

ANA PAULA SACCO

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO
COMPORTAMENTO TÉRMICO DE LIGNINAS
EXTRAÍDAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E
DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos à obtenção do título de Doutor em Química

Orientadora: Profa. Dra. Marisa Spirandeli Crespi

Araraquara

2008

ANA PAULA SACCO

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 15 de agosto de 2008.

BANCA EXAMINADORA



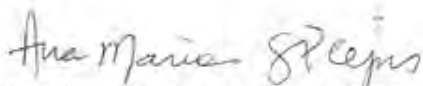
Profª Drª Marisa Spirandeli Crespi (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



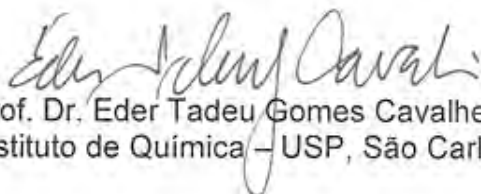
Prof. Dr. Fernando Luis Fertoni
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, São José do Rio Preto



Prof. Dr. Luis Vitor Silva do Sacramento
Faculdade de Ciências Farmacêuticas – UNESP, Araraquara



Profª Drª Ana Maria de Guzzi Plepis
Instituto de Química – USP, São Carlos



Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavaleiro
Instituto de Química – USP, São Carlos

Dedico este trabalho
Aos meus amados pais Paulo e Leonor,
Ao meu querido irmão Paulo Antônio
E a minha querida sobrinha Yasmim.

AGRADECIMENTOS

À Deus.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro.

À Marisa Spirandeli Crespi pela orientação e principalmente pela amizade e paciência nas questões acadêmicas e pessoais.

Ao Clóvis Augusto Ribeiro pela amizade e pelas inúmeras discussões científicas.

Ao Luis Vitor pelo acesso as dependências do Horto e pelas inúmeras risadas.

Ao pessoal da Usina de Araras pela coleta do material.

A Irene pelas medidas de infravermelho, à Sílvia e ao Nivaldo pelas medidas de RMN e para o Bruno pelas últimas análises de TG.

Aos amigos do grupo pelo convívio agradável.

Às “meninas” da biblioteca pelo auxílio em todos estes anos.

As “meninas” da sessão de pós-graduação pelo atendimento e paciência.

Aos meus amados amigos: Nenê, Gica, Hilton, Saúva, Léo, Piricas, Teds; apesar de alguns de vocês estarem um pouquinho longe não deixam de estarem presentes.

Aos queridos casais: Paulo e Kazuko, André e Regiane, Luciana e Ígor; e ao pequeno Yuri pela amizade.

Ao amado, Eiti, pela alegria que traz à minha vida.

Aos Funcionários e Docentes do Instituto de Química.

*Ninguém pode construir em teu lugar as pontes que precisarás passar, para
atravessar o rio da vida - ninguém, exceto tu, só tu.*

*Existem, por certo, atalhos sem números, e pontes, e semideuses que se oferecerão
para levar-te além do rio; mas isso te custaria a tua própria pessoa; tu te hipotecarias
e te perderias.*

Existe no mundo um único caminho por onde só tu podes passar.

Onde leva? Não perguntes, segue-o!

Nitchze

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

1.1 Nome: Ana Paula Sacco

1.2 Nascimento: 27/06/1977

1.3 Nacionalidade: Brasileira

1.4 Naturalidade: Junqueirópolis – SP

1.5 Estado civil: Solteira

1.6 Filiação: Paulo Sacco

Leonor Marqueti Sacco

1.7 Profissão: Química

1.8 Documento de identidade: RG. 28.054.414-5

1.9 Cadastro de Pessoa Física: 213.837.878-08

1.10 Endereço Pessoal: Av. Antônio de Pádua Correa – São José – Araraquara-
SP - CEP: 14800-500

1.11 Endereço Profissional: Instituto de Química, UNESP/Araraquara

Departamento de Química Analítica

Caixa Postal 355, Araraquara-SP

CEP: 14801-970

Fone: (16) 3301-6600 / ramal 6735

e-mail: apscco@iq.unesp.br

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA:

2.1. Bacharel em Química, curso concluído em dezembro de 2000, no Instituto de Química, UNESP, Campus de Araraquara.

2.2. Mestre em Química, dissertação intitulada “*Estudo dos mecanismos de gelatinização de híbridos siloxano-polioxietileno dopados com lítio: correlação entre a condutividade iônica, o ambiente local e a dinâmica dos íons lítio*”, Área de Concentração: Química, concluído em outubro de 2003, no Instituto de Química/ UNESP - Campus de Araraquara.

2.3. Doutorado em Química, tese intitulada **“Caracterização e estudo do comportamento térmico de ligninas extraídas de duas fontes de biomassa: bagaço de cana-de-açúcar e dos resíduos sólidos urbanos”**, Área de Concentração: Química, em andamento, no Instituto de Química/UNESP - Campus de Araraquara.

3. PARTICIPAÇÃO EM REUNIÕES CIENTÍFICAS

- **“Estudo da secagem de materiais híbridos sílica-PMMA preparados pelo processo sol-gel”**, apresentado no 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, realizado em São Pedro/SP no período entre 03 a 06 de dezembro de 2000.
- **“Estudo da secagem de materiais híbridos sílica-PMMA preparados pelo processo sol-gel”**, apresentado no XXIII Encontro Regional de Química, realizado em Araraquara/SP no período entre 21 a 26 de outubro de 2001.
- **“Relationships between ionic conductivity and local structure in Li⁺-doped siloxane-poly(oxyethylene) ormolytes during gelation”**, apresentado no 8th International Conference on Electronic Ceramics and their applications, realizado em Roma/Itália no período entre 25 a 28 de agosto de 2002.
- **“Estudo das propriedades estruturais e da condução iônica de materiais híbridos siloxano-poléter dopados com sais de lítio”**, apresentado no XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, realizado em Natal/RN no período entre 09 a 13 de dezembro de 2000.
- **“Relaxation relationships between ionic conductivity and local structure in Li⁺-doped siloxane-poly(oxyethylene) ormolytes during gelation”**, apresentado no I Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, realizado em São Pedro/SP no período entre 04 a 07 de julho de 2002.
- **“Gelatinização de ormolytes siloxano-POE: correlação entre estrutura e condução iônica”**, apresentado no XIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, realizado em Araraquara/SP no período entre 01 a 05 de dezembro de 2002.

- **“Correlation between ionic conductivity and local dynamical behavior of cations in lithium-doped siloxano-polyeters hybrids during gelation”**, XII International Workshop on Sol-Gel Science and Technology – Sydney, Australia, realizado em 22 de Agosto de 2003.
- **“Comportamento térmico de ligninas extraídas dos compostos provenientes dos resíduos sólidos urbanos”**, apresentado no V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, realizado em Poços de Caldas/MG no período entre 02 a 05 de abril de 2006.
- **“Estudo cinético de decomposição de material lignocelulósico obtido a partir da biomassa dos resíduos sólidos urbanos (RSU)”**, apresentado no 14º Encontro Nacional de Química Analítica, realizado em João Pessoa/PB no período entre 07 a 11 de outubro de 2007.
- **“Estudo cinético de decomposição de lignina obtida a partir da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar”**, apresentado no 14º Encontro Nacional de Química Analítica, realizado em João Pessoa/PB no período entre 07 a 11 de outubro de 2007.
- **“Estudo cinético de decomposição de lignina obtida a partir da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar”**, apresentado no III Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas, realizado em São Carlos/SP no dia 05 de novembro de 2007.

4. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

- Sacco, A. P.; Dahmouche, K.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H. “Estudo da secagem de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel”, **Eclética Química**, v.27 (n.esp), p.19-26, 2002.
- Sacco, A. P.; Dahmouche, K.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H. “Electrical percolation during gelation of lithium doped siloxane-poly(oxyethylene) hybrids”, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 32, p.303, 2004.

5. TRABALHOS CIENTÍFICOS SUBMETIDOS À PUBLICAÇÃO

- Sacco, A. P.; Crespi, M. S.; Ribeiro, C. A. "Extraction, characterization and the kinetic parameters obtained for dioxane lignin from sugarcane bagasse biomass", **Eclética Química**, 2008.
- Sacco, A. P.; Crespi, M. S.; Ribeiro, C. A. "Kinetic compensation effect of lignin obtained of two biomass sources: urban solid residues (USR) and sugarcane bagasse", **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, apresent 14 ICTAC.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS	14
RESUMO	15
ABSTRACT	16
1- INTRODUÇÃO	17
2 – OBJETIVOS	22
3 – REVISÃO DA LITERATURA	22
3.1 – Resíduos Sólidos Urbanos (RSU)	22
3.2 - Compostagem	24
3.3 - Biomassa	30
3.4 - A Lignina	34
3.5 - Estudo cinético de decomposição térmica	41
3.5.1 - Determinação dos parâmetros cinéticos	41
3.5.2 - Efeito de compensação cinética.....	46
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1 – Obtenção da amostra bruta de bagaço de cana-de-açúcar	48
4.2 – Obtenções das amostras brutas dos compostos dos resíduos sólidos urbanos (RSU)	48
4.2.1- Coleta dos RSU das diferentes leiras	50
4.2.2- Medidas de temperatura das leiras	50
4.2.3- Medidas <i>in situ</i> de pH do material amostrado das leiras	51
4.2.3 - Tratamento das amostras dos RSU	51
4.3 – Reagentes utilizados nas extrações	52
4.4 – Procedimentos para obtenção das ligninas	53
4.4.1 – Extração preliminar com água destilada	53
4.4.2 – Extração dos ácidos graxos com uma mistura de clorofórmio/metanol.....	54
4.4.3- Extração da lignina.....	54

4.4.3.1- Extração da lignina referência.....	55
4.4.3.2- Extração da lignina das amostras de RSU	56
4.5 – Caracterização	56
4.5.1 – Análise Térmica (TG/DTG – TG/DTA).....	57
4.5.2 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	57
4.5.3 – Ressonância magnética nuclear de ¹³ C no estado sólido	58
4.5.4 - Fluorescência de Raios-X	58
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	58
5.1 - Análises dos compostos dos RSU das diferentes leiras.....	59
5.1.1 - Valores médios de temperatura das leiras e pH	59
5.1.2 – Análise Térmica dos compostos dos RSU crus.....	62
5.1.3 – FTIR dos compostos dos RSU crus	67
5.2 - Caracterização da lignina obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar	70
5.2.1- Análise Térmica	70
5.2.2 - FTIR	75
5.2.3 - RMN de ¹³ C no estado sólido.....	77
5.3 - Caracterização das ligninas obtidas a partir dos compostos dos RSU	78
5.3.1- Análise Térmica	78
5.3.2 – Fluorescência de raios - X.....	82
5.3.3 - FTIR	84
5.3.4 - RMN de ¹³ C no estado sólido.....	88
5.4 – Comparação das técnicas de caracterização das ligninas obtidas a partir dos RSU com o material referência obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar.	90
5.4.1 – Análise térmica.....	90
5.4.2 – FTIR	93
5.4.3 – RMN de ¹³ C no estado sólido	97
5.5 - Estudo cinético de decomposição térmica.....	99
5.5.1- Cálculos dos valores de energia de ativação e fator pré-exponencial	99
5.5.2- Efeito de compensação cinética.....	108
6 – CONCLUSÕES	110
7 – PERSPECTIVAS FUTURAS	111
Referências	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de humificação	29
Figura 2- Proposta estrutura de lignina de angiospermas.	33
Figura 3 – Estrutura representativa das unidades presentes na lignina	35
Figura 4 – Fotos esquematizando o sistema SANECOM de compostagem, Araras-SP.	49
Tabela 4 – Valores médios de temperatura e valores estimados de pH para as leiras amostradas.	59
Figura 5 - Curvas TG (a), DTG (b) para as amostras cruas de RSU de leiras em diferentes estágios de compostagem (7, 30, 60 e 150 dias), sob atmosfera de ar sintético.....	64
Figura 6 – Curvas DTA para as amostras cruas de RSU de leiras em diferentes estágios de compostagem (7, 30, 60 e 150 dias), sob atmosfera de ar sintético.....	67
Figura 7- Espectros de absorção na região do infravermelho para amostras de composto cru de RSU de diferentes leiras em diferentes tempos de compostagem (7, 30, 60 e 150 dias).	68
Figura 8 – Curvas TG: da amostra de bagaço moído, da lignina LR e LRp e do resíduo da extração com dioxano, em atmosfera de ar sintético.....	71
Figura 9 – Curvas DTG : da amostra de bagaço moído, da lignina LR e LRp e do resíduo da extração com dioxano, em atmosfera de ar sintético.	71
Figura 10 – Curvas DTA: da amostra de bagaço moído, da lignina LR e LRp e do resíduo da extração com dioxano, em atmosfera de ar sintético.	74
Figura 11 – Espectros FTIR para as ligninas LR (a) e LRp (b).....	76
Figura 12 – Espectros de ¹³ C NMR para as ligninas LR (a) e LRp (b).	78
Figura 13 – Curvas TG das amostras das ligninas LL7, LL30, LL60 e LL150; sob atmosfera de ar sintético.....	79
Figura 14 – Curvas DTA das ligninas LL7, LL30, LL60 e LL150; sob atmosfera de ar sintético.....	82
Tabela 6 – Resultados da fluorescência de raios – X para as amostras de ligninas obtidas a partir dos RSU de leiras em diferentes etapas de compostagem.....	83

