorbância em relação ao tempo de reação tem como coeficiente angular a constante de velocidade de reação e o valor do coeficiente linear é a concentração inicial da lignina. A figura 21 é um exemplo de um gráfico do logaritmo da absorbância a 280 nm em função do tempo para a análise da velocidade da reação. Em todos experimentos realizados o comportamento cinético foi similar.

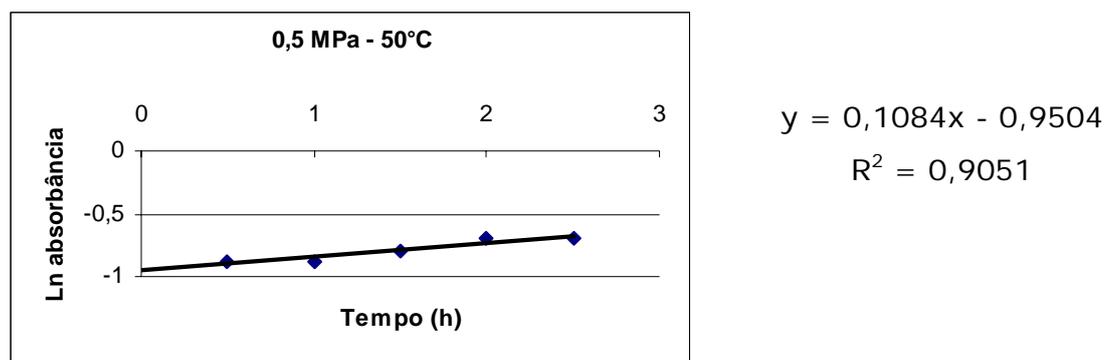


Figura 21. Gráfico referente à variação da absorbância a 280 nm em função do tempo de reação

As tabelas 22, 23, 24 e 25, resumam os valores das constantes de velocidade obtidas para as oxidações de ligninas referentes as pressões de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 MPa respectivamente, no tempo de 2 h.

Tabela 22. Valores de constante de velocidade para as ligninas obtidas na pressão de 0,5 MPa.

Temperatura (°C)	Constante de velocidade (h ⁻¹)
50	0,1084
50	0,1165
90	0,1225
90	0,0963
115	0,1454
115	0,0998

Tabela 23. Valores de constante de velocidade para as ligninas obtidas na pressão de 1,0 MPa.

Temperatura (°C)	Constante de velocidade (h ⁻¹)
50	0,0623
50	0,0397
90	0,0691
90	0,0344
115	0,0686
115	0,0774

Tabela 24. Valores de constante de velocidade para as ligninas obtidas na pressão de 1,5 MPa.

Temperatura (°C)	Constante de velocidade (h ⁻¹)
50	0,0696
50	0,0604
90	0,0785
90	0,0576
115	0,0823
115	0,0896

Tabela 25. Valores de constante de velocidade para as ligninas obtidas na pressão de 2,0MPa.

Temperatura (°C)	Constante de velocidade (h ⁻¹)
50	0,0647
50	0,0541
90	0,0647
90	0,0388
115	0,0992
115	0,0385

A partir dos resultados mostrados nas tabelas acima pode-se observar que os maiores valores para as constante de velocidade foram para as ligninas de 0,5 MPa, e para as demais pressões, os valores para as constante de velocidade foram próximos entre si. Dessa forma, observa-se que a lignina obtida na pressão de 0,5 MPa, foi a que mais se modificou nas reações de polpação, que neste caso foram as que tiveram maiores valores de k para a lignina residual (tabela 18).

Os valores de energia de ativação das reações de oxidação foram obtidos através de gráficos utilizando os valores das constantes de velocidade. Para a construção dos gráficos de logaritmo de k (constante de velocidade) em função de 1/RT, onde T é a temperatura em Kelvin e R é a constante universal dos gases cujo valor é 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹, foram utilizados os valores das médias tanto para a temperatura como para a constante de velocidade. Dessa forma obteve-se como coeficiente angular a energia de ativação de Arrhenius (Ea), segundo a equação 34.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{equação 34})$$

Onde A é o fator de frequência ou pré-exponencial.

Na tabela 26 tem-se os valores das médias de Ln k e 1/RT, para todos os valores de pressão, utilizados para a construção dos gráficos de energia de ativação.

Tabela 26. Valores médios de Ln k e 1/RT

Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Ln da média de k	Valor médio de 1/RT
0,5	50	-2,1859	0,000367
	90	-2,2199	0,000331
	115	-2,1164	0,00031
1,0	50	-3,0011	0,000371
	90	-3,0209	0,00033
	115	-2,6191	0,00031
1,5	50	-2,7359	0,00037
	90	-2,6994	0,00033
	115	-2,4549	0,00031
2,0	50	-2,8275	0,000371
	90	-2,9937	0,000332
	115	-2,7839	0,000309

Os valores de energia de ativação estão apresentados na tabela 27.

Tabela 27. Valores de energia de ativação (Ea)

Pressão (MPa)	Energia de Ativação (Ea) (J/mol)
0,5	984,28
1,0	5260,9
1,5	4144,3
2,0	177,6

Os valores de energia de ativação não apresentaram um comportamento coerente e o valor máximo foi para a pressão de 1,0 MPa, que corresponde ao máximo de rendimento (tabelas 1, 2, 3 e 4) obtido e o mínimo valor de número kappa (lignina residual na polpa). Essa diferença nos valores de energia de ativação (Ea) indicam que houve uma alteração estrutural nas ligninas, nas diferentes condições de polpação, concluindo-se, portanto que a pressão influenciou nessa alteração estrutural. Nas pressões de 0,5 e 2,0 MPa, os valores para energia de ativação (Ea) foram os menores, e nessas pressões obteve-se os maiores valores de número kappa nas polpas. Dessa forma, pode-se notar que as ligninas obtidas nas pressões em que as polpas apresentaram número kappa superior (tabelas

1, 2, 3 e 4), tiveram seus valores de energia de ativação (E_a) menores, e com comportamento inverso, as polpas que apresentaram número kappa menores tiveram valores de energia de ativação maiores, indicando que a oxidação das ligninas obtidas dos licores de polpação onde o número kappa das polpas foi maior, foi mais fácil, provavelmente porque possuíam menores teores de lignina e também porque a deslignificação da polpa foi mais difícil obtendo-se uma lignina menos ramificada. Comparando-se os valores de energia de ativação obtidos para a lignina etanol/água da palha de cana, com o valor obtido para a lignina Acetosolv de bagaço de cana, que foi variou de 631 a 951 J/mol (FERRETTI E GONÇALVES, 2003), nota-se que para a pressão de 0,5 MPa o valor é próximo, no entanto para as demais pressões os valores são muito diferentes, isso devido a essa natureza diferenciada da lignina. Esse fato também pode ser comprovado comparando-se esses valores com o valor de energia de ativação obtido para a lignina explosão a vapor, que foi de 9328,2 J/mol (FERRETTI E GONÇALVES, 2003).

Análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros abaixo (figura 22) foram obtidos por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e são relativo ao experimento realizado com a lignina obtida do licor de polpação etanol/água nas condições de pressão de 0,5 MPa e temperatura de 50°C. Os conjunto de espectros dos demais experimentos são muito semelhantes, pois apresentam os mesmos picos, com intensidades bem parecidas. As principais diferenças entre os espectros obtidos estão evidenciadas na região de 400-1800 cm^{-1} . O picos em 1600 cm^{-1} e 1506 cm^{-1} correspondem às ligações C=C e núcleos aromáticos, a região entre 1200 e 1100 é relativa às ligações C-O, e a região entre 800 e 400 cm^{-1} é relativa as bandas de substituição de aromáticos.

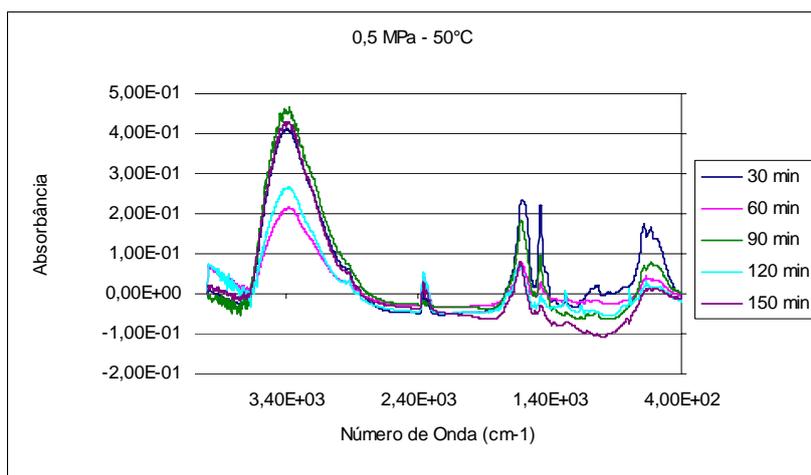


Figura 22. Espectros na região do infravermelho de ligninas etanol/água

Análise por componentes principais (PCA) dos espectros de Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram submetidos a análise por PCA. Todas as 120 amostras foram submetidas a essa análise, que tiveram suas linhas bases corrigidas pelo método poligonal (Faix 1992) com pontos de quebra em 3685, 2812, 1742 e 405 cm^{-1} , escolhidos pela análise dos espectros. A região utilizada foi de 400-4000 cm^{-1} e os espectros foram normalizados a 1506 cm^{-1} (vibração característica de aromáticos) gerando 935 variáveis. O programa Biotec gera essas variáveis para cada espectro tratado, que são armazenadas em um arquivo de dados na mesma seqüência de inserção dos espectros. A figura 23 mostra a tela do programa e um exemplo de como os dados são inseridos.

```
NOME DO ARQUIVO COM O ESPECTRO A SER ANALISADO.....: p1.csv
NOME DO ARQUIVO DOS DADOS PARA ANALISE MULTIVARIADO.....: p1
INSERE O NUMERO DE ESPECTROS JA ARMAZENADOS NO ARQUIVO.....: 0
INSERE O VALOR MINIMO DA FREQUENCIA.....: 400
INSERE O VALOR MAXIMO DA FREQUENCIA.....: 1900
NUMERO DE VARIAVEIS = 935
GOSTARIA DE NORMALIZAR OS ESPECTROS (S/N).....: s
INSERE A FREQUENCIA DE REFERENCIA.....: 1506
Stop - Program terminated.
```