Figura 15 - Espectros de FTIR, na região de 4000 a 400 cm ⁻¹ , para as ligninas extraídas dos compostos de RSU de leiras em diferentes estágios de compostagem.	85
Figura 16 - Espectros de FTIR, na região de 2000 a 400 cm ⁻¹ , para as ligninas extraídas dos compostos de RSU de leiras em diferentes estágios de compostagem.	86
Figura 17 - Espectros de RMN-13C no estado sólido para as ligninas extraídas dos compostos em diferentes estágios de compostagem.	89
Figura 18- Curvas TG (a) e DTA (b) das amostras das ligninas LL7, LL30, LL60 e LL150 e das ligninas referências LR e LRp.	91
Figura 19 - Espectros FTIR (4000-400 cm ⁻¹) das amostras das ligninas LL30 e LL150 e da amostra de lignina referência LRp.	94
Figura 20 - Espectros FTIR (2000-400 cm ⁻¹) das amostras de ligninas LL30 e LL150 e da amostra de lignina referência LRp.	96
Figura 21 - Espectro de ressonância magnética nuclear de 13C para amostras as ligninas (LL30 e LL150) e da lignina referência (LRp)	98
Figura 22 – Curvas TG (a) e DTG (b) da lignina LR e curvas TG (c) e DTG (d) da lignina LRp, sob atmosfera de nitrogênio.	101
Figura 23 – Relação entre a energia de ativação (E) e o fator de conversão, α , ($5.0 \leq \alpha \leq 95\%$), para as ligninas for LR e LRp.	103
Figura 24 – Curvas TG (a) e DTG (b) da lignina LL7, nas três razões de aquecimento (5, 10 e 20 °Cmin ⁻¹), sob atmosfera de nitrogênio.....	105
Figura 25 - Curvas TG (a) e DTG (b) da lignina LL150, nas três razões de aquecimento (5, 10 e 20 °C min ⁻¹), sob atmosfera de nitrogênio.....	105
Figura 26 – Curvas dos valores de energia de ativação E em função do fator de conversão α para as amostras LR, LRp, LL7, LL30, LL150.....	106
Figura 27 – Relação entre os valores médios de energia de ativação E e LnA.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição orgânica de resíduos sólidos urbanos (% em peso seco).	32
Tabela 2 – Características dos reagentes empregados nas extrações.	52
Tabela 3 – Nomes concedidos as ligninas obtidas a partir das amostras de RSU de leiras em diferentes estágios de compostagem.	56
Tabela 4 – Valores médios de temperatura e pH para as leiras amostradas.	59
Tabela 5 - Indicação dos eventos térmicos, obtidos a partir das curvas DTA, relacionados à decomposição térmica da fração orgânica para as amostras de compostos de RSU de leiras de diferentes estágios de compostagem (7, 30, 60 e 150).	65
Tabela 6 – Resultados da fluorescência de raios – X para as amostras, de material tipo lignina, obtidos a partir dos RSU de leiras em diferentes etapas de compostagem.	83
Tabela 7- Regiões espectrais para o RMN de ^{13}C no estado sólido.	90
Tabela 8 - Limites dos intervalos estudados de decomposição das ligninas referencias LR e LRp, os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial.	102
Tabela 9 - Limites dos intervalos estudados de decomposição das amostras de material, tipo lignina, os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial.	104

RESUMO

A elucidação da estrutura da lignina, macromolécula natural amorfa, é um desafio para a pesquisa. Sua estrutura pode variar bastante de uma fonte vegetal para a outra, dependendo da sua origem. Neste trabalho, foi realizada a extração, a caracterização e o estudo cinético de decomposição térmica de ligninas obtidas a partir de duas fontes de biomassa: de bagaço de cana-de-açúcar (utilizada como referência) e dos resíduos sólidos urbanos (RSU) de leiras em diferentes estágios de compostagem. As técnicas utilizadas para a caracterização das ligninas foram: análise térmica (TG/DTA), FITR, RMN de ^{13}C no estado sólido e fluorescência de raios-X. O estudo cinético de degradação térmica das ligninas foi realizado utilizando o método isoconvensional de Flynn- Wall e Ozawa.

A lignina obtida do bagaço de cana-de-açúcar apresentou-se como uma boa amostra de referência por possuir características de protolignina, sem impurezas de carboidratos associados à sua estrutura, o que pôde ser confirmado pela técnica de RMN de ^{13}C . Já as ligninas obtidas dos RSU apresentaram decomposição térmica e grupos característicos da lignina e a presença de outros elementos complexados em sua estrutura, principalmente o íon ferro. No entanto, a presença de carbonos alifáticos comprovados pelas técnicas de TG/DTA e RMN de ^{13}C , sugere que as ligninas extraídas dos RSU encontram-se fragmentadas. De acordo com o estudo cinético, para o primeiro evento de decomposição térmica da lignina, verificou-se o efeito de compensação cinética para as amostras de ligninas referências, bem como, para as ligninas extraídas dos RSU, levando à conclusão de que ambas apresentam a mesma composição orgânica básica.

ABSTRACT

The elucidation of the structure of lignin, amorphous natural macromolecule, is a challenge for the research. Its structure can vary a lot from a vegetable source to other, depending on its origin. In this work, it was made the extraction, the characterization and the kinetic study of thermal decomposition of lignins obtained from two biomass sources: sugarcane bagasse (used as reference) and the urban solid residues (RSU) of stacks in different stages of composting. The techniques used for the characterization of lignins were: thermal analysis (TG/DTA), FTIR, NMR ^{13}C in the solid state and fluorescence of ray-X. The kinetic study of thermal degradation of the lignins was made using the method isoconversional of Flynn - Wall and Ozawa.

Lignin obtained from sugarcane bagasse was a good reference sample for owning protolignin characteristics, without carbohydrate impurities associated in your structure, what could be confirmed by the technique of RMN ^{13}C . By other hand, lignin obtained from RSU presented thermal decomposition and characteristic groups of lignin and the presence of other elements complexed in your structure, mainly the ion iron. However, the presence of aliphatic carbons confirmed by techniques of TG/DTA and NMR ^{13}C , suggests that lignins extracted from RSU are fragmented. In agreement to kinetic study, for the first event of thermal decomposition of the lignin, the effect of kinetic compensation was verified for the samples of reference lignins, as well as, for lignins extracted from RSU, taking to the conclusion that both present the same basic organic composition.

1- INTRODUÇÃO

"Já faz muito tempo, numa pequena cidade japonesa, um homem comum teve uma experiência extraordinária. Todos os dias fazia o mesmo trajeto entre a casa e o trabalho, até que um dia deparou-se com um largo buraco negro à beira do caminho, que nunca tinha notado. Aproximou-se e, como não enxergava o fundo, atirou lá dentro uma pedra, para medir a profundidade em função do tempo da queda. Mas não houve ruído algum. Repetiu a tentativa com vários outros objetos, mas nada preenchia o buraco ou indicava sua profundidade. Intrigado, o homem fez uma última tentativa de entender aquele buraco, gritando para o seu interior: "Há alguém aí embaixo?" A única resposta que obteve foi o eco de sua própria voz.

O homem saiu pelas ruas a divulgar o estranho fenômeno. Além da atenção dos curiosos, em pouco tempo o buraco passou a receber também sacos e mais sacos de lixo. Primeiro da vizinhança, depois de todo o bairro, da cidade e do país. Enfim, aquele misterioso buraco era a solução para o problema do lixo do mundo. Alguns meses depois, em seu caminho para o trabalho, o homem contemplava mais uma vez o milagroso buraco que descobrira, quando desabou sobre sua cabeça um gigantesco saco de lixo. Refeito do impacto, o homem olhou à sua volta e não viu ninguém, nem ouviu nada. Exceto uma voz distante, que parecia vir do céu: "Há alguém aí embaixo?"

Esta antiga parábola japonesa, aqui resumida, expressa de certa forma a história da percepção que a Humanidade tem do meio ambiente: um lugar de onde se extraem riquezas, mas desvalorizando sua totalidade; mero pano de fundo para as atividades humanas, uma dimensão exterior ao homem.

A contaminação do solo por resíduos não é um fenômeno exclusivo dos tempos modernos. Na época dos romanos, foram escavados minérios para a extração de metais, que foram refinados por fusão, poluindo os territórios próximos com resíduos provenientes das minas. A produção de materiais e produtos químicos na Europa, mesmo no começo da revolução industrial, causou considerável poluição. Contudo, a extensão da contaminação e o risco dos materiais descartados têm-se expandido

grandemente no século 20, particularmente a partir da Segunda Guerra Mundial (BAIRD, 2002).

As cidades acumularam riquezas, sendo os principais centros de educação, assim como de geração de novos empregos, idéias, cultura e oportunidades econômicas. Entretanto, são imensas consumidoras de recursos naturais. As grandes aglomerações urbanas consomem grandes quantidades de água, de energia, de alimentos e de matérias-primas e geram significativas quantidades de lixo que precisam ser disposta de maneira segura e sustentável.

Atualmente, no Brasil, há muito a ser feito para a redução de impactos ambientais, principalmente no que concerne ao gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos (lixo em linguagem popular). A gestão de forma leviana destes resíduos contribui para degradação de recursos naturais primordiais para o homem, são eles: água, ar, solo e subsolo (ALVES, 2004).

Segundo Souza (2001), o homem é um articulador entre o meio ambiente e o que a humanidade produz. É responsável pelo equilíbrio entre a retirada de matérias primas da natureza e os impactos ambientais a ela causados. Por essa razão, ele deve se conscientizar da problemática ambiental causada pela excessiva demanda de materiais produzidos para atender os anseios da sociedade moderna e deve sempre buscar alternativas, que precisam ser cada vez mais focadas em “tecnologias limpas”, ou seja, em tecnologias que permitam o máximo reaproveitamento dos resíduos gerados, afim de que se consiga um desenvolvimento sustentável, contribuindo para a preservação do meio ambiente, garantindo sua sobrevivência e das gerações futuras.

Percebe-se, portanto, que a sociedade atual, entre os problemas globais que a preocupam, tem dois originados pelo crescimento demográfico. Um é a demanda de alimentos (milho, soja, trigo, etc) e suprimento de suas necessidades (energia, casa, roupa, estradas, etc). (SANDERS, 1979; PIGOZZO, 2004). O outro é o aumento dos “lixos ou rejeitos” urbanos que, descartados sem prévio tratamento, comprometem o meio ambiente (PIGOZZO, 2004). A reciclagem agrícola de resíduos urbanos domiciliares e industriais tornou-se uma alternativa do esforço da sociedade em preservar o meio ambiente e, ao mesmo tempo, dar uma solução ao problema criado pelo aumento de tais rejeitos.

Há uma tendência atual de maior utilização de produtos orgânicos de origem renovável. Graças à vasta biodiversidade encontrada em seu território, o Brasil dispõe de uma grande variedade de resíduos agrícolas e agro-industriais cujo bioprocessamento seria de grande interesse econômico e social. Dentre estes exemplos figuram os resíduos derivados de atividades tais como as indústrias de papel e celulose (sepilho, maravalhas e cavacos desclassificados de eucalipto e pinus), serrarias (serragem), usinas de açúcar e álcool (bagaço de cana) e, de um modo geral, unidades de produção agrícola geradoras de resíduos de culturas como a palha de cereais e de milho, sabugo de milho, cascas de arroz e de aveia, dentre outros.

Nos materiais vegetais predominam a celulose, a lignina, as proteínas e aminoácidos e outros constituintes menores que sofrem várias transformações bioquímicas, devido os microrganismos e suas enzimas. A intensidade com que os resíduos orgânicos são consumidos pela microbiota depende das condições químicas e ambientais. Os resíduos ricos em lignina e compostos aromáticos são de difícil

decomposição, diferente dos compostos que possuem elevada quantidade de carboidratos solúveis que são facilmente decompostos no solo (SIQUEIRA, 1988).

A utilização da macromolécula de lignina, conservando-se a sua estrutura, está baseada nas suas propriedades de dispersão, fixação e emulsão. Devido ao fato de conter ao mesmo tempo resíduos aromáticos e alifáticos, a lignina talvez pudesse, no futuro, competir com o petróleo e o gás natural para a produção de inúmeros produtos de baixa massa molar. A degradação da macromolécula requer muita energia, o que aumenta em muito os custos de seu aproveitamento. Sua purificação faz-se necessária antes da utilização como fonte de matéria prima (VELOSO, 1993).

A utilização dos diferentes componentes passíveis de serem obtidos a partir de materiais lignocelulósicos requer a separação seletiva dos mesmos. Isto implica na ruptura do complexo lignina-celulose-hemicelulose e na remoção de cada fração por técnicas de pré-tratamento e deslignificação. Estes processos de separação podem ser térmicos, químicos, físicos, biológicos ou uma combinação desses, o que dependerá do grau de separação requerido e do fim a que se destina o processo. Pré-tratamentos que combinam métodos físicos e químicos têm sido apontados na literatura como os mais eficientes (SCHUCHARDT, 2001).

A elucidação da estrutura da lignina, macromolécula natural amorfa, é um desafio para a pesquisa. Sua estrutura pode variar bastante de uma fonte vegetal para a outra, dependendo da sua origem. Além disto, a lignina tem uma grande diversidade de grupamentos funcionais, tais como carbonilas quinólicas, hidroxilas fenólicas e duplas ligações conjugadas a anéis.

Ligninas extraídas de duas fontes de biomassa foram estudadas neste trabalho. Lignina obtida a partir de bagaço de cana-de-açúcar que foi utilizada como amostra referência e lignina extraída dos materiais dos RSU em diferentes estágios de compostagem. O método de extração utilizando-se dioxano/solução HCl tem como principal vantagem, obter a fração de lignina com alto grau de pureza, visto a dificuldade de obtenção de lignina pura, sem estar associada a outras moléculas como a celulose e a hemicelulose.

O bagaço de cana-de-açúcar foi selecionado como a fonte da lignina referência, por possuir a protolignina (lignina sem modificações em sua estrutura). Por isso, a cana-de-açúcar para a transformação em bagaço não passou pelo processo de queima das palhas, este processo poderia alterar a estrutura da lignina presente no material.

A escolha do bagaço também está associada a questões ambientais, referentes à geração de resíduos na produção de açúcar e álcool. O bagaço é em grande parte utilizado como combustível na geração de calor para as usinas. Entretanto, a viabilização de novas tecnologias de utilização da biomassa poderá desviar parte desse bagaço para a produção de materiais de maior valor agregado.

A lignina do bagaço foi utilizada como referência para comparação dos resultados de caracterização, bem como da cinética de degradação térmica, com os resultados obtidos para as ligninas dos RSU; permitindo, assim, estudar o comportamento da lignina em alguns estágios do processo de compostagem.

Por não existirem trabalhos na literatura que reportem à estrutura da lignina em compostos de RSU em diferentes estágios de compostagem, torna-se esta, uma investigação muito interessante.

2 – OBJETIVOS

Os principais objetivos do presente estudo foram:

- ✚ Extrair, caracterizar e obter os parâmetros cinéticos de decomposição térmica de lignina obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar, utilizando-a como lignina referência.
- ✚ Extrair, caracterizar e estudar a cinética de decomposição térmica de ligninas obtidas a partir dos RSU de leiras em diferentes estágios de compostagem.

3 – REVISÃO DA LITERATURA

3.1 – Resíduos Sólidos Urbanos (RSU)

Os resíduos sólidos devem ser gerenciados de maneira adequada para não causar riscos ao meio ambiente e à saúde pública. Para orientar a disposição adequada dos resíduos sólidos a Associação Brasileira de Normas Técnicas, (ABNT) por meio da Norma Brasileira Registrada, NBR 10004/2004, define e classifica os resíduos sólidos.

Os resíduos sólidos são aqueles que, no estado sólido e semi-sólido, resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços, de varrição, lodos das estações de tratamento de água, sólidos gerados por equipamentos de controle de poluição, líquidos que não podem ser lançados na rede pública de esgotos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS).

Os resíduos sólidos, de acordo com a NBR 10004, são classificados como:

- a) classe I – Perigosos;

b) classe II – Não Perigosos.

II A – Não Inertes;

II B – Inertes.

Os resíduos de classe I (perigosos) são os que apresentam pelo menos uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade, como por exemplo, solventes orgânicos não halogenados, substâncias aquosas de $\text{pH} \leq 2$ ou $\text{pH} \geq 12,5$, explosivos, cianetos, resíduos contaminados com microorganismos patogênicos, proteínas virais, organismos geneticamente modificados.

Os resíduos de classe IIA (não inertes) são os que podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água. Papel, papelão, matéria orgânica apresentam essa classificação.

Os resíduos de classe IIB (inertes) são os que, quando submetidos a um contato estático ou dinâmico com a água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não têm nenhum de seus componentes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água. Podemos citar como exemplo a cerâmica, a terra, os tijolos, o vidro.

A realização da classificação é importante para a escolha da melhor opção de tratamento, reciclagem, reaproveitamento e destinação final dos resíduos sólidos. Resíduos de serviços de saúde e industriais perigosos, por apresentarem riscos imediatos à vida humana e ao meio ambiente, devem ser geridos, de maneira diferente dos demais, com cuidados especiais.

Um fator que contribui para a geração de lixo é o desperdício. Este surge principalmente quando não se explora todo potencial de uso de um determinado

produto. Descarta-se o material tido como indesejável, antes mesmo de se avaliar outras possibilidades de uso. A difusão do conceito dos 4 Rs (reduzir, reaproveitar, reutilizar e reciclar), tem auxiliado a aplicação de medidas que visem prolongar o interesse em determinado produto, reduzindo assim o desperdício (ITOKAGI, 2004).

Por exemplo: a matéria orgânica decomponível pode ser separada e submetida ao processo de compostagem; o vidro é separado e submetido a processo de reciclagem diferente do anterior; os resíduos do serviço de saúde e industriais devido à alta periculosidade são geralmente incinerados; pneus inservíveis podem ser reaproveitados, como fonte energética, através do co-processamento em fornos de clínquer para fabricação de cimento (ITOKAGI, 2004). Para gerir de forma prudente os resíduos sólidos, é imprescindível que todos os tipos de resíduos gerados por atividades humanas possuam uma adequada definição e classificação.

O conhecimento da composição dos RSU é imprescindível para o planejamento, tratamento e disposição final. Atualmente a fração orgânica dos RSU brasileiro representa 57% do total produzido, provenientes de restos de alimentos (CEMPRE, 2000).

No Brasil, a porcentagem da disposição dos RSU a céu aberto é de 76%, em aterro sanitário 10%, aterro controlado 13%, compostagem 0,9% e 0,1% do RSU é incinerado, normalmente resíduo hospitalar (SILVA, 2004).

3.2 - Compostagem

Dá-se o nome de compostagem ao processo biológico de decomposição da matéria orgânica contida em restos de origem animal ou vegetal. Esse processo tem resultado final um produto – o composto orgânico - que pode ser aplicado ao solo para

melhorar suas características, sem ocasionar riscos ao meio ambiente (CEMPRE, 2000).

Há muito tempo a compostagem é praticada no meio rural, utilizando-se de restos vegetais e esterco animal. Pode-se, também utilizar a fração orgânica do lixo domiciliar, mas de forma controlada, em instalações industriais chamadas usinas de triagem e compostagem. No contexto brasileiro, a compostagem tem grande importância, uma vez que cerca de 60% do lixo municipal é constituído de matéria orgânica (SILVA, 2004).

As vantagens da compostagem são:

- Redução de cerca de 50% do lixo destinado ao aterro;
- Economia de aterro;
- Aproveitamento agrícola da matéria orgânica;
- Reciclagem de nutrientes para o solo;
- Processo ambientalmente seguro;
- Eliminação de patógenos;
- Economia de tratamento de efluentes.

Compostagem é o processo de decomposição aeróbia acelerada da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos por microorganismos, que resulta em um produto denominado composto. Este atua melhorando as características físicas, químicas e biológicas do solo. O composto também pode apresentar denominação de adubo orgânico (KHIEHL, 1998).

Quando utiliza o método natural de compostagem o material é deixado em um pátio na forma de leira que é revolvida periodicamente. Este procedimento é adotado

para evitar a decomposição anaeróbia da matéria orgânica, que é lenta e gera compostos orgânicos fétidos e fitotóxicos. O revolvimento também tem a função de homogenizar, garantindo que nas leiras os microrganismos atuem sobre todos componentes orgânicos.

Em condições adequadas de umidade, oxigenação e temperatura, os microrganismos aeróbios rapidamente se proliferam, mineralizando a matéria orgânica. A intensa atividade microbiológica produz elevada liberação de CO₂, de H₂O e calor das leiras (LOPEZ, 2006; GRUBE, 2006). Carboidratos, aminoácidos, proteínas, ácidos graxos, celulose, ligninas e outros grupos de compostos orgânicos podem ser degradados e transformados através de um conjunto indeterminável de reações químicas e bioquímicas.

O processo de compostagem tem três fases: fitotóxica, semicura ou bioestabilização e maturação (KHIEHL, 1998).

No início, em condições adequadas, os microrganismos rapidamente se proliferam e provocam oxidação da matéria orgânica (carboidratos, proteínas, aminoácidos), gerando moléculas de baixo peso molecular – álcoois e ácidos carboxílicos de cadeias carbônicas menores (por exemplo: etanol e ácido acético) – que são responsáveis pelo aumento da fitotoxicidade do material no começo do processo compostagem. Daí o nome de fase fitotóxica.

Após cerca de 20 dias do início, compostos orgânicos fitotóxicos começam a desaparecer devido à atividade microbiológica. Ao fim de 60 dias aproximadamente há redução da quantidade de compostos orgânicos lábeis (de fácil degradação) e,

portanto, também redução da atividade microbiológica. A matéria orgânica, após esta fase, encontra-se mais estável. Daí o nome fase de bioestabilização ou semi-cura. A fase inicial fitotóxica e a fase de bioestabilização são denominadas juntamente de fase bioativa, período em que há maior intensidade da atividade microbiológica.

Ao término da fase de bioestabilização, o composto não apresenta fitotoxicidade, podendo ser aplicado ao solo. Porém há maiores benefícios com o composto obtido após a fase de maturação.

Durante esta fase, o processo de humificação é predominante (término após 120 dias de compostagem), Figura 1. A mineralização ainda continua, mas em menor intensidade, visto que a matéria orgânica encontra-se já bioestabilizada.

A presença de substâncias húmicas e ausência de compostos potencialmente fitotóxicos (metais pesados e moléculas orgânicas formadas devido à decomposição anaeróbia da matéria orgânica) confere qualidade ao composto que, desta maneira, traz maiores benefícios ao solo. Esse processo, além de diminuir o volume dos resíduos sólidos urbanos, apresenta como produto final um composto, material rico em substâncias húmicas que pode ser utilizado na fertilização do solo, a partir dos nutrientes contidos na fração orgânica do lixo (KHIEHL, 1998). Essas substâncias originam da degradação química e biológica de resíduos de plantas e animais e da atividade metabólica de microorganismos. Além da ação fertilizante, elas desempenham importantes funções no ambiente, isto é, aumentam a retenção de água evitando percolação excessiva, contribuindo com a conservação do solo contra a erosão. Outra propriedade importante das substâncias húmicas é a habilidade de

interagir com íons metálicos para formar complexos (quelatos) de diferentes estabilidades e características estruturais, devido ao alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como: carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas. O composto de qualidade aplicado ao solo melhora a granulometria, aeração e retenção de água; evita a erosão; fornece e fixa macro e micro-nutrientes; e regula o pH (BARROS, 1994).

Técnicas de análise térmica como a TG e DSC têm sido usadas para a caracterização da matéria orgânica de materiais compostados, principalmente devido a sua simples determinação. Baseada em um programa de aquecimento da amostra em atmosfera controlada fornece informações qualitativas e quantitativas relativas ao material húmico no composto. E também a razão entre as perdas de massa associadas com as duas principais reações exotérmicas mostram uma boa sensibilidade em detectar a mudança no nível de estabilização durante o processo de compostagem (DELL' ABATE, 2000; MELIS, 2004).