Figura 23. Tela de inserção dos dados no programa Biotec.

```
NOME DO ARQUIVO COM OS ESPECTROS A SEREM ANALISADOS.... : p1
```

```

NOME DO ARQUIVO PARA GUARDAR OS ESCORES....: escp1
NOME DO ARQUIVO PARA GUARDAR OS LOADINGS....: loap1
NUMERO DE ESPECTROS ?120
NUMERO DE VARIAVEIS ?390
NUMERO DE COMPONENTES PRINCIPAIS ?10

PORCENTAGENS DE VARIANCIA TOTAL
COMPONENTE PRINCIPAL      1 % VARIANCIA      85.80
COMPONENTE PRINCIPAL      2 % VARIANCIA       6.11
COMPONENTE PRINCIPAL      3 % VARIANCIA       2.46
COMPONENTE PRINCIPAL      4 % VARIANCIA       1.84
COMPONENTE PRINCIPAL      5 % VARIANCIA       1.08
COMPONENTE PRINCIPAL      6 % VARIANCIA        .86
COMPONENTE PRINCIPAL      7 % VARIANCIA        .69
COMPONENTE PRINCIPAL      8 % VARIANCIA        .37
COMPONENTE PRINCIPAL      9 % VARIANCIA        .28
COMPONENTE PRINCIPAL     10 % VARIANCIA        .14

Stop - Program terminated.

```

Figura 24. Tela de inserção de dados no programa Faen 2 que calcula os *scores*, *loadings* e a porcentagem de variação total dos espectros contidos no arquivo de dados gerados pelo Biotec.

A figura abaixo (figura 25) representa os loadings (importância das variáveis) dos três primeiros componentes principais. Está sendo mostrado apenas o gráfico de uma das reações, pois nas demais condições as variações foram bastante semelhantes.

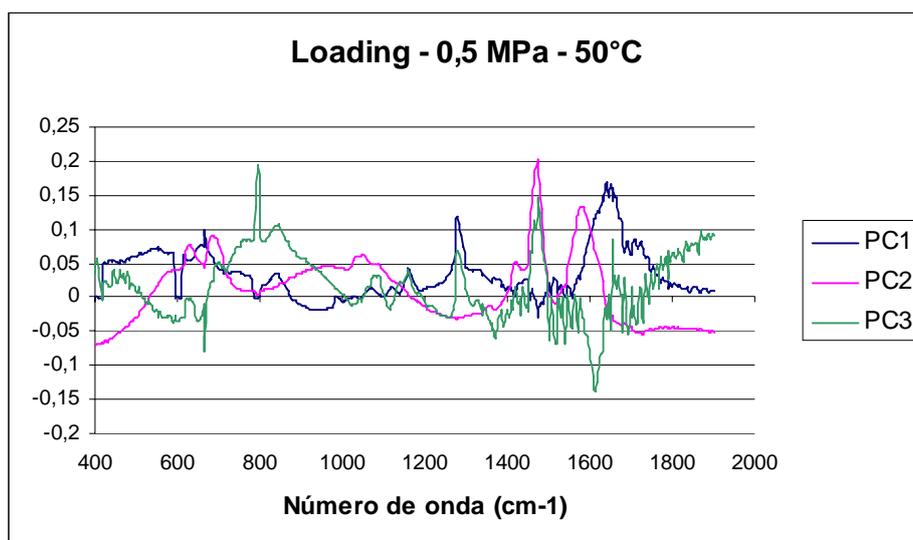


Figura 25. Gráfico de loading dos três primeiros componentes principais dos scores obtidos de amostras conjuntamente analisadas

No gráfico acima, para o componente principal 1 a maior contribuição é na banda de 1740 cm^{-1} característica de ligações C=O e em 1380 cm^{-1} característica de ligação C-O. No mesmo sentido para o componente principal 2 as maiores contribuições são nas bandas em 1550 e 1600 cm^{-1} referente as ligações C=C e para o componente principal 3 há uma contribuição semelhante à dos componente principal 2, mas no sentido inverso. Essas contribuições, em regiões que possuem oxigênio indicam que a oxidação da lignina ocorreu na forma de introdução de grupos carbonílicos. O componente principal 1 é o que nos mostra o maior reflexo da oxidação. Há alteração nas bandas de grupos funcionais oxigenados e não nos anéis aromáticos, região de $600 - 800\text{ cm}^{-1}$ (bandas de substituição aromática), confirmando o pressuposto de normalizar o espectros pela banda de 1506 cm^{-1} .

O programa (Faen2) calcula e gera, através do tratamento dos espectros, 10 componentes principais que contém as informações dos espectros analisados (figura 24).

Os espectros foram separados pelas temperaturas e foram construídos os gráficos de Componentes principais x Tempo, para a análise de semelhança entre os espectros. Os gráficos estão separados pelas pressões e são apresentados nas figuras abaixo.

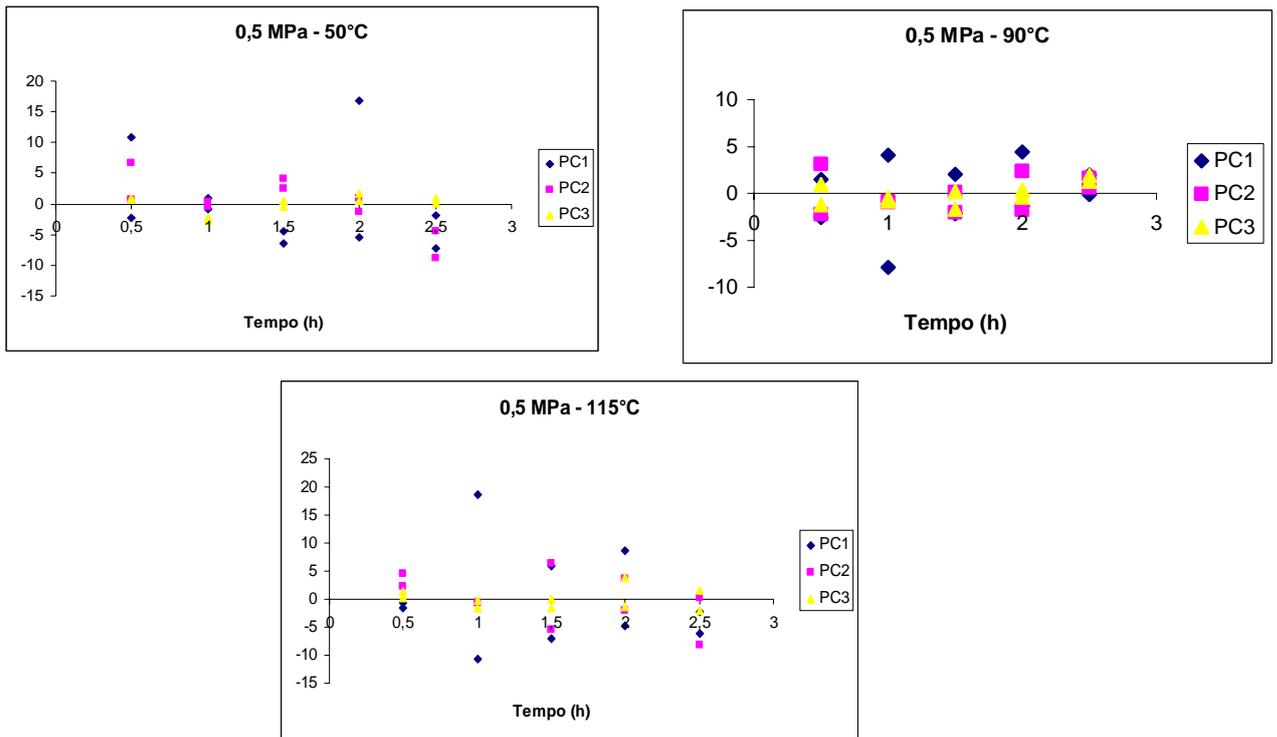


Figura 26. Gráficos dos 3 primeiros componentes principais x Tempo, para pressão de 0,5 MPa.