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) tem sido utilizada na investigação da matéria orgânica (MO) em solos, especialmente para analisar as variações da matéria orgânica devido às diferentes atividades agrícolas, sistemas de manejo e correções dos solos (HABERHAUER, 2000). Entre outras frações da matéria orgânica, as substâncias húmicas atraíram muito interesse (SANCHEZ-MONEDERO, 2002; RÉVEILLE, 2003). Para os RSU a espectroscopia FTIR tem sido muito usada para descrever processos de compostagem e para determinação da maturidade do composto (SMIDT, 2007; OUTMANE, 2000; SMIDT, 2005; TSENG, 1996) ou para caracterizar substâncias húmicas dos compostos (OUATMANE, 2002; FILIP, 2000). Castaldi (2005) investigou a evolução da matéria orgânica durante o processo de

decomposição resíduo sólido municipal baseando-se na variação dos ácidos húmicos. Detalhes químicos, referentes à sulfonação de lignina contida em RSU, foram determinados por Montoneri (2005).

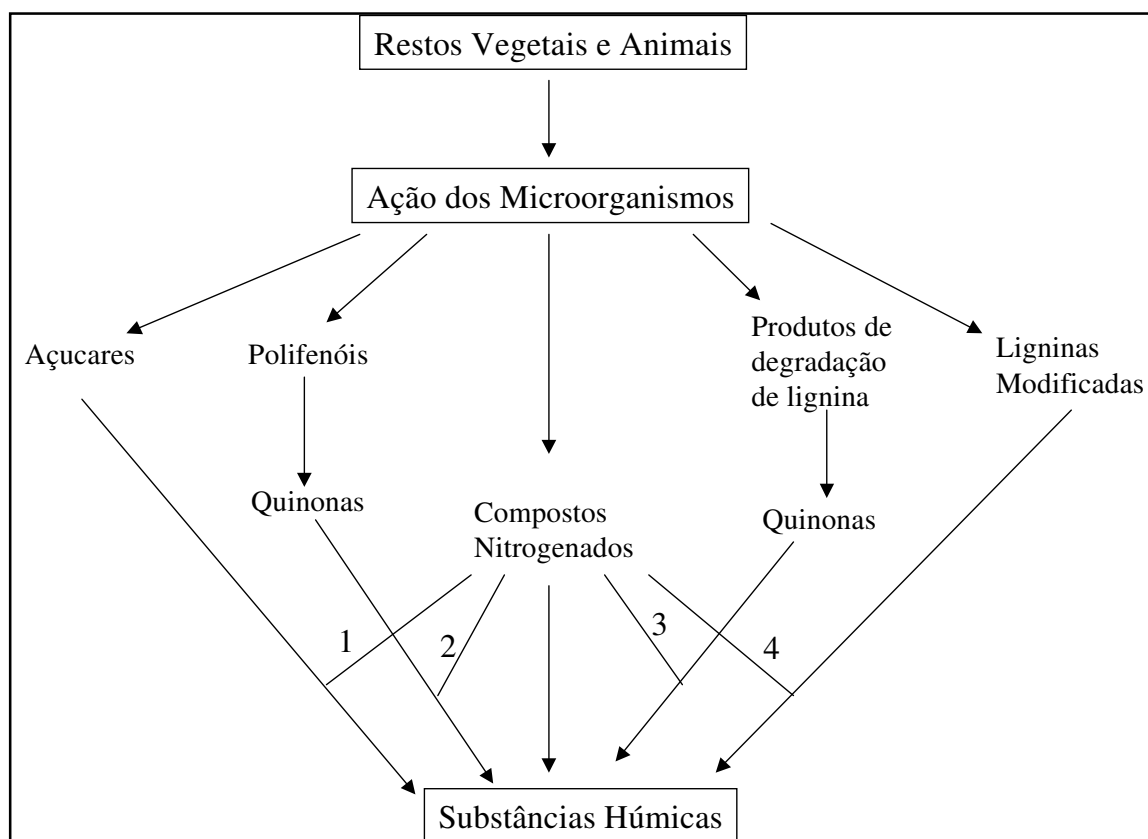


Figura 1 - Processo de humificação (ROCHA, 2003)

A biodegradação da lignina é uma atividade fundamental durante a compostagem por causa do seu envolvimento no processo de humificação e liberação de nutrientes pelos microorganismos. Este polímero é de difícil biodegradação e reduz a degradação de outros componentes orgânicos, embora este efeito seja considerado em grande parte uma restrição física, em relação às moléculas de lignina, reduzindo a área superficial disponível para a penetração enzimática. Resíduos orgânicos que

contêm uma grande quantidade de lignina são pouco degradados durante a compostagem, e assim a efetividade do composto como fertilizante é baixo. Não obstante, é assumido que o húmus é formado principalmente por moléculas de lignina, via uma complexa rota química envolvendo reações de degradação e condensação. Primeiramente a lignina é degradada por enzimas extracelulares em moléculas menores que são em parte metabolizadas pelos microorganismos e então convertidas em fenóis e quinonas. Estas frações de lignina degradadas são então polimerizadas via mecanismo de radical-livre para gerar o húmus (LOPEZ, 2006).

3.3 - Biomassa

Através da fotossíntese, as plantas capturam energia do sol e transformam em energia química, utilizando CO_2 e H_2O . Esta energia pode ser convertida em eletricidade, combustível ou calor. As fontes orgânicas que são usadas para produzir energias usando este processo são chamadas de biomassa. As vantagens da biomassa são: o baixo custo, ser renovável, permite o reaproveitamento de resíduos e é menos poluente que outras formas de energia como aquela obtida a partir da utilização de combustíveis fósseis como o petróleo e o carvão mineral. Os materiais mais comuns da biomassa são: a massa seca total de material biológico; fração biodegradável de produtos e resíduos da atividade agrícola e florestal (cereais, forragens, produtos amiláceos, oleaginosas, produtos fibrosos e lenhosos, etc.), assim como de resíduos sólidos industriais e urbanos (VARGAZ-GARCIA, 2007).

Nos dias de hoje, caracterizados por um crescimento exacerbado da população e pela exploração indiscriminada dos recursos naturais, observa-se uma clara tendência

de esgotamento de recursos. A partir deste fenômeno é possível prever, para um curto prazo, a falta de elementos essenciais para a subsistência humana, especialmente alimentos e combustíveis. Neste sentido, parecem claro que a biomassa (primária e residual) será num futuro próximo, a principal fonte de recursos para a obtenção de alimentos, produtos químicos e combustíveis (REYES, 1998).

Os componentes da biomassa precisam ser separados antes da sua transformação em produtos químicos. Primeiramente, devem ser separados os frutos, as sementes, as folhagens e a casca, e depois extraídos os óleos essenciais, vegetais e os carboidratos não-estruturais. Após esta separação temos o lenho propriamente dito que contém 20 a 25% de hemiceluloses, 25 a 30% de lignina e 45 a 55% de celulose (SCHUCHARDT, 2001).

Celulose e hemicelulose são biodegradáveis enquanto que a lignina se degrada vagarosamente sob condições metanogênicas (BARLAZ, 2006). Na presença de certos metais de transição, tais como manganês, ferro e cobre ocorre à oxidação na estrutura da lignina, que leva a formação de grupos hidrofílicos, clivando algumas ligações e eventualmente a dissolução de lignina e hemicelulose (SUN, 2004a; SUN, 2004b).

Na Tabela 1, reportam-se as porcentagens dos principais componentes presentes na a biomassa dos resíduos sólidos urbanos: celulose, hemicelulose e lignina, provenientes de aterros e resíduos domiciliares. Pode-se observar, de acordo com a Tabela 1, que a lignina representa o segundo componente mais abundante nos resíduos sólidos reportados, depois da celulose, além de ser capaz de se associar com outras moléculas como a celulose e a hemicelulose (BARLAZ, 2006).

Tabela 1: composição orgânica de resíduos sólidos urbanos (% em peso seco).

Referência	Ham e Booker (1982)	Jones e Grainger (1983a,b)	Booker e Ham (1982)	Barlaz et al. (1989)	Eleazer et al. (1997)	Rhew e Barlaz (1995)	Ress et al. (1998)	Prince et al. (2003)
Celulose	42,4	25,6	63,4	51,2	28,8	38,5	48,2	43,9
Hemicelulose	-	6,6	-	11,9	9,0	8,7	10,6	10,0
Lignina	10,9	7,2	15,7	15,2	23,1	28,0	14,5	25,1
(celulose + hemicelulose) / lignina	3,89	4,5	4,04	4,15	1,64	1,68	4,06	2,15
Sólidos voláteis	nm	59,6	nm	78,6	75,2	nm	71,4	Nm
Fonte^a	A	A	A	R	R	R	R	R

(A) - Aterros Sanitários; (R) – Resíduos Domiciliares; nm- não medido. Fonte – (BARLAZ, 2006).

Outro exemplo de resíduo de biomassa que é amplamente gerado na produção de açúcar e álcool, no Brasil e em outros países como Índia, Cuba e China é o bagaço de cana-de-açúcar (XU, 2006).

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*), é uma gramínea alta proveniente do Sudeste Asiático e pertence ao gênero *Saccharum* e à família *Poaceae*. As gramíneas são plantas da classe das monocotiledôneas, cuja semente possui tipicamente, um só cotilédone. As monocotiledôneas são uma classe das Angiospermae e se caracterizam por apresentarem um sistema radicular fasciculado e folhas com formato linear e nervação paralelinérvea (HOUAISS).

O bagaço da cana de açúcar é um dos subprodutos da indústria da cana, assim como a vinhaça e a palha. É constituído por celulose, hemicelulose e lignina. Atualmente o bagaço gerado nas usinas é consumido para produção de energia por meio da co-geração, tornando a usina auto-sustentável energeticamente. São

produzidos aproximadamente 54 milhões de toneladas secas de bagaço em todo o mundo. No entanto, há muitos estudos para um melhor aproveitamento desta matéria-prima renovável como combustível ou mesmo na transformação em produtos químicos (JIN, 2006; XU, 2006; ADSUL, 2005; SUN, 2003; HOAREUA, 2004).

A conversão hidrotérmica e a pirólise de biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) são estudos muito promissores para a obtenção de combustíveis e outros compostos químicos, principalmente devido à grande quantidade de grupos fenólicos existentes na estrutura da lignina, Figura 2 (YANG, 2006; LIU, 2006).

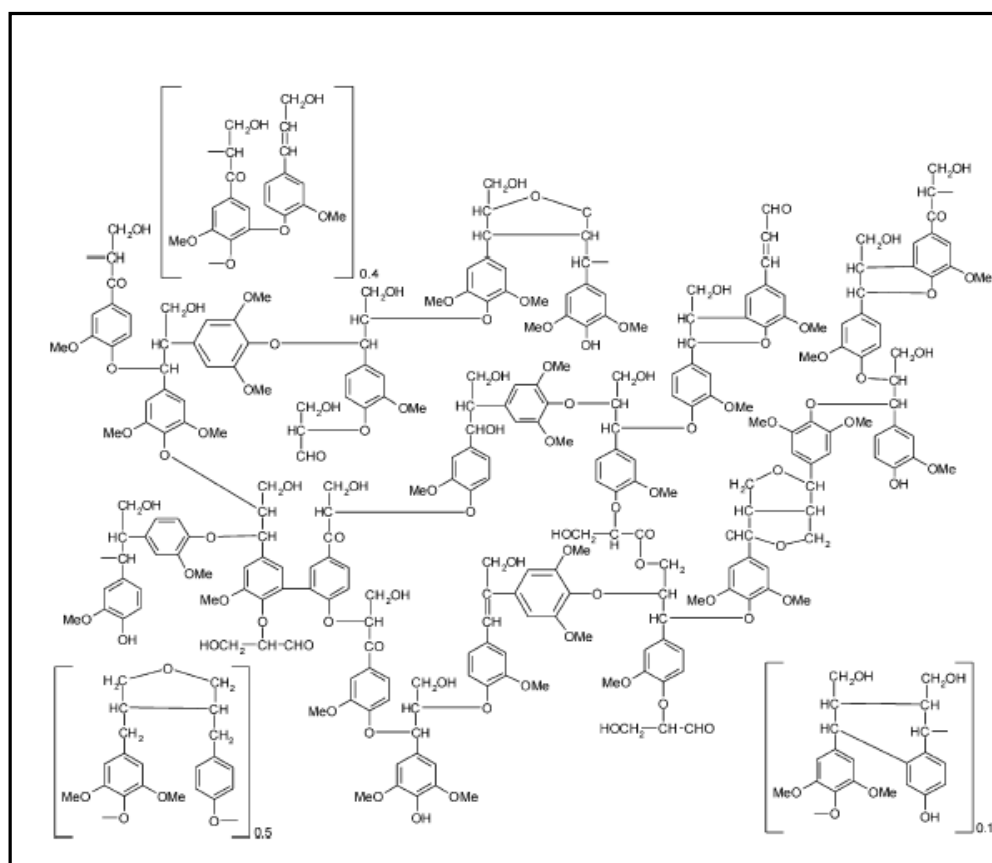


Figura 2- Proposta estrutura de lignina de angiospermas (SHARMA, 2004).

3.4 - A Lignina

A palavra lignina vem do latim *lignum*, que significa madeira. Foi introduzida por Schultz, em 1857, para designar o material que se sabe ser o segundo mais abundante do reino vegetal, logo depois da celulose. As ligninas só não estão presentes em vegetais primitivos como fungos, algas e líquens não lignificados. Além da proteção contra a ação de microorganismos, nas plantas vasculares, elas são responsáveis, pela resistência mecânica, pelo transporte de nutrientes, água e metabólitos. O estudo sobre a lignina vem despertando interesse a partir dos trabalhos de Payen, em 1838, e, principalmente, após o desenvolvimento dos processos de polpação da madeira iniciados em 1860 (VELOSO, 1993).

A lignina, polímero natural renovável, enquadra-se entre a substância mais abundante da face da Terra, ocupando o segundo lugar depois da celulose, o que corresponde cerca de 30% dos carbonos da biosfera, a lignina se deposita na parede celular e na lamela média de plantas angiospermas e gimnospermas (VELOSO, 1993; SUN, 1997; ABREU, 1999; AMEN-CHE, 2001; XIAO, 2001; BOERJAN, 2003).

Ligninas são substâncias de estruturas complexas formadas via polimerização oxidativa de três monômeros precursores que são: os álcoois p-coumarílico, coniferílico e o sinapílico. Macromoléculas tridimensionais de origem fenilpropanóidica (C_9 ou C_6C_3) (BOERJAN, 2003; AMEN-CHE, 2001; XIAO, 2001; ABREU, 1999; SUN, 1997; VELOSO, 1993). Baseando-se na quantidade relativa em fração molar de aldeídos produzidos pela reação com nitrobenzeno tem-se a indicação relativa das unidades C_9 : p-hidroxifenilpropano (H), guaiacilpropano (G) e siringilpropano (S), esquema representado na Figura 3. Assim, numa classificação de ligninas segundo a presença

destas unidades, tem-se que: ligninas de madeiras duras, ou angiospermas, são formadas principalmente de unidades G e S; ligninas de madeiras moles, ou gimnospermas, são formadas fundamentalmente de unidades G; ligninas de gramíneas compreendem as unidades G, S e H (BOERJAN, 2003; VELOSO, 1993).

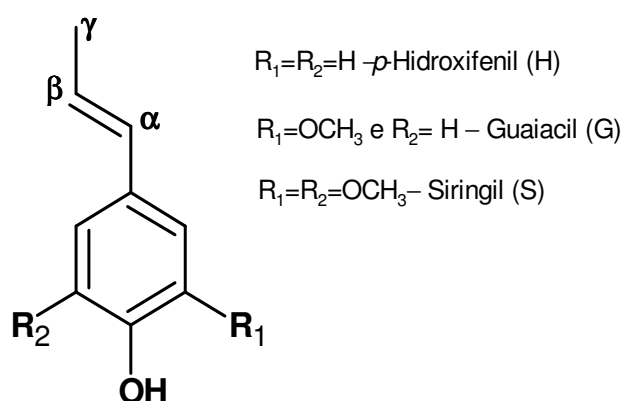


Figura 3 – Estrutura representativa das unidades presentes na lignina

A lignina é constituída de unidades terpenoideias unidas através de ligações éteres e ésteres. Em meio básico, além da quebra destas ligações ocorre à desprotonação das hidroxilas fenólicas, contribuindo para sua dissolução. Com a quebra destas ligações surgem, conseqüentemente, modificações na estrutura da molécula polimérica, não permitindo sua caracterização na forma como se apresenta na natureza. Há na literatura vários trabalhos com extração alcalina (usando solução extratora de NaOH) da lignina de matrizes como caule de milho (XIAO, 2001), palha de cevada (SUN, 2002), de centeio (SUN, 2002; XIAO, 2001), de arroz (XIAO, 2001), e de trigo (DUROT, 2003).

A lignina quando obtida pela moagem da madeira e extração com a mistura dioxano/água 9:1 é chamada de protolignina, ou seja, lignina não modificada ao longo

do processo de extração, que apresenta a mesma estrutura encontrada *in situ* (CHAKAR, 2004; FUKUSHIMA, 2001; ROHELLA, 1996; VELOSO, 1993). Há, ainda, trabalhos utilizando acetona ou mistura dioxano/solução de HCl, para extração de lignina (VELOSO, 1993; ABREU, 1999; FUKUSHIMA, 2003)

As espectroscopias unidimensionais oriundas de RMN de ^{13}C (ressonância do carbono) revelam que as ligninas extraídas com dioxano/HCl exibem picos típicos aos encontrados na maioria das ligninas isoladas (FUKUSHIMA, 2003b).

A utilização da RMN de ^{13}C em estado sólido, tem propiciado estudos importantes sobre a estrutura da lignina. Apresenta a grande vantagem de não modificar a composição da lignina quanto a fragmentos macromoleculares, mas não possibilita resolução espectral comparável àquela obtida na RMN em fase líquida. Aplica-se principalmente ao estudo dos produtos da pirólise de ligninas, à análise de protoligninas e de ligninas insolúveis (VELOSO, 1993; ALMENDROS, 1992).

A RMN ^{13}C no estado sólido tem mostrado ser especialmente útil na caracterização de processos de degradação microbológica de madeira e outros materiais lignocelulósicos (MARTINEZ, 1999). Avaliando as variações químicas existentes em madeiras moles e duras (WIKBERG, 2004). Tem sido uma técnica espectroscópica bastante utilizada para caracterização estrutural de lignina de madeira (MARTINEZ, 1999; HATIFIELD, 1987), bem como de ligninas isoladas de palha de trigo (ALMENDROS, 1992) e bagaço de cana-de-açúcar (SUN, 2003).

Associada a outras técnicas, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) tem sido amplamente empregada na caracterização de

ligninas (DELL RIO, 2007; SINGH, 2005; HOREAUA, 2004; SUN, 2002; XIAO, 2001; MARTINEZ, 1999). Ligninas obtidas a partir de plantas não lenhosas, tais como cânhamo (*Cannabis sativa*), linho (*Linum usitatissimum*), juta (*Corchorus capsulares*), sisal (*Agave sisalana*) e abacá (*Musa textilis*), fibras usadas na obtenção de polpa de alta qualidade principalmente para fabricação de papel (DELL RIO, 2007). Caracterização por FTIR de complexos de lignina-carboidrato a partir de bagaço de cana-de-açúcar (SINGH, 2005); lignina de bagaço de cana-de-açúcar e de curauá, fibra tropical proveniente da região Amazônica do Brasil, (HOREAUA, 2004); lignina de palha de cevada (SUN, 2002); de talo de milho, palha de arroz e cevada (XIAO, 2001) e de madeira (MARTINEZ, 1999).

O espectro de FTIR da lignina apresenta bandas em torno de 1590, 1510 e 1420 cm^{-1} característica do esqueleto aromático da estrutura da lignina (FENGEL, 1989; SARKANEN, 1971).

Dentre os muitos métodos aplicados na pesquisa do processo térmico de decomposição da lignina, a termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA), fornecem informações, entre outras, sobre a sua degradação e estabilidade térmica. Resultados destas análises são influenciados pelo método usado na obtenção e preparo da lignina, que é observado no comportamento das curvas TG e DTA, as quais ilustram o processo de pirólise (BARTKOWIAK, 2004).

Ligninas isoladas de diferentes métodos podem ser caracterizadas por diferentes intervalos de temperaturas de decomposição, diferentes máximos de temperatura ou perdas de massas. Também se podem obter mais informações das características

quantitativas e qualitativas de preparo da lignina, ambos para o intervalo inicial e para os vários intervalos de decomposição térmica. Análise térmica, em conjunto com resultados de análises química e instrumental, facilita a identificação e o conhecimento dos processos que ocorrem durante a decomposição da complexa macromolécula que é a lignina (BARTKOWIAK, 2004).

Existem poucos estudos referentes à decomposição térmica de ligninas puras. Isto ocorre devido à dificuldade de seu isolamento, pois a lignina se encontra associada à celulose e a hemicelulose na parede celular e na lamela média das plantas terrestres. E quando se isola a lignina, geralmente, sua estrutura molecular já está comprometida. Devido também, a sua natureza, sendo insolúvel na maioria dos solventes orgânicos.

Muitos estudos, são relativos à decomposição da biomassa. Yang (2006), em seu trabalho, para uma melhor compreensão da pirólise da biomassa, estudou os três componentes (hemicelulose, celulose e lignina) utilizando análise termogravimétrica (TG). A característica da pirólise dos três componentes foi primeiramente estudada. Em segundo, amostras de biomassa foram sintetizadas contendo dois ou três componentes da biomassa. Em outro estudo, Yang (2004), estudou a pirólise através da TG-FTIR de óleo de palma. Complexos de lignina-carboidrato foram extraídos de bagaço de cana-de-açúcar, o estudo de preparação, purificação e caracterização destes complexos foram comparados com lignina comercial e uma das técnicas de caracterização utilizada foi a TG (SHING, 2005).

A obtenção, purificação e caracterização de lignina obtida de licor negro da polpa para fabricação de papel foi reportado por Rohella (1996), que através da análise

térmica (TG/DTA) estudou a decomposição da lignina. Ligninas obtidas de madeira de pino e faia, também, foram analisadas por TG (BARTKOWIAK, 2004).

Por que estudar a lignina? Além de ser um dos componentes da biomassa, que é o segundo composto orgânico mais abundante da crosta da Terra, é também, uma das substâncias precursoras das substâncias húmicas. Grandes quantidades de biomassa tornam-se resíduos de diferentes origens (industrial, agrícola, urbano) aumentando a necessidade de oferecer um melhor aproveitamento, a lignina, agregando-lhe valor. Isto pode ser confirmado pela existência na literatura de uma gama de trabalhos referentes à lignina, bem como, suas possíveis aplicações.

Uma nova classe de material renovável e biodegradável a partir da biomassa está emergindo, área de grande interesse para a pesquisa. O biopolímero termoplástico, a base de lignina, é um bom exemplo. Medidas ópticas de blendas tiveram um aumento na refletância da superfície com o aumento da quantidade de lignina, e houve também o aumento da rigidez para os filmes, destes tipos de blendas, devido à presença dos grupos fenólicos (MISHRA, 2007).

Além da baixa reatividade, comparada a celulose, a lignina é um dos componentes da biomassa que é a principal responsável pela micro-porosidade do material lignocelulósico. Assim, é possível o preparo de adsorventes de carbono, a base de lignina, com áreas superficiais e volume poroso elevado e que podem ser comparados aos melhores adsorventes comerciais. Uma grande diferença na capacidade de adsorção de diferentes metais, indica uma fundamental performance de adsorventes à base de lignina. Além da adsorção de metais, a lignina, também, está

sendo utilizada para remoção de outros materiais, tais como: tintas, colesterol, surfactantes, pesticidas e fenóis (SUHAS, 2007).

Os compostos fenólicos podem ser obtidos a partir da lignina. Tais compostos, incluem um vasto número de substâncias, entre elas os ácidos fenólicos, com propriedades antioxidantes. Ácido ferúlico é considerado um dos mais importantes ácidos fenólicos, tendo muitas funções fisiológicas, incluindo, atividades: antioxidantes, antimicrobiana, antiinflamatória, antitrombótica e anticancerígena (MUSSATTO, 2007).

Há muito interesse em se substituir produtos derivados de petróleo. A fabricação de resina fenol-formaldeído, muito usada na fabricação de compensados e aglomerados de madeira, utiliza um produto derivado do petróleo, o fenol. Este encarece a resina, limitando o alcance de mercado. Estudos buscando substituir parte do fenol por ligninas extraídas de madeira ou bagaço de cana-de-açúcar (extração com hidróxido de sódio), mostraram que a nova resina, lignina-fenol-formaldeído, apresenta propriedades como força de adesão e resistência à água tão boa ou melhor que a resina fenol-formaldeído (MATHIAS, 2004; KHAN, 2004).

As ligninas são hidrofóbicas e podem ser transformadas em óleos com características semelhantes ao petróleo através da hidrogenólise. Processos pirolíticos da biomassa, que fornecem fenol e ácido acético como principais produtos, são provavelmente interessantes para a indústria química (SCHUCHARDT, 2001).