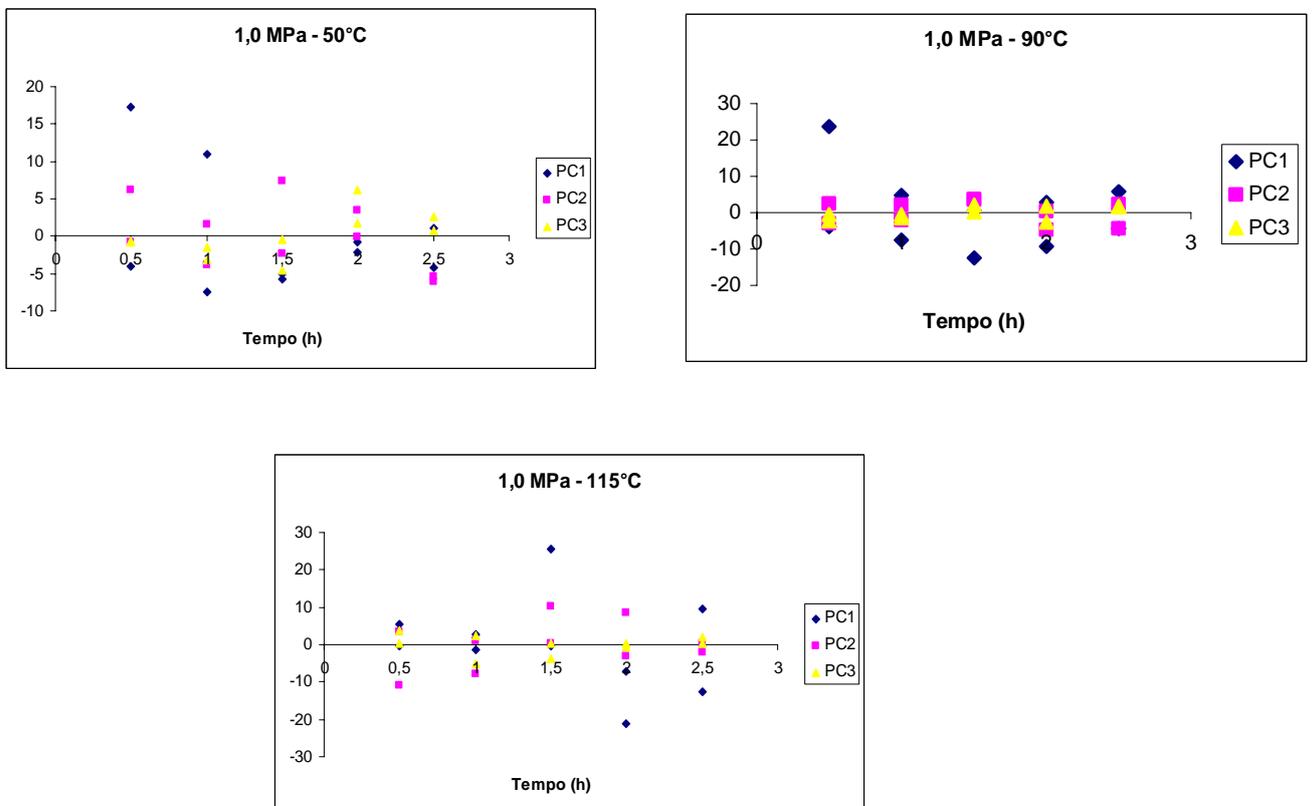


Figura 27. Gráficos dos 3 primeiros componentes principais x Tempo, para pressão de 1,0 MPa.

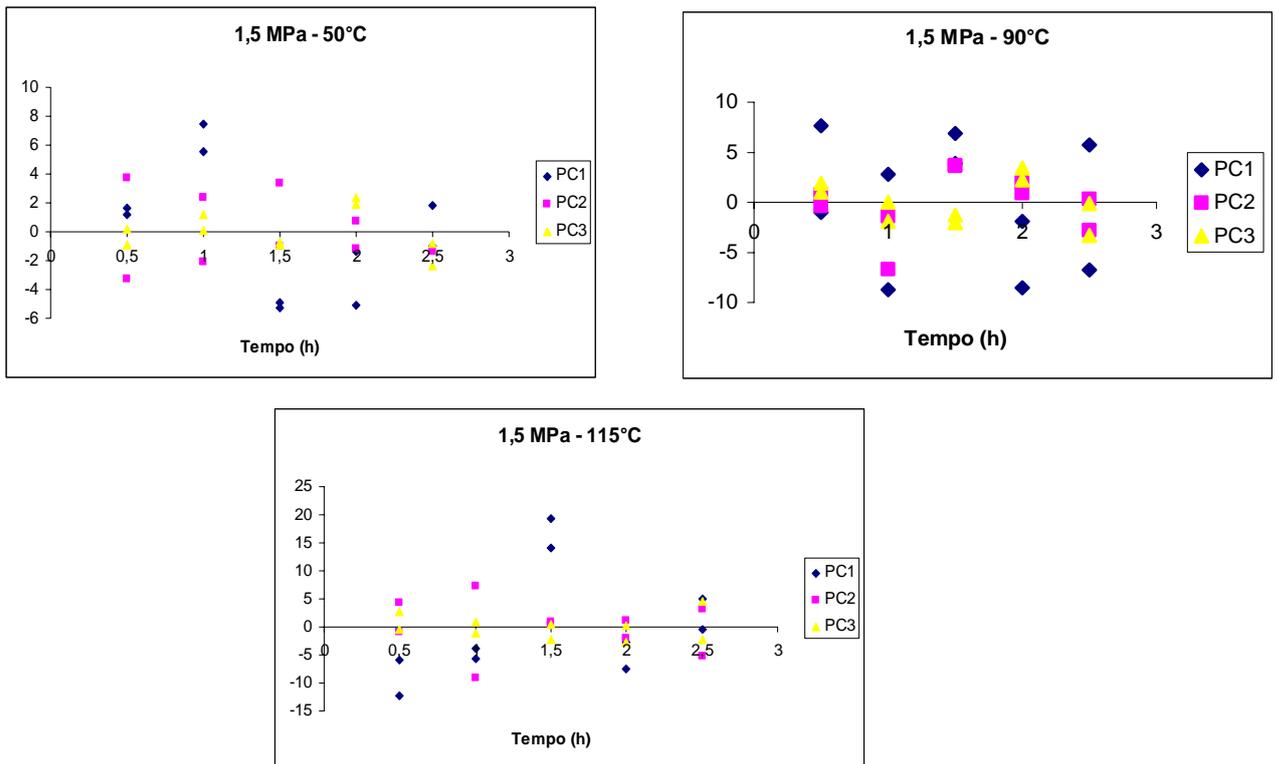


Figura 28. Gráficos dos 3 primeiros componentes principais x Tempo, para pressão de 1,5 MPa.

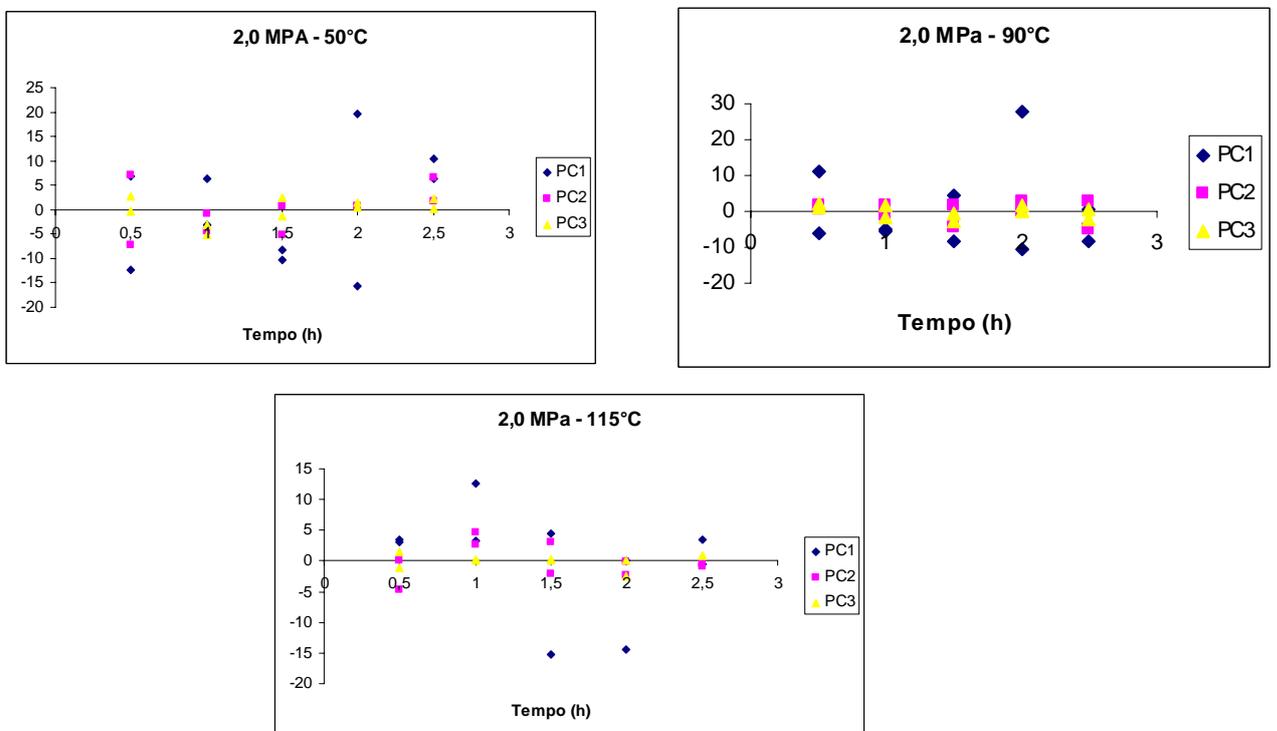
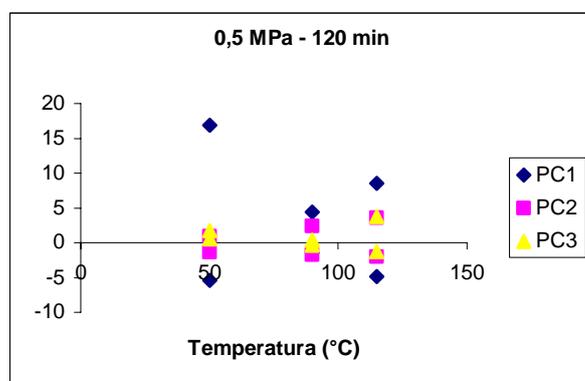
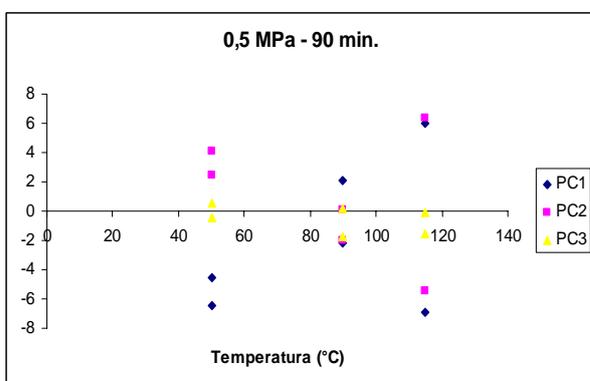
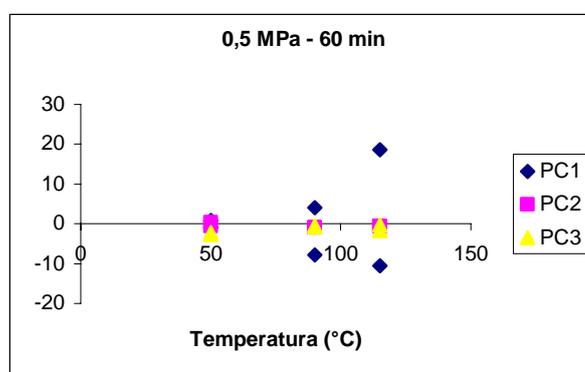
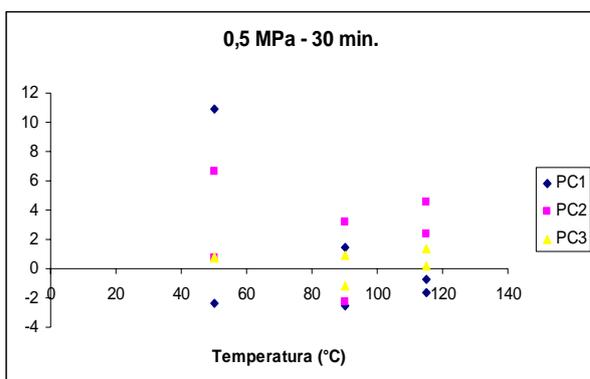


Figura 29. Gráficos dos 3 primeiros componentes principais x Tempo, para pressão de 2,0 MPa.

Observando-se os gráficos acima pode-se notar, que praticamente não há variação entre as diferentes condições de reação. No entanto analisando-se os componentes principais separadamente, nota-se que o componente principal 1 tem uma tendência a diminuir na temperatura de 50°C para as pressões de 0,5 e 1,0 MPa e na temperatura de 90°C para as pressões de 1,0 e 2,0 MPa. Para as demais condições o comportamento foi praticamente linear e os pontos muito próximos entre si. Em relação aos componentes principais 2 e 3 observa-se que estes quase não variaram, também tendo um comportamento linear. Dessa forma, pode-se concluir que o tempo influenciou nas modificações ocorridas nas ligninas durante as reações de oxidações somente em temperaturas mais baixas, fato observado também para a lignina Acetosolv de bagaço (LABAT, 2005). No entanto para lignina Acetosolv de bagaço o comportamento do componente principal 1 foi de aumento com o aumento do tempo de reação.

Abaixo estão os gráficos de componentes principais em função da temperatura para avaliação desta nas reações de oxidação.



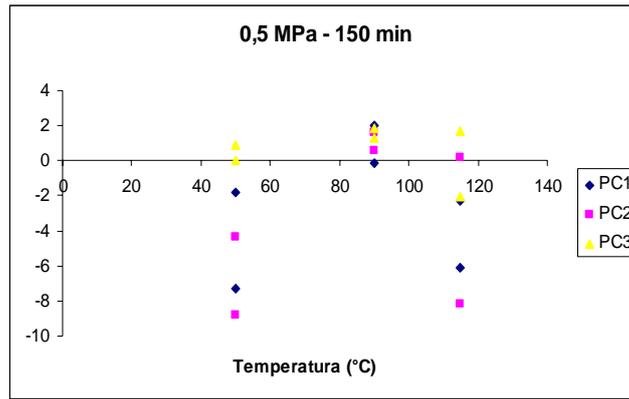
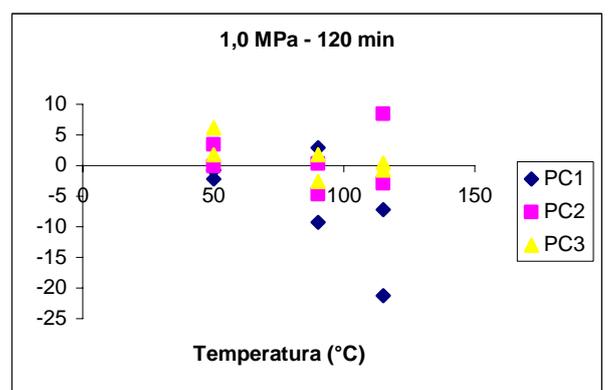
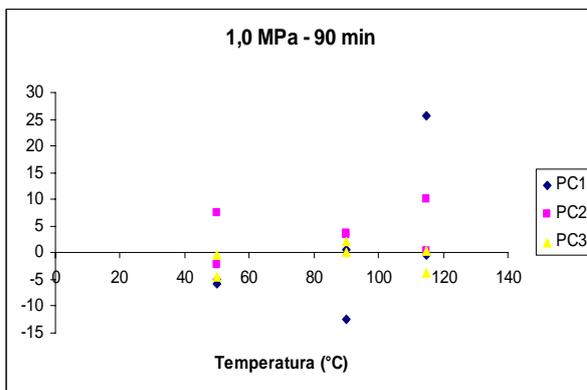
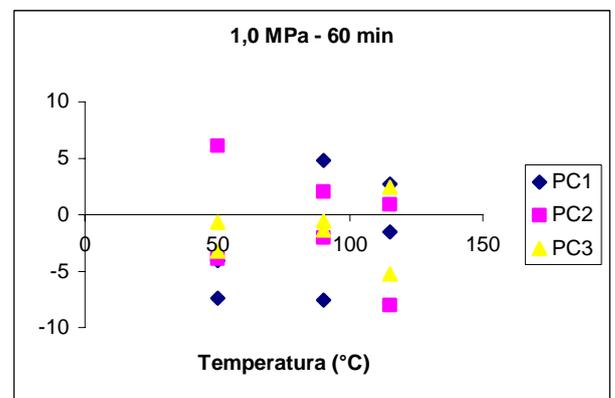
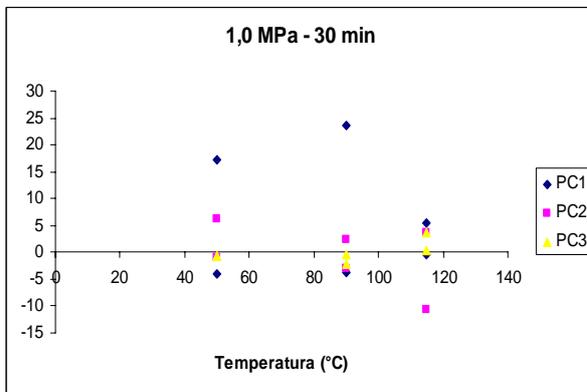


Figura 30. Gráficos dos 3 primeiros componentes principais x Temperatura, para pressão de 0,5 MPa