3.5 - Estudo cinético de decomposição térmica

3.5.1 - Determinação dos parâmetros cinéticos

Atualmente, as investigações cinéticas são uma das aplicações mais importantes da análise térmica. O conhecimento de parâmetros cinéticos, como a ordem da reação e a energia de ativação, é uma forma para determinar mecanismos de reações em fase sólida. Dados cinéticos em fase sólida têm um interesse crescente dentre muitos processos tecnológicos, por exemplo, decomposição térmica de sólidos cristalinos e materiais energéticos, oxidação térmica e decomposição de polímero e carvão, cristalização de vidros e polímeros, pirólise e combustão de recursos de biomassa. Há numerosos documentos dentro da literatura que inclui estes estudos cinéticos que técnicas como TG e DSC são aplicadas (GARCIA-PEREZ, 2001; RAMAJO-ESCALERA, 2006).

A determinação dos parâmetros cinéticos a partir das curvas Termogravimétricas (TG) ou de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é obtida por procedimentos não-isotérmicos, as quais podem ser matematicamente descritas em termos do tripleto cinético: energia de ativação (E), fator pré-exponencial de Arrhenius (A) e modelo cinético ($f(\alpha)$) de reações no estado sólido em uma única etapa (FLYNN, 1966a; FLYNN, 1966b).

Para reações no estado sólido, freqüentemente se expressa concentração (c) como fração conversional (α) ou qualquer outra propriedade física escolhida para representar o sistema em estudo, de acordo com a Equação 1, em que os índices subscritos representam o valor da propriedade medida em um determinado tempo t , no tempo inicial ($t = 0$) e no tempo final ($t = \infty$).

$$\alpha_t = \frac{(\alpha_t - \alpha_0)}{(\alpha_\infty - \alpha_0)} \quad (1)$$

A Equação 2 apresenta dados obtidos a uma razão de aquecimento constante (β), que representa a taxa de variação da temperatura (T) em função do tempo (t):

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

A taxa de variação de α em função do tempo pode ser expressa na forma de equação diferencial (Equação 3).

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (3)$$

Para intervalo não muito grande de temperatura a dependência da constante de velocidade (k), em função do tempo, para a maioria das reações obedece à Equação 4, do tipo Arrhenius, mesmo não conhecendo o modelo cinético do evento estudado [$f(\alpha)$].

$$k = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4)$$

Em que A, β e R são, respectivamente, fator pré-exponencial, razão de aquecimento e constante dos gases.

Para estudo não isotérmico com razão de aquecimento linear, a Equação 5 mostra a dependência de α em relação ao tempo e temperatura.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \left(\frac{dT}{dt}\right) = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \beta \quad (5)$$

Dessa forma, igualando Equação 3 a Equação 4 tem-se:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (6)$$

Considerando:

$$\int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) \quad (7)$$

Expressando a Equação 6 na forma integral ($g(\alpha)$) tem-se:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} [f(\alpha)]^{-1} d\alpha = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (8)$$

Foram propostas soluções matemáticas para a Equação 8 por meio de substituição da integral, chegando-se à expressão apresentada na Equação 9, considerando-se que para valores suficientemente baixos, próximo de T_0 , o limite menor pode ser negligenciado.

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \left(\frac{\exp^{-x}}{x} - \int_x^{\infty} \frac{\exp^{-u}}{u} du \right) \quad (9)$$

Considerando:

$$p(x) = \left(\frac{\exp^{-x}}{x} - \int_x^{\infty} \frac{\exp^{-u}}{u} du \right) \quad (10)$$

A Equação 8 se transforma em:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (11)$$

Com $p(x)$ sugerido para determinados valores de E/RT .

Reorganizando e aplicando logaritmo à Equação 11, obtém-se:

$$\log \beta = \log \left(\frac{AE}{g(\alpha)\beta R} \right) + \log p(x) \quad (12)$$

De acordo com a aproximação feita por Doyle (1961):

$$\log p(x) = -2,315 - 0,457x \quad (13)$$

Para valores de x compreendidos entre 20 e 60 ($20 \leq x \leq 60$), tem-se a precisão da aproximação da ordem de 3%.

Substituindo a Equação 12 na Equação 13:

$$\log \beta \cong \log \left(\frac{AE}{g(\alpha)\beta R} \right) - 2,315 - 0,457x \quad (14)$$

Diferenciando a Equação 14, considerando α constante obtém-se:

$$\frac{d \log \beta_j}{d 1/T} \cong \frac{-0,457E}{R} \quad (15)$$

Aplicando-se a metodologia disposta na AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) E698-99, que se baseia no método isoconversional, mesma fração conversional da reação para diferentes razões de aquecimento, de Doyle, Flynn e Wall e Ozawa, determina-se energia de ativação e fator pré-exponencial de Arrhenius (OZAWA, 1986; FLYNN, 1966a; FLYNN, 1966b).

As Equações 14 e 15 apresentam uma relação linear de $\ln(\beta)$ contra $1/T$, de tal modo que o coeficiente angular da reta possibilite a determinação de E .

$$\ln(\beta) = \ln \left[\frac{f(\alpha)}{d\alpha/dT} \right] - \frac{E}{RT} \quad (16)$$

Esta é a Equação que representa o método isoconversional de Flynn- Wall e Ozawa.

Considerando-se a reação de primeira ordem e substituindo-se os valores médios de β , E, e T, na equação 5, chega-se a expressão para o fator pré-exponencial A :

$$A = \frac{\beta E}{RT^2} \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (17)$$

Amostras ambientais complexas têm sido estudadas a partir da cinética de degradação térmica. O comportamento térmico e a cinética não-isotérmica de decomposição térmica de três condições de compostagem dos RSU como: leira com tubos para promover a aeração, leira com revolvimento e leira com material de estrutura obtidos da usina de compostagem da cidade de Araraquara foi estudado por Crespi (2003).

Em seu trabalho, Silva (2004), estudou a cinética de decomposição térmica da fração lignocelulósica de compostados com 132 dias, provenientes de duas fontes: dos RSU da usina de compostagem da cidade de Araraquara e de uma composteira doméstica de resíduos provenientes do restaurante universitário. Utilizou-se o método isoconversional de Flynn-Wall e Ozawa e obtiveram-se os valores médios de energia de ativação e fator pré-exponencial.

Outro trabalho (LIMA, 2007), os parâmetros cinéticos (energia de ativação e fator pré-exponencial) foram determinados para a decomposição térmica de amostras de chorume e para as fases: orgânica e aquosa; utilizando-se o método isoconversional Flynn-Wall e Ozawa.

3.5.2 - Efeito de compensação cinética

O Efeito de Compensação Cinética (ECC) refere-se ao fato que sob uma variedade de condições existe uma correlação linear entre o fator pré-exponencial ($\ln A$) e a energia de ativação (E_a). Estes parâmetros são determinados pela equação 4, que representa a lei clássica de Arrhenius. Portanto, uma mudança num parâmetro de Arrhenius é compensada por uma correspondente mudança em outro. O ECC é usualmente expresso como: $\ln A = a E + b$, onde a e b são constantes características de um grupo particular de reações ao qual a relação se aplica (LIU, 2003; STIPANELOV-VRANDECIC, 2001; DONGHUA, 1998; BRILL, 1994).

O ECC foi primeiramente descrito na cinética de desidratação de C_2H_5OH com Cu como catalisador e foi subsequente e observado em muitos outros trabalhos de catálise heterogênea e reações no estado sólido, tais como a decomposição de $CaCO_3$ e $MgCO_3$. No efeito, um aumento na E_a não causa a diminuição esperada na velocidade da reação, porque A aumenta para compensar o aumento em E . Para reações homogêneas e em soluções à temperatura semelhantes, o ECC é constatado com freqüência. Manifesta-se pela constância de ΔG^* , como definido na equação 18, e contribui para uma relação linear da energia livre (BRILL, 1994).

$$\Delta G^* = E_a - T\Delta S \quad (18)$$

Alguns estudos relatam o ECC para amostras ambientais que apresentam reações complexas, como por exemplo, a decomposição térmica de madeira e folhas de oito espécies foi examinada em atmosfera de ar por método não isotérmico, com um programa linear de temperatura. Uma descrição cinética simples é desenvolvida com base nos resultados experimentais e pelo método de análise integral. Os parâmetros cinéticos E e $\ln A$ da decomposição da biomassa derivados da variação de espécies e da variação do modelo funcional exibem o ECC (LIU, 2003).

Em seu trabalho, Lima (2007), realiza o estudo cinético em amostras de chorume e extratos de chorume, utilizando o método isoconversional de Flynn-Waal, encontrando uma relação linear entre a energia de ativação e o fator pré-exponencial de Arrhenius A , denominado ECC.

Para amostras de resíduos sólidos provenientes do aterro sanitário, da cidade de São Carlos, dispostos nos anos de 1999-2006, determinaram-se os parâmetros cinéticos a partir das curvas TG/DTG, utilizando o método de Flynn-Wall-Ozawa e foi observado o ECC (ALMEIDA, 2007).

Tendo em vista, todas as informações transmitidas nesta revisão da literatura, torna-se claro a necessidade de pesquisas referentes à composição química e estrutural dos resíduos gerados pela atividade humana. Conhecendo-se, intrinsecamente, estes resíduos, agregaria valor ao que é descartado e reduziriam as quantidades geradas. Assim, caminharíamos em direção a uma relação sustentável com o Meio Ambiente, ou melhor, com a Natureza!

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – Obtenção da amostra bruta de bagaço de cana-de-açúcar

O município de Araraquara, localiza-se no Estado de São Paulo, é uma grande produtora agrícola de cana-de-açúcar. A cana-de-açúcar foi coletada em uma plantação onde se cultiva a espécie do gênero *Saccharum*. As plantas foram cortadas rente ao solo, retiraram-se as folhas dos colmos, os quais, em seguida foram lavados e esmagados para retirada do conteúdo líquido que foi desprezado. Lavou-se o bagaço com água corrente e secou-o em estufa com aeração forçada de ar a 60°C durante 24 horas. O bagaço foi triturado em moinho de facas com malha de 0,5 mm e em seguida armazenado em um frasco de vidro com tampa hermética.

4.2 – Obtenções das amostras brutas dos compostos dos resíduos sólidos urbanos (RSU)

As amostras de compostos dos RSU foram coletadas na usina de compostagem do município de Araras, que tem capacidade de processar até 100 toneladas de lixo domiciliar por dia e que também é considerada pela CETESB como uma das usinas de melhor desempenho do Estado de São Paulo (NOVAES, 2004).

A usina de Araras, local onde foi feita a coleta do material do referente estudo, utiliza o sistema Sanecon (Figura 4), que é um sistema brasileiro bastante simples, composto de fosso de recepção, esteira de catação, peneiras sucessivas, pátio de maturação e peneira para obtenção do produto final (OLIVEIRA, 2001). Cabe salientar que a esteira de catação possui em torno de 20 m, em que 20 pessoas ficam dispostas lateralmente separando manualmente os possíveis materiais recicláveis (papéis, vidros, metais e plásticos) da parte orgânica dos RSU, que passa continuamente na esteira.



Pátio de recepção do lixo



Abastecimento de material



Esteira de triagem



Peneira de 5 cm de diâmetro



Materiais em leiras a ser compostado



Peneira de 2 cm de diâmetro



Composto após 120 dias de compostagem



Prensa dos materiais recicláveis



Materiais recicláveis para venda

Figura 4 – Fotos esquematizando o sistema SANECOM de compostagem, Araras-SP.

As peneiras sucessivas de malha de 5 cm complementam a catação manual dos materiais a serem reciclados, que são encaminhados para a venda. Assim, o material orgânico selecionado é disposto no pátio de maturação, na forma de leiras, a ser compostado durante o período de aproximadamente 120 dias.

As leiras apresentavam forma triangular com dimensões de 1,5 a 2 m de altura, 3,5 m de base e longitudinalmente estendem-se por 40 m. O procedimento de aeração do material é realizado através do revolvimento, com auxílio de máquinas. Nos primeiros dois meses de compostagem o revolvimento é quinzenal, nos últimos três meses passa a ser mensal. Um peneiramento no final do processo é executado para a obtenção de um composto com partículas de tamanho menor (malha de 2,0 cm).

4.2.1- Coleta dos RSU das diferentes leiras

A coleta dos materiais que compunham as quatro leiras com aproximadamente 7, 30, 60 e 150 dias foi executada de acordo com as recomendações de Oliveira (2001). Foram eleitos aleatoriamente 20 pontos, nos quais foram coletadas amostras de 5 kg, aproximadamente. A quantidade amostrada foi colocada sobre uma lona estendida no chão. Com o auxílio desta lona fez-se uma homogeneização do material e em seguida amostraram-se 10 pontos de aproximadamente 3 kg do material previamente homogeneizado, que foi acondicionado em um saco plástico preto amarrado em sua extremidade para vedar o seu conteúdo.