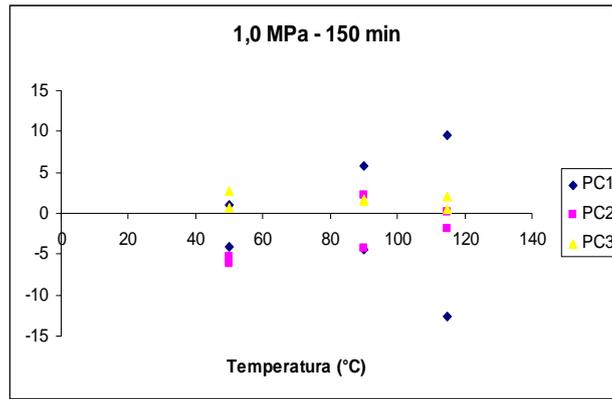
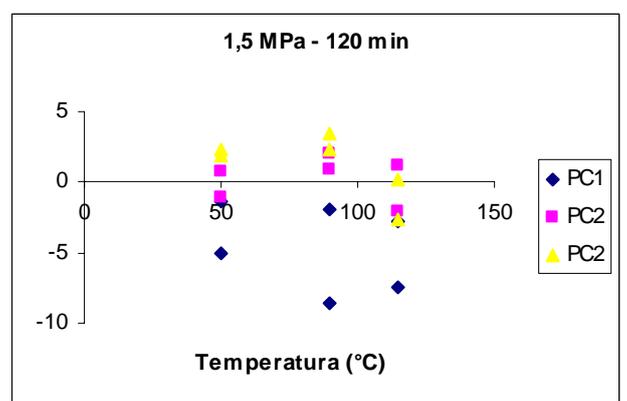
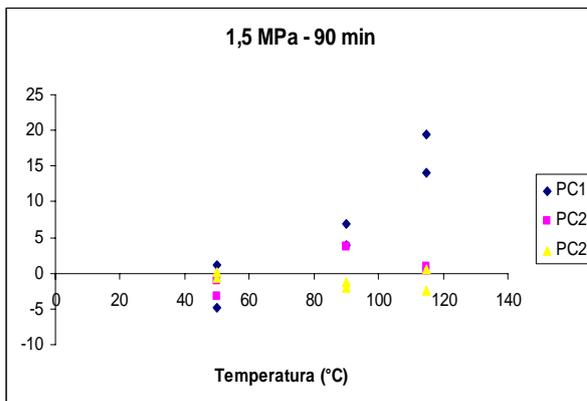
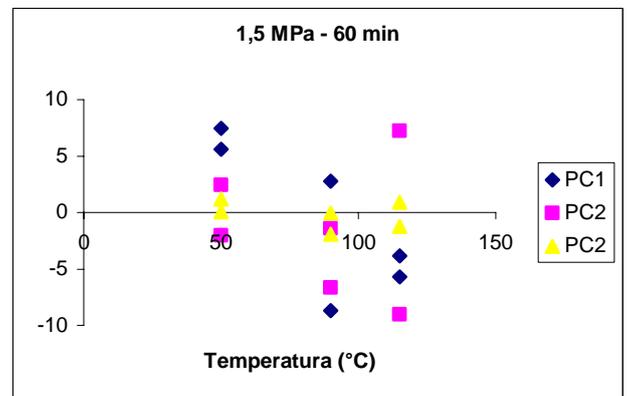
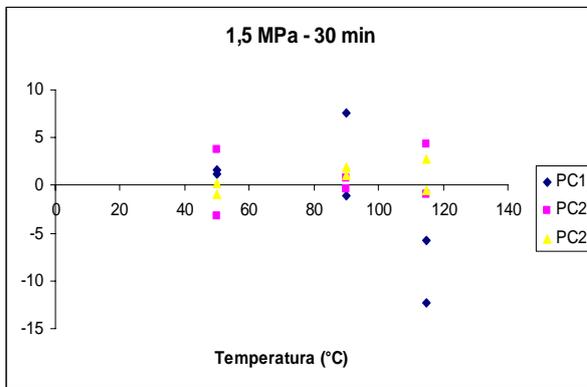


Figura 31. Gráficos dos 3 primeiros componentes principais x Temperatura, para pressão de 1,0 MPa



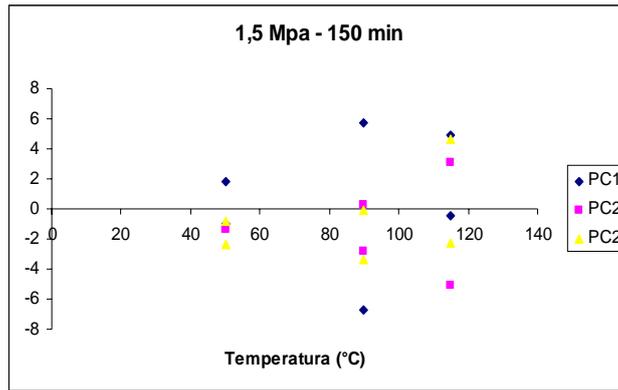
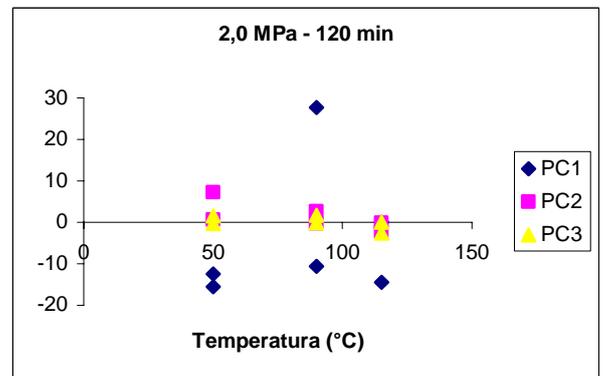
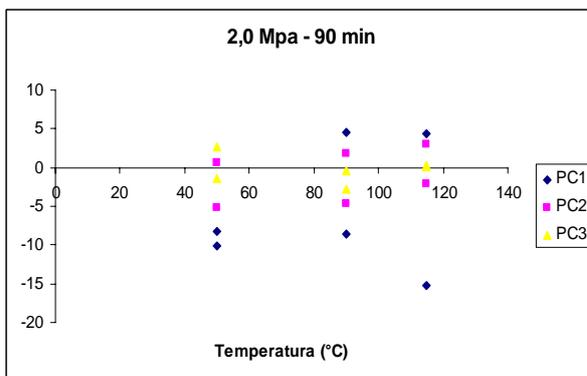
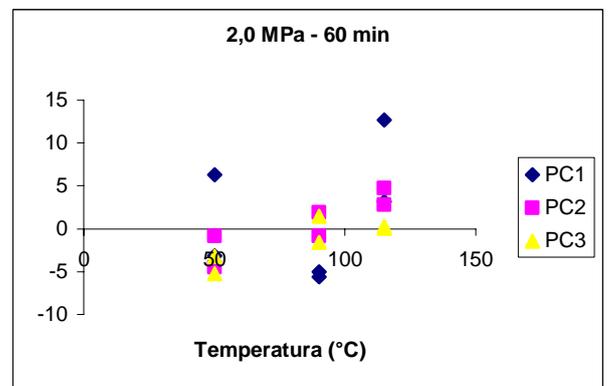
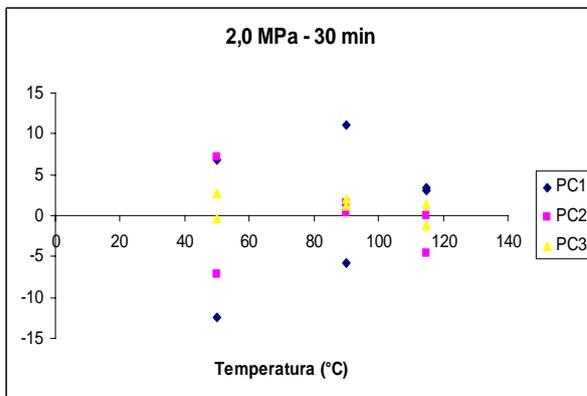


Figura 32. Gráficos dos 3 primeiros componentes principais x Temperatura, para pressão de 1,5 MPa



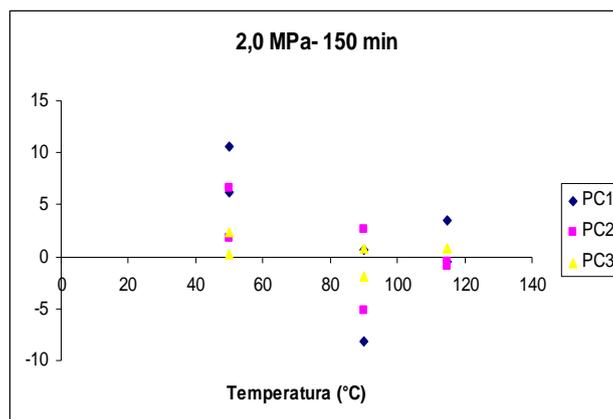


Figura 33. Gráficos dos 3 primeiros componentes principais x Temperatura, para pressão de 2,0 MPa

Analisando cada componente principal separadamente, nota-se que o componente principal 1 para o tempo de 60 min à pressão de 0,5 MPa, para o tempo de 150 min à pressão de 1,0 MPa e para o tempo de 90 min à pressão de 1,5 MPa, tem uma tendência a aumentar e para o tempo de 30 min à pressão de 0,5 MPa, tempo de 120 min à pressão de 1,0 MPa e tempo de 60 min à pressão de 1,5 MPa o componente principal 1 tem uma tendência a diminuir. Nas demais condições de reações o comportamento deste componente principal, como também para os componentes principais 2 e 3 é quase linear, sendo mais disperso entre si em comparação com os gráficos construídos com componentes principais contra tempo. Dessa forma pode-se concluir que a temperatura teve maior influência nas reações de oxidação que o tempo, fato observado também para as ligninas Acetosolv e explosão a vapor (FERRETTI E GONÇALVES, 2003). Os gráficos abaixo são de componente principal 1 em função de componente principal 2 para todas as pressões.

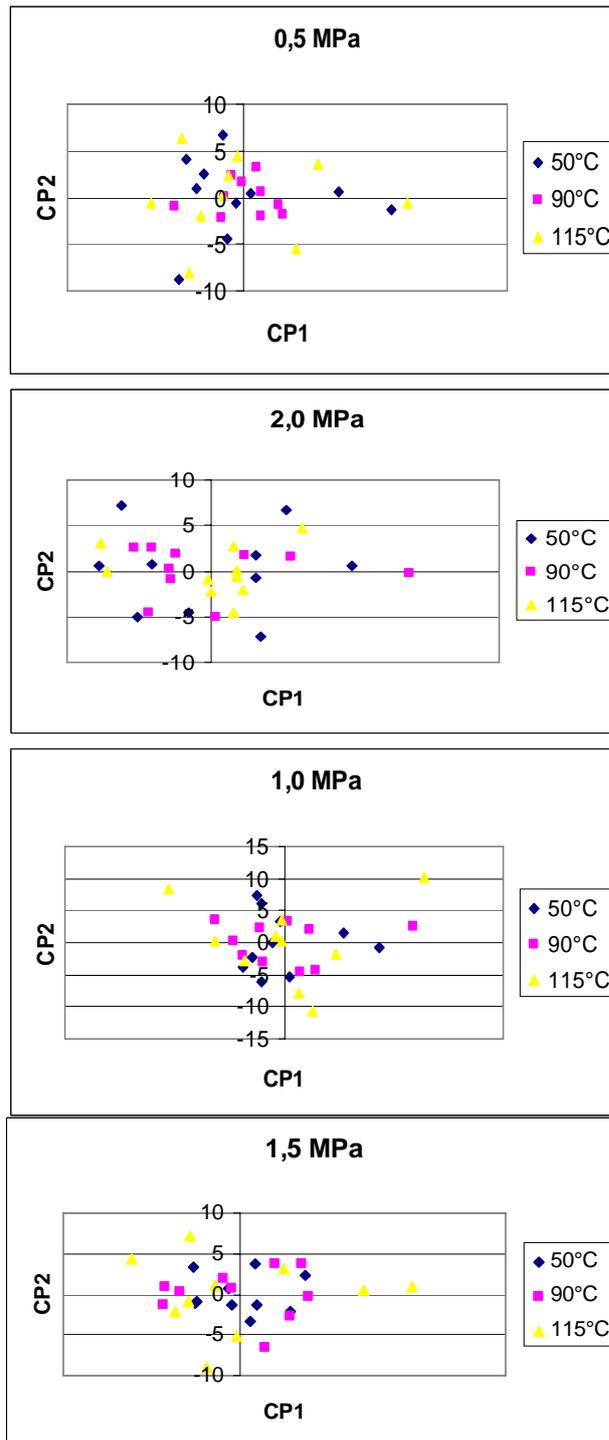


Figura 34. Gráficos de componentes principais separados por temperatura

Através dos gráficos acima nota-se que praticamente não há distinção entre as temperaturas nas reações de oxidação, pois os pontos estão muito próximos entre si e este fato ocorre para todas as pressões estudadas.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos das 48 polpações etanol/água da palha da cana-de-açúcar realizadas envolvendo a variação completa de tempo de reação (entre 1 e 4h) e pressão (entre 0,5 e 2 MPa) pode-se concluir que:

- o rendimento variou entre 48-59% e com o aumento do tempo de reação o rendimento das polpas se manteve praticamente o mesmo, e com o aumento da pressão houve um ligeiro aumento até 3 h e depois uma pequena queda;
- os valores de número kappa apresentaram uma tendência a diminuir com a pressão de 1,0 e 1,5 MPa e depois tornaram a aumentar com 2,0 MPa, acontecendo em todos os tempos estudados; já a variação do tempo não influenciou nos valores de número kappa.
- a viscosidade foi muito baixa e quase não variou com os tempos de reação, variando apenas com o aumento de pressão e sendo máxima à pressão de 0,5 MPa, ou seja, a pressão mais baixa.
- a partir do volume de reação, observou-se que somente a glucana foi preservada, no menor tempo de reação (1 h) e que ocorreu degradação com o aumento da pressão e a xilana e a lignina residual total foram degradadas em todos os tempos de reação.
- no caso do volume de ativação, ocorreu primeiro a degradação da lignina residual, depois a xilana e por último a glucana, fato interessante para o estudo, pois o maior interesse na obtenção das polpas é que ocorra a remoção da lignina para que o material se torne maleável. As ligninas que foram obtidas dos licores de polpação que possuem maiores valores de número kappa, tiveram os valores de energia de ativação (E_a) menores e o contrário aconteceu para as ligninas obtidas dos licores com menores valores de número kappa.
- a partir da análise dos espectros de FTIR após a análise de componentes principais, pôde-se concluir que a temperatura teve maior influência que o tempo nas reações de oxidação.
- por não haver abertura do anel, houve uma oxidação branda da lignina, no entanto não foi possível quantificar o quanto de oxigênio foi incorporado, pois essa análise depende de uma análise elementar.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar uma revisão dos métodos analíticos de hidrólise ácida e viscosidade;
- Realizar extração da palha da cana antes da reações de polpação;
- Estudar a possibilidade do uso dessa polpa para derivados de celulose, como tem sido feito para a polpa obtida do bagaço da cana;
- Realizar a caracterização das polioses para escolha de métodos mais adequados de polpação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, V.; CAPANEMA, E.; CHEN, C.; GRATZL, J.** *Comparative studies on oxidation of lignin model compounds with hydrogen peroxide using Mn(IV)-Me3TACN and Mn(IV)-Me4DTNE as catalyst.* *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 206, pp.37–51, 2003.
- ARMAS, C.M., BIANCHI, E.** *Aporte energético da indústria em Usina Sucro Alcooleira viabilidade econômica.* *STAB. Álcool e subproduto*, v.8, n. 5/6, p. 41-45, 1999.
- ASANO, T., NOBLE, W.J.** *Activation and reaction volumes in solution*, p. 407, 1978.
- ASTM** *Standard test methods for lignin in wood.*, ASTM Methods D 271-48, American Society for Testing Methods, Philadelphia, 1956.
- ATCHISON, J.E.** *Progress in the global use of non-wood plant fibers and prospects for their greater use in the future.* In: *Paper International*, Apr.-Jun., p.21, 1998.
- AZIZ, S., SARKANEN, K.** *Organosolv pulping – a review.* *TAPPI Journal*, v.72, p. 169-175, 1989.
- BENAR, P.; SCHUCHARDT, U. E NIMZ, H.** *Phenol-Formaldehyde Resins containing Acetosolv and Formacell Lignins from Eucalyptus grandis*, Resumos do Fourth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignin and other Wood Components, Recife, Brasil, p.2, 1995.
- BENDZALA, J., KOKTA, B.V.** *Optimization and fundamentals of high-yield pulping with ethanol.* *Wood Science Technology*, v.29, p. 467-479, 1995.
- BOZELL, J.J.; HOBERG, J.O.; DIMMEL, D.R.** *Heteropolyacid catalyzed oxidation of lignin and lignin models to benzoquinones.* *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 20 (1), pp. 19-41, 2000.
- CARASCHI, J.C., FILHO, S.P.C., 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, jul/set, 1996.
- CENBIO.** Disponível em: <http://www.cenbio.br>, 2003.
- CHUM, H.L.; PARKER S.K.; FEINBERG, D.A.; WRIGHT, J.D.; RICE, P.A.; SINCLAIR, S.A. E GLASSER, W.G.** *The Economic Contribution of Lignins to Ethanol Production from Biomass*, Solar Energy Research Institute, Golden-CO, pp. 1-90, 1985.
- CINTRA, L.A.** *Estudo da influência da pressão na reação de deslignificação de palha e bagaço de cana com uma mistura etanol/água*, Processo IC Fapesp 02/00935-5, (Relatório final), 2003.