4.2.2- Medidas de temperatura das leiras

As medidas da temperatura das leiras de 4 diferentes idades (7, 30, 60 e 150 dias) foram realizadas no dia da amostragem do material, utilizando-se um termômetro

termopar com 1,10 m de haste (MM Schmelze N 422910 12x1). O termômetro foi introduzido em 10 pontos distintos de cada leira, aguardando-se 20 minutos para efetuar o registro da temperatura. Após cada medição, os termômetros foram postos em repouso para a estabilização do sistema com a temperatura ambiente e era iniciada uma nova medida de temperatura.

4.2.3- Medidas *in situ* de pH do material amostrado das leiras

As medidas de pH dos materiais foram realizadas *in situ*, materiais obtidos das diferentes leiras em diferentes estágios de compostagem (7, 30, 60 e 150 dias). Com o material recém coletado das leiras tomaram-se 5 amostras de cerca de 3 kg, as quais foram quarteadas a uma fração aproximadamente de 200 g do composto. O quarteamento consiste em um processo de mistura pelo qual uma amostra bruta é dividida em quatro partes iguais, sendo tomados dois quartis opostos entre si para consistir uma nova amostra, descartando-se os dois restantes; as partes não descartadas são novamente misturadas e o processo de quarteamento é repetido até que se obtenha o volume final desejado (CEMPRE, 2000). Assim, uma das amostras foi transferida para um béquer de 1 L, foi adicionado 300 mL de água destilada e homogeneizou-se a mistura com o auxílio de um bastão de vidro. O pH foi medido com papel indicador MERCK (0-14), obtendo-se, assim, valores estimados. O mesmo procedimento foi repetido para as demais amostras.

4.2.3 - Tratamento das amostras dos RSU

As amostras coletadas dos RSU das diferentes leiras foram transportadas para o laboratório, dispendo-as em bandejas para secagem em estufa de aeração forçada à temperatura de 60°C durante 56 horas. Anteriormente à moagem executou-se uma

catação dos materiais indesejáveis ao processo, tais como: metais, vidros, plásticos e papéis. As amostras foram moídas em moinho de facas com malha de 2,0 cm. Em seguida, o material resultante foi peneirado em malha de 0,5 mm e executaram-se quarteamentos sucessivos para a obtenção de 200 g de amostra, as quais foram armazenadas em frascos de vidro âmbar.

4.3 – Reagentes utilizados nas extrações

Os reagentes utilizados neste trabalho, não foram submetidos a qualquer tratamento de purificação e as características dos produtos empregados estão agrupadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Características dos reagentes empregados nas extrações.

Produto	Fórmula	M.M. (g.mol⁻¹)	Marca
Metanol	CH ₃ OH	32,04	J. T. Baker
Clorofórmio	CHCl ₃	119,38	J. T. Baker
1,4 Dioxano	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	Vetec
Ácido clorídrico	HCl	36,46	Merck
Bicarbonato de sódio	NaHCO ₃	84,00	Synth
Sulfato de sódio anidro	NaSO ₄	119,05	J. T. Baker
Éter etílico	C ₄ H ₁₀ O	74,12	J. T. Baker

4.4 – Procedimentos para obtenção das ligninas

Utilizou-se o mesmo procedimento de extração para obtenção das ligninas tanto de bagaço de cana-de-açúcar, quanto para as dos RSU provenientes de leiras em diferentes estágios de compostagem (7, 30, 60 e 150 dias). Previamente, à extração da lignina, foram feitas duas outras extrações: 1) extração da fração solúvel em água e 2) extração dos ácidos graxos utilizando uma mistura clorofórmio/metanol.

Devido ao alto grau de toxicidade do reagente clorofórmio tentou-se substituí-lo pelo acetato de etila, pois a força polar da mistura clorofórmio/metanol é a mesma da mistura acetato de etila/metanol. No entanto, a polaridade da mistura clorofórmio/metanol foi superior, haja vista, a maior quantidade de resíduo que extraiu. E por ser um estudo de caracterização estrutural da lignina a remoção das substâncias indesejáveis, como os ácidos graxos, que podem interferir nas análises é desejável, por isso manteve-se o uso do reagente clorofórmio.

4.4.1 – Extração preliminar com água destilada

Este procedimento foi adotado para a extração do máximo de substâncias solúveis em água: sobre 100 g de amostra bruta moída adicionaram-se 800 mL de água destilada em um béquer de 1 L. Após leve agitação com bastão de vidro a mistura foi mantida sob agitação mecânica 24 horas. A mistura decantada por cerca de 1 hora, após o descarte do sobrenadante, sem perda da fração insolúvel (FI), acrescentaram-se mais 600 mL de água destilada e o mesmo procedimento de decantação foi repetido por 3 vezes. Ao final desta etapa, centrifugou-se a mistura final, descartou-se o sobrenadante e lavou-se o sólido insolúvel por mais 5 vezes. Então a fração insolúvel

foi seca em estufa a temperatura a 60 °C por 12 horas e armazenada em frasco de vidro âmbar.

4.4.2 – Extração dos ácidos graxos com uma mistura de clorofórmio/metanol

Itokagi (2004) estudou a obtenção de ligninas de composto maturado de RSU e constatou a presença de ácidos graxos associados à estrutura da lignina. Persuadiu, assim, a introdução de mais uma etapa no procedimento de extração da lignina para a remoção destes possíveis ácidos graxos.

Pesaram-se 50 g da fração insolúvel na fase aquosa dos materiais dos RSU, transferiu-se para um frasco de 500 mL (Schott) que possui uma tampa que suporta temperaturas de até 140 °C e adicionou-se 210 mL de uma mistura 2:1 de clorofórmio/metanol, isto é, 140 mL de clorofórmio para 70 mL de metanol, homogeneizou-se a mistura com o auxílio de uma bagueta, tampou-se o frasco e levou-se à estufa em um temperatura de 60°C por 4 horas. Depois, filtrou-se o material em filtro qualitativo e lavou-se o sólido que permaneceu no filtro com 100 mL da mistura clorofórmio/metanol. Repetiu-se este procedimento de extração mais uma vez. Assim, a amostra sólida foi seca em estufa a 60 °C por 12 horas e depois armazenada em frasco âmbar.

4.4.3- Extração da lignina

A lignina, quando obtida de amostras de madeira pulverizada e utilizando-se o procedimento de extração a mistura dioxano/solução aquosa de HCl 9:1, obtém se lignina com alto grau de pureza, chamada assim de protolignina (SANTANA, 2006).

Neste trabalho acrescentou-se uma etapa para a extração de ácidos graxos, para obtenção, assim, de lignina sem alterações significativas em sua estrutura, uma vez que, Itokagi et al. (2004) em seu trabalho verificou a presença dos ácidos graxos para amostras de ligninas obtidas de composto maturado, o que prejudicou à sua caracterização.

4.4.3.1- Extração da lignina referência

Com a amostra de bagaço tratada preliminarmente (relativo às extrações acima citadas) a extração da lignina foi feita utilizando o seguinte procedimento: 50 g de bagaço foi misturado a uma solução de 20 mL de HCl e 180 mL de dioxano (9:1) em um balão de fundo redondo de 500 mL. Esta mistura foi deixada em refluxo durante 40 minutos. Em seguida, a solução foi filtrada em papel de filtro qualitativo. O resíduo sólido retido no papel foi reservado, para posterior análise térmica e ao filtrado adicionou-se 5 g de bicarbonato de sódio para neutralização do ácido clorídrico. Nova filtração foi realizada em papel Whatman 42 para eliminação de partículas finas e então, a mistura foi evaporada com o auxílio de um rota-evaporador, para a redução do volume do extrato, em torno de 10 mL. A este foi adicionado 400 mL de água destilada e 2,0 g de sulfato de sódio anidro. Esta solução foi aquecida para haver maior agregação das moléculas de lignina. Ao final, a solução foi centrifugada para separação do precipitado que foi seco em estufa a 60 °C por 12 h, obtendo-se assim a lignina, nomeada de lignina **LR**.

A lignina **LR** foi submetida a uma etapa de purificação, a lignina **LR** foi dissolvida novamente em dioxano, a solução obtida foi gotejada éter anidro precipitando, assim, a lignina referência purificada **LRp**.

4.4.3.2- Extração da lignina das amostras de RSU

As amostras de RSU das diferentes leiras, preliminarmente tratadas, foram submetidas ao mesmo procedimento de extração realizado para a lignina referência LR, sem executar o procedimento de purificação. As amostras de lignina foram nomeadas de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 – Denominação adotada para as frações das ligninas obtidas das amostras de RSU de leiras em diferentes estágios de compostagem.

Leiras (≠ idades)	Amostras de Ligninas
7 dias	LL7
30 dias	LL30
60 dias	LL60
150 dias	LL150

4.5 – Caracterização

As amostras brutas, tanto de bagaço de cana-de-açúcar quanto dos RSU provenientes das leiras em diferentes estágios de compostagem, foram caracterizadas através das técnicas de análise térmica (TG/DTA) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).

As ligninas referência (LR e LRp) bem como as ligninas obtidas a partir dos RSU (LL7, LL30, LL60 e LL150) foram caracterizadas pelas técnicas: TG/DTA, FTIR e RMN C^{13} . Cabe salientar que as amostras das ligninas dos RSU também foram analisadas

por espectrometria de fluorescência de raios- X para a determinação de elementos não presentes na estrutura da lignina, como por exemplo, metais.

O estudo cinético de decomposição térmica das ligninas e a obtenção dos parâmetros cinéticos, bem como a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial, foram realizados utilizando o método isoconversional de Flynn-Wall e Ozawa. Para isso foi necessário a obtenção de três curvas termogravimétricas (TG) em três razões de aquecimento para todas as amostras de lignina.

4.5.1 – Análise Térmica (TG/DTG – TG/DTA)

As curvas termogravimétricas (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas utilizando-se o aparelho TA Instruments SDT 2960 Simultaneous TGA – DTA. Todas as curvas TG/DTA foram obtidas com cadinho de alumina previamente flambado e material de referência de α -alumina, nas seguintes condições: razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, intervalo de temperatura de $40 - 1200^{\circ}\text{C}$, atmosfera de ar sintético (atmosfera oxidante), fluxo de gás de 50 mL min^{-1} e massa da amostra de 7-8 mg. Para o estudo do comportamento cinético as curvas foram obtidas em atmosfera de nitrogênio em três razões de aquecimento: 5, 10 e $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e a massa da amostra foi em torno de 4 mg.

4.5.2 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ foram obtidos utilizando o equipamento Espectrofotômetro “NICOLET” (modelo Impact 400 SX-FT), com a resolução de 4 cm^{-1} e usando-se a técnica de pastilha de KBr para obtenção do espectro.

4.5.3 – Ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido

Obtiveram-se os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido (RMN), utilizando-se o espectrômetro de ressonância magnética nuclear INOVA Varian-300. Obtiveram-se os espectros a 75.42 MHz (^{13}C), frequência de 3000 Hz, pulso de $\pi/2$, tempo de repetição entre cada aquisição de 6s e para referência de 0 ppm utilizou-se o SiMe_4

4.5.4 - Fluorescência de Raios-X

A análise quantitativa por parâmetros fundamentais de elementos metálicos foi realizada utilizando a técnica de espectrometria de fluorescência de Raios- X (EDX) foi determinada utilizando-se o equipamento espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX -720), atmosfera de ar sintético, colimador de 10mn e fonte Rh.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

As ligninas foram obtidas a partir de duas fontes (bagaço de cana-de-açúcar e RSU). O procedimento utilizado para a extração da lignina foi a mistura dioxano/solução de HCl 9:1. A lignina obtida através deste método é conhecida como lignina dioxana (SANTANA, 2006), comumente estudada para análise estrutural, pois não sofre grandes transformações químicas, representando melhor, a composição da lignina no material. A lignina dioxana tem como principal vantagem, de obter, em curto espaço de tempo, a fração lignina com alto rendimento e alto grau de pureza, adequando-se, portanto, como padrão de referência .

A lignina LR extraída do bagaço de cana-de-açúcar moído foi obtida na forma de pó e possuía uma coloração amarelada. Já a lignina LRp, que é a lignina LR purificada apresentou-se também na forma de pó com uma cor mais escura que LR, um marrom levemente avermelhado.

As ligninas extraídas dos RSU (LL7, LL30, LL60 e LL150) apresentaram o mesmo aspecto, na forma de pó, cor marrom bem escuro e aparência metálica.