- COSTA, S.M.; GONÇALVES, A.R.; PEREIRA, C.A.; COTRIM, A.R. E SILVA, F.T.** *Obtenção e ensaio cinético de uma formulação de liberação controlada contendo lignina oxidada e o herbicida 2.4-D*, XXXVI Congresso Brasileiro de Química, Associação Brasileira de Química, São Paulo, Resumos, p. 2T-40, 1996.
- COTRIM, A.R.; FERRAZ, A. E SILVA, F.T.** *Chelating Agents trough Oxidation of Sugar Cane Bagasse Lignin*, Proceedings of the 8th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry. Helsinki-Finlândia. pp 313-318, 1995.
- CURVELO, A.A.S., SANSÍGOLO, C.A.** *Cinética da polpação em etanol-água e propriedades da polpa de Eucaliptus globulus*. Anais do Congresso Anual De Celulose E Papel Da ABCTP, 27, São Paulo, 07-11 nov. p. 39-45, 1994a.
- CURVELO, A.A.S., DE GROOTE, R.A.M.C., BALOGH, D.T., MONTANARI, S., BOTARO, V.R.** *Seletividade em processos organossolv de deslignificação*. Anais do Congresso Latino-Americano De Deslignificação, 1, Vitória, 08-12 ago. p.67-71, 1994b.
- D'ALMEIDA, M.L.O.** *Celulose e Papel: Tecnologia da fabricação da pasta celulósica*, IPT/SENAI. São Paulo, 2ª ed., p. 169-218, 1998.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**
Agroecologia da cana de açúcar,
<http://iep.nma.embrapa.br/projetos/cana/agroeco.html>, 1998.
- FAIX, O.** *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Methods in Lignin Chemistry, S.Y. Lin e C.W. Dence (eds.), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, p. 83-109, 1992.
- FENGEL, D.; WEGENER, G.** *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin, Walter de Gruyter p. 613 , 1989.
- FERNANDEZ, N.** *Pulp and paper development from sugar cane bagasse*, Proceedings of Third International Non-Wood Fiber Pulping And Papermaking Conference, 3, Pequim, v. 1, p. 231-240, 1996.
- FERRETTI, L.P. E GONÇALVES A.R.** *Estudo cinético da oxidação de lignina em meio ácido*, 10º SIICUSP, São Carlos – SP, CD-ROOM 2002.
- FERRETTI, L.P. E GONÇALVES A.R.** *Acompanhamento cinético de reações de oxidação de lignina em meio ácido usando espectroscopia no ultravioleta e no infravermelho*, XXV Reunião anual da SBQ, Poços de Caldas-MG, 2002a.
- FERRETTI, L.P. E GONÇALVES A.R.** *Estudo cinético da oxidação química de ligninas em meio ácido*, Processo IC Fapesp 01/08121-4 (Relatório final), 2003.

- GARTNER, A., GELLERSTEDT, G.** *Oxidation of residual lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part I: Changes in hydrophilic groups.* Journal of Pulp and Paper Science 26 (12), pp. 448-454, 2000.
- GARTNER, A., GELLERSTEDT, G.** *Oxidation of residual lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part II: Elimination of chromophoric groups.* Journal of Pulp and Paper Science 27 (7), pp. 244-248, 2001.
- GOHEEN, D.W.** *Chemicals from Lignins*, Organic Chemicals from Biomass, I.S. Goldstein (ed.), CRC Press, Boca Raton, pp. 143-161, 1981.
- GOLDSMIDT, O.** *Ultraviolet Spectra*, Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions, K.V. Sarkanen e C.H. Ludwig (eds.), Wiley-Interscience, New York, pp. 241-266, 1971.
- GONÇALVES, A.R. E SCHUCHARDT, U.** *Oxidation of Hydrolytic Eucalyptus Lignin with Oxygen in Acetic Acid*, Proceedings of Second Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components, UNICAMP - Campinas pp. 91-96, 1991.
- GONÇALVES, A.R. E SCHUCHARDT, U.** *Depolymerization of Hydrolytic Eucalyptus Lignin with Molecular Oxygen in Acetic Acid*, Extended Abstract of Second European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Grenoble-França, pp. 147-148, 1992.
- GONÇALVES, A.R.; SCHUCHARDT, U.; MEIER, D. E FAIX, O.** *Production of Vanillin and Vanillic Acid by Oxidation of Organocell Lignin with Molecular Oxygen*, Proceedings of Third Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components, UFMG - Belo Horizonte, pp. 253-256, 1993.
- GONÇALVES, A.R.; SCHUCHARDT, U.; MEIER, D. E FAIX, O.** *Oxidation of Lignin Model Dimers with Molecular Oxygen in Acidic Media*, Proceedings of 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Helsinki-Finlândia, Vol. II, pp. 331-336, 1995a.
- GONÇALVES, A.R.; SCHUCHARDT, U.; MEIER, D. E FAIX, O.** *Evaluation of the Oxygenation Grade of Oxidized Lignins by Analytical Pyrolysis-Gas Chromatography*, Proceedings of Fourth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components, UFPE – Recife, pp. 228-231, 1995b.
- GONÇALVES, A.R.** *Oxidação de ligninas e Modelos de Lignina com Oxigênio Molecular em Meio Ácido*, Instituto de Química – UNICAMP (Tese de Doutorado), 1995.
- GONÇALVES, A.R.; SCHUCHARDT, U.; MEIER, D. E FAIX, O.** *Pyrolysis-gas chromatography of the macromolecular fractions of oxidized Organocell lignins*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 40-41, 543-551, 1997.

- GONÇALVES, A.R.; URBANO, M.P.; COTRIM, A.R. E SILVA, F.T.** *Oxidation of Lignin-Containing Liquor from Acetosolv Pulping of Sugar-Cane Bagasse*, Proceedings of 9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Quebec-Canadá, Oral Presentations, pp. 14-1 - 14-3, 1997a.
- GONÇALVES, A.R.; OVIEDO, M.A.S.; URBANO, M.P.; COTRIM, A.R. E SILVA, F.T.** *Chelating Agents Through the Oxidation of Acetosolv Lignin*, Proceedings of Fifth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components, Curitiba-PR, pp. 84-91, 1997b.
- GONÇALVES, A.R.; URBANO, M.P.; COTRIM, A.R. E SILVA, F.T.** *Eficiência de Sais de Cobalto e Manganês na Oxidação da Lignina Presente no Licor de Polpação Acetosolv*, Trabalhos Técnicos 9º Congresso Brasileiro de Catálise, Águas de Lindóia-SP, vol. 1, pp. 456-461, 1997c.
- GONÇALVES, A.R.; COTRIM, A.R.; SILVA, F.T. E FERRAZ, A.** *Modification of Organosolv Lignins by Oxidation*, Proceedings of Second International Symposium on Natural Polymers and Composites - ISNAPol/98, Atibaia-SP, pp. 255-259, 1998.
- GONÇALVES, A.R.; OVIEDO, M.A.S.; COTRIM, A.R.; SILVA, F.T. E FERRAZ, A.** *Evaluation of Oxidized Acetosolv Lignins as Chelating Agents*, Proceedings of 10th European Conference and Technology Exhibition Biomass for Energy and Industry, Würzburg-Alemanha, pp. 519-521, 1998a.
- GONÇALVES, A.R.; OVIEDO, M.A.S.; COTRIM, A.R. E SILVA, F.T.** *Improvement of the Chelating Capacity of Sugarcane Bagasse Lignin through Oxidation with Polyphenoloxidase*, 7th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, Vancouver-Canadá, Poster Presentation, vol. B, pp. B171-B173, 1998b.
- GONÇALVES, A.R. E SCHUCHARDT, U.** *Oxidation of Organosolv Lignins in Acetic Acid: Influence of Oxygen Pressure*, Applied Biochemistry and Biotechnology, 77-79, 127-132, 1999a.
- GONÇALVES A.R. E SCHUCHARDT, U.** *Kinetic Study of the Oxidation of Lignin Model Dimers and Monomers with Oxygen in Acidic Media*, Proceedings of 10th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Yokohama-Japão, Vol. I - Oral Presentations, pp. 228-231, 1999b.
- GONÇALVES, A.R.** *Oxidation of Milled Wood Lignins of Eucalyptus grandis and Picea abies*, Proceedings of 10th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Yokohama-Japão, Vol. II - Poster Presentations, pp. 88-91, 1999a.

- GONÇALVES, A.R.** *Study of the Oxidation Mechanism of Lignins and Characterization of the Macromolecular Products*, Proceedings of 10th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Yokohama-Japão, Vol. II - Poster Presentations, pp. 98-101, 1999b.
- GONÇALVES, A.R. E BENAR, P.** *Modification and Utilization of Organosolv Lignins*, Natural Polymers and Agrofibers Composites, Frollini, E; Leão, A.L. and Mattoso, L.H.C. (eds), pp. 91-114, 2000.
- GONÇALVES, A.R. E LUZ, S.M.** *Remoção de Metais Pesados de Efluentes Utilizando a Lignina Kraft de Eucalipto*, Catálisis y Adsorbentes para el Medio Ambiente y Calidad de Vida, CYTED subprograma V.6 - Desarrollo de Adsorbentes para la Remoción de Melates pesados en efluentes industriales, Gerardo Rodríguez-Fuentes, Pedro Ávila García (Eds.), Madrid, capítulo 5.5, pp. 159-168, 2000.
- GONÇALVES, A.R. E BENAR, P.** *Hydroxymethylation and Oxidation of Organosolv Lignins and Utilization of the Products*, Bioresource Technology, 79(2), 103-111, 2001.
- GONÇALVES A.R. E SCHUCHARDT, U.** *Hydrogenolysis of Lignins – Influence of the Pretreatment Using Microwave and Ultrasound Irradiations*, Applied Biochemistry and Biotechnology. 98-100, 1213-1219, 2002.
- GONÇALVES A.R. E SOTO-OVIEDO, M.A.** *Production of chelating agents through the enzymatic oxidation of Acetosolv sugarcane bagasse lignin*, Applied Biochemistry and Biotechnology. 361-365, 2002.
- GONÇALVES A.R. E RUZENE, D.S.** *Influence of the pressure in ethanol/water pulping of sugarcane bagasse*, Applied Biochemistry and Biotechnology. 105-107, 2003.
- GOYAL, G.C., LORA, J.H., PYE, E.K.** *Autocatalyzed organosolv pulping of hardwoods: Effect of pulping conditions on pulp properties and characteristics of soluble and residual lignin*. TAPPI Journal, v. 75, p. 110-116, 1992.
- ICIDCA** Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar. "La Indústria de los Derivados de la Caña de Azúcar". Havana: ICIDCA, 1987.
- JEYASINGAN, J.T.** *Critical analysis of straw pulping methods-world wide. Nonwood Plant Fiber Pulping*, TAPPI Press. Progress. Report n.18, p.103, 1998.
- KADLA, J.F.; CHANG, H.M.; JAMEEL, H.** *The reactions of lignins with high temperature hydrogen peroxide - Part 2. The oxidation of kraft lignin*. Holzforschung 53 (3), pp.277-284, 1999.
- KLEINERT, T.N.** *Organosolv pulping with aqueous alcohol*. Tappi, v. 57, p. 99-102, 1974.

- LABAT, G.A.A.** *Oxidação em meio ácido de ligninas obtidas por diferentes processo*, Processo IC FAPESP: 03/08241-5 (Relatório Final), 2005.
- LAIDLER, K.J.** *Reaction Kinetics*. Pergamon Press, v.2. p. 26-36, 1996.
- LORA, E.S.; HAPP, J.F.; CORTEZ, L.A.B.** *Caracterização e Disponibilidade da Biomassa*, Tecnologias de conversão energética da biomassa – série sistemas energéticos ii. Edua/efei, p. 5-37, 1997.
- LUZ, S. M.** *Celulose de bagaço e palha de cana-de-açúcar: modificação química e aplicação em compósitos como reforço do polipropileno*. Lorena: Departamento de Biotecnologia - FAENQUIL. 91 p (Dissertação de Mestrado), 2004.
- MAGALHÃES, P.S.G., BRAUNBECK, O.A.** "Colheita da cana de açúcar verde: Energia renovável para uma agricultura sustentável." Disponível em: <<http://www.agrobrasil.com.br>>, 2004.
- McDONOUGH, T.J.** *The chemistry of organosolv deslignification*. Tappi Journal, v.76, p. 186-193, 1993.
- MINOR, J.L.** *Production of unbleached pulp*, DENCE, C.W., REEVE, D.W. *Pulp Bleaching: Principles and Practice*, Atlanta: TAPPI Press, p. 363-377, 1996.
- NASCIMENTO, E.A. E SCHUCHARDT, U.** *Coqueificação de Lignina proveniente da hidrólise ácida de eucalipto em um forno cilíndrico de bancada*, Química Nova, 10, 93-98, 1987.
- NETO, B.B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E.** *Como fazer experimentos*, Campinas: Editora UNICAMP, 2 ed, 2003.
- NIMZ, H.H.** *Beech Lignin – Proposal of a Constitutional Schem*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Vol 13, 313-321, 1974.
- PAIVA, L.M.C.** *Cultivo de Candida utilis em hidrolisados ácidos de bagaço de cana*. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro UFRJ (Tese de Mestrado), 133p., 1980.
- PASZNER, L., CHO, H.J.** *Organosolv pulping: acidic catalysis options and their effect on fiber quality and delignification*. TAPPI Journal, v. 72, p. 135-142, 1989.
- PASZNER, L., BEHERA, N.C.** *Topochemistry of softwood deslignification by alkali earth metal salt catalysed organosolv pulping*. Holzforschung, v. 43, p. 159-168, 1989.

- PEREIRA, C.A.; SOUZA, M.C.O.; FERRAZ, A.; SILVA, F.T.; COTRIM, A.R., ROCHA, G.J.M. E BRUNS, R.E.** *A Mathematical Model for Estimating Release Rates of Diuron from Diuron/Sugar Cane Bagasse Formulations obtained under Different Conditions*, Resumos do Fourth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignin and other Wood Components, Recife, p.96, 1995.
- PEREZ, D.S., CURVELO, A.A.S.** *Kinetics of acetone-water organosolv delignification of Eucalyptus urograndis.* Proceedings of The International Symposium On Wood And Pulping Chemistry, 8, 6-9 jun, Finland, v. 2, 1995.
- RAYMOND, A. Y., AKHTAR, M.** *Developments in Organosolv Pulping - An Overview.* Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry. New York: Jonh Wiley & Sons, p.69, 1998.
- ROCHA, G.J.M., SILVA, F.T., SCHUCHARDT, U.,** *Improvment of a rapid UV spectrophotometric method for determination of lignin in alkaline solutions.* Proceeding of the third Brazilian Symposium on the Chemitry of Lignins and other wood components, Belo Horizonte, Program and abstracts, p. 73, 1993.
- ROCHA, G.J.M, SILVA, F.T., ARAÚJO, G.T, APRIGIO, A.A.S** *A fast method for determination of cellulose and polyoses by HPLC,* In: 5th Brazilian Symposium on the chemistry of lignin and other wood components, Curitiba, Brasil, 1997.
- RUZENE, D.S.** *Influência da pressão e da reciclagem do solvente na polpação etanol/água do bagaço de cana e estudo da branqueabilidade enzimática da polpa obtida.* Lorena: Faculdade de Engenharia Química de Lorena, (Dissertação de Mestrado), 2001.
- SALES, F.G.; ABREU, C.A.M.; PEREIRA, J.A.F.R.** *Catalytic Wet-Air Oxidation of Lignin in a Three-Phase Reactor with Aromatic Aldehyd Production.* Brazilian Journal of Chemical Engineering, v.21, n.2, pp.211-218, 2004.
- SARKANEN, K.V.** *Chemistry of solvent pulping,* TAPPI Journal, v. 73, 215-219, 1990.
- SAROHA, A.K. WADHWA, R.K., CHANDRA, S.** *Soda recovery from non-wood spente pulping liquor,* Appita Journal, 107-110, 2003.
- SCHUCHARDT, U., MATOS, F.A.P., LEAL, C., e PEIXOTO, E.M.A .** *Química Nova* 3, 161-163, 1980.

SEYE OMAR, CORTEZ, LUÍS AUGUSTO BARBOSA AND GÓMEZ, EDGARDO OLIVARES. *Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos.* Proceedings of the 3° Encontro de Energia no Meio Rural, Campinas (SP, Brazil) [online]. Available from World Wide Web: http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC00000002200000200022&lng=en&nrm=iso, 2000.

SHELDON, R.A. E KOCHI, J.K. *Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York, pp. 121-133, 315-328, 1981.

SILVA, F.T. *Obtenção de insumos químicos a partir do aproveitamento integral do bagaço de cana.* Campinas: Instituto de Química – UNICAMP, (Tese de Doutorado), 1985.

SILVA, F.T.; PEREIRA, C.A.; COTRIM, A.R.; FERRAZ, A. E WILKINS, R.M. *Studies of processing parameters on the release rates of diuron in controlled release formulations*, Proceedings of the Third Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignin and other Wood Components, Belo Horizonte, pp. 265-268, 1993.

SJÖSTRÖM E. *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications.* 2 ed. Academic Press, 1993.

SOUZA, J.A.; FERRAZ, A.; MEI, L.I; SILVA, F.T.; COTRIM, A. E ROCHA, G.J.M. "Influences of the Structural Lignin Characteristics on the Release Rate of the Herbicide 2,4D in Controlled Release System" Resumos do Fourth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignin and other Wood Components, Recife, p. 95, 1995.

STOCHEL, G., ELDIK, R. *Elucidation of inorganic reaction mechanisms through volume profile analysis.* Coordination Chemistry Reviews, v. 187, p. 329-332, 1999.

TAPPI – Technical Association of the pulp and paper industry, TAPPI Standard Methods, T 230 om-82, 1982.

TAPPI – Technical Association of the pulp and paper industry, TAPPI Standard Methods, T 236 om-85, 1985.

ÚNICA União de Agroindústrias Canavieira de São Paulo. www.jornalcana.com.br, 2005.

van Ness, J.H. *Vanillin* "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, New York, 3a. edição, vol. 23, pp. 704-716, 1983.

VÁSQUEZ, G., ANTORRENA, G., GONZÁLEZ, J. *Kinetics of acid-catalysed delignification of Eucalyptus globulus wood by acetic acid.* Wood Science Technology, v. 29, p. 267-275, 1985.

VILLAR, J.C.; CAPEROS, A.; GARCIA-OCHOA, F *Oxidation of hardwood kraft-lignin to phenolic derivatives. Nitrobenzene and copper oxide as oxidants*, Journal of Wood Chemistry and Technology, 17 (3): 259-285, 1997.

VILLAR, J.C.; CAPEROS, A.; GARCIA-OCHOA, F *Oxidation of hardwood kraft-lignin to phenolic derivatives with oxygen as oxidant*. Wood Science and Technology, 35 (3), pp.245-255, 2001.

YONN, S.H., LABOSKY, J., BLANKERNHORN, P.R. *Ethanol-Kraft pulping and papermaking properties of aspen and spruce*. Tappi Journal, v.80, n.1, p. 203-210, 1997.

YOUNG, R.A., AKHTAR, M. *Developments In Organosolv Pulping – An Overview*. In: *Environmentally Friendly Technologies For The Pulp And Paper Industry*. New York: John Wiley & Sons, p. 5-69, 1998.

WAHLE, I. *Revista DuPont*, 13, 6, 1990.