5.1 - Análises dos compostos dos RSU das diferentes leiras

5.1.1 - Valores médios de temperatura das leiras e pH

Calculou-se a média aritmética da temperatura, para cada leira amostrada, a partir das dez leituras de temperatura obtidas. Também se calculou o valor médio do pH para as cinco análises obtidas dos materiais dos RSU que compunham cada leira (7, 30, 60 e 150 dias de compostagem). Cabe salientar, que inicialmente seriam também realizadas dez medições de pH para cada leira, no entanto, como os valores obtidos se repetiram para as cinco primeiras análises tornou-se desnecessário um número maior de repetições. Os valores médios de temperatura e pH podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores médios de temperatura e valores estimados de pH para as leiras amostradas.

Amostras	Temperatura (° C)	pH
Leira 7 dias	29.3	5
Leira 30 dias	40.8	6
Leira 60 dias	49.0	7
Leira 150 dias	42.0	6

A temperatura é um fator indicativo do equilíbrio biológico, o que reflete a eficiência do processo de compostagem. O processo de compostagem pode ser dividido em quatro estágios subseqüentes: mesofílico, termofílico, esfriamento e maturação. O pH da massa de compostagem não é, usualmente, um fator crítico no processo, é onde se verifica a existência de um fenômeno de “auto-regulação” do pH, efetuado pelos microorganismos no decorrer do processo (PEREIRA NETO, 1992).

Como pode ser observado na Tabela 4, para a leira mais jovem, em que os resíduos estavam no início do processo de compostagem (em torno dos 7 dias), a temperatura encontrava-se próxima à temperatura do ambiente, que é conhecida como fase criofílica. Segundo Kiehl (1998), isso ocorre devido ao resfriamento provocado pela evaporação da água presente na massa a ser compostada. Conforme Rameh (1981), na fase inicial da compostagem, a acidez do material tende a aumentar devido a formação dos ácidos orgânicos, atingindo pH próximo de 4,5, o que foi constatado para a amostra, que apresentou pH igual a 5.

A leira de 30 dias de compostagem apresentou temperatura relativa à fase mesofílica, neste estágio conforme os microorganismos mesofílicos vão-se multiplicando, promovem a elevação da temperatura, em torno de 40-45 °C, acompanhada pela formação de ácidos orgânicos a partir da matéria orgânica mais facilmente degradável, constatada na pequena acidez desta amostra (Tabela 4).

Já para leira de 60 dias de compostagem a temperatura média encontrada foi de 49 °C, quando a temperatura do material ultrapassa os 45 °C (50-70 °C) a degradação da matéria orgânica passa a ser efetuada pelos microorganismos aerobiontes

termofílicos, bactérias termofílicas, fungos e actinomicetos que multiplicam-se tão logo a temperatura atinja a faixa de 55 a 60 °C e iniciam o ataque aos polissacarídeos, como hemicelulose e proteínas, transformando-os em subprodutos (açúcares simples), que são utilizados por várias outras espécies de microorganismos; onde o pH da massa também se eleva (em torno de 7.5), podendo haver liberação de amônia, em forma gasosa, quando há disponibilidade de nitrogênio (RAMEH, 1981).

A leira mais velha de aproximadamente 150 dias de compostagem apresentou uma temperatura de 42 °C o que indica que saiu da fase termofílica e o material estava na fase do esfriamento, isto porque, a atividade biológica vai se reduzindo com a conseqüente ocorrência da menor geração de calor, a temperatura nesta fase cai para valores abaixo de 35-38 °C, onde o material começa se estabilizar. Neste estágio, os microorganismos, principalmente fungos e actinomiceto, situados nas zonas periféricas da leira invadem novamente a massa de compostagem, recomeçando um ataque aos compostos mais resistentes. Os microorganismos mesofílicos tornam-se predominantes, embora a temperatura continue decrescente, até igualar-se ao ambiente (RAMEH, 1981). O pH nesta fase do processo tende a ser alcalino, no entanto verificou-se que para esta leira o pH encontrava-se ligeiramente ácido.

Quando a temperatura atinge a faixa de 35 °C, o material deve ser posto para maturação, em pátio de cura, a fim de que continue o seu processo de estabilização. Durante a maturação, os fungos e, principalmente, os actinomicetos tornam-se o grupo mais dominante, dando continuidade à degradação de substâncias mais resistentes, como a celulose e lignina. Nessa fase, ocorrem complexas reações enzimáticas,

levando à produção de húmus, por meio, principalmente, da condensação entre lignina e proteínas (PEREIRA NETO, 1992).

5.1.2 – Análise Térmica dos compostos dos RSU crus

As Figuras 5a e 5b apresentam as curvas TG e DTG, respectivamente, para as amostras cruas de RSU em diferentes estágios de compostagem (7, 30, 60 e 150 dias).

Podem-se observar (Fig. 5) quatro eventos térmicos de decomposição que ocorreram em torno de 50 a 750 °C para todas as amostras cruas de RSU. O primeiro, relativo à desidratação do material que ocorreu no intervalo de 50 a 150 °C. De 200 a 600 °C ocorreu a decomposição da matéria orgânica que se deu em dois eventos de perda de massa: de 200 a 400 °C que foi atribuído a decomposição de carboidratos ou mesmo de estruturas alifáticas presentes nos RSU (como as cadeias laterais da molécula de lignina) e a perda de massa de 400 a 600 °C foi referente à decomposição de estruturas aromáticas, bem como esqueleto aromático da macromolécula de lignina. O último evento, de 600 a 750 °C, é região característica de decomposição dos carbonatos, contidos em restos de vegetais (DELL' ABATE, 1998; DELL' ABATE, 2000; SILVA, 2004; MELIS, 2004; SMIDT, 2005).

A ordem de estabilidade térmica dos compostos presentes na biomassa é hemicelulose < celulose < lignina. A lignina é a mais estável devido a sua estrutura polimérica tridimensional e ser formada por unidades aromáticas que requerem uma maior energia para sua degradação. A celulose é um polímero de cadeia longa de peso molecular variável e sua estrutura é linear que se forma pela união de moléculas de β -glucose através de ligações β -1,4-glucosídicas. As hemiceluloses referem-se a uma

mistura de polímeros de hexoses, pentoses e ácidos urônicos, que podem ser lineares ou ramificados, são amorfos e possuem peso molecular relativamente baixo. A hemicelulose é menos estável termicamente que a celulose por ser formada por vários polissacarídeos xilose, glicose, monose, etc (SOUSA, 2006).

Observou-se a partir das curvas TG/DTG uma maior estabilidade térmica para RSU da leira de 150 dias de compostagem, referente ao ponto de inflexão na curva TG para o evento térmico de decomposição no intervalo de 200 a 400 °C, que foi relacionado aos compostos orgânicos mais facilmente degradáveis, tais como a celulose e hemicelulose. Para o segundo pico DTG de 400 a 600 °C para as amostras de 7, 30 e 150 dias de compostagem não se observou uma mudança muito grande em relação as estabilidade térmicas, que foi relacionado com os compostos aromáticos, e portanto, com o grau de humificação do composto, evidenciando portanto que amostra de 150 dias apresentou uma maior estabilidade térmica em comparação com as amostras mais jovens.

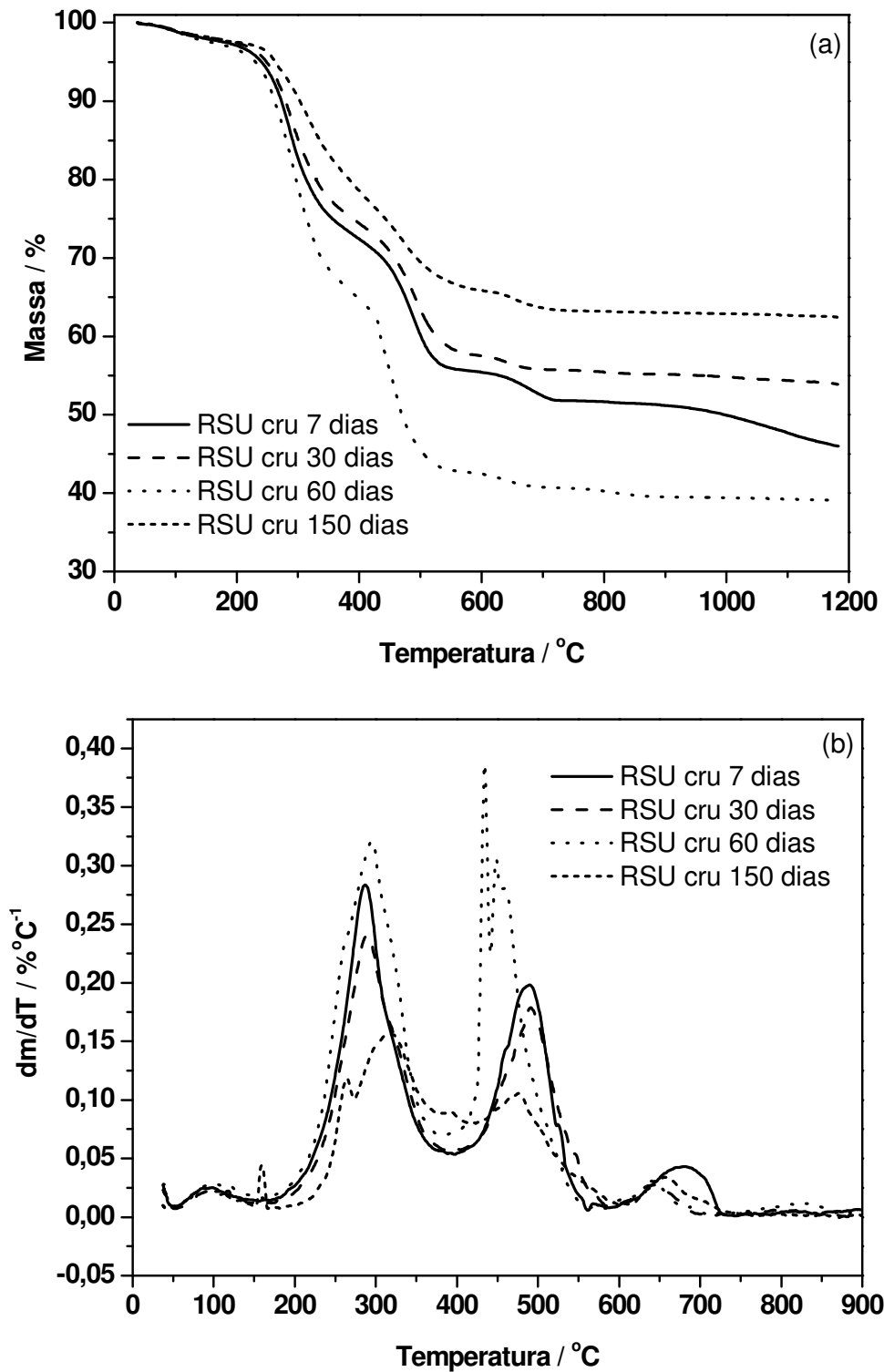


Figura 5 - Curvas TG (a), DTG (b) para as amostras cruas de RSU de leiras em diferentes estágios de compostagem (7, 30, 60 e 150 dias), sob atmosfera de ar sintético.

A partir das curvas TG/DTG, pode-se determinar a estabilidade térmica das amostras bem como obter os valores de temperatura de início e término das etapas de decomposições térmicas para matéria orgânica e a porcentagem do resíduo final. Estes valores podem ser encontrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Indicação dos eventos térmicos, obtidos a partir das curvas DTA, relacionados à decomposição térmica da fração orgânica para as amostras de compostos de RSU de leiras de diferentes estágios de compostagem (7, 30, 60 e 150).

<i>Amostra</i>	<i>T_{p1}</i> (°C)	<i>T_{p2}</i> (°C)	<i>T_{onset} – T_{final}</i> <i>1º evento (°C)</i>	<i>T_{onset} – T_{final}</i> <i>2º evento (°C)</i>	<i>Δm₁</i> (%)	<i>Δm₂</i> (%)	Resíduo (%)
C 7dias	287,05	489,39	173,48 – 398,67	398,67 – 575,81	25,14	16,85	45,96
C 30dias	289,59	491,13	172,87 – 389,91	389,91 – 587,13	22,91	17,29	53,78
C 60dias	294,41	436,08	175,57 – 395,67	395,67 – 576,94	32,13	22,38	38,97
C150dias	314,74	475,74	213,18 – 422,67	422,67 – 600,53	20,68	10,847	62,24

A porcentagem do resíduo final para as amostras de RSU para as diferentes leiras (Tabela 5) apresentaram um aumento para as amostras cruas de 7 dias < 30 dias < 150 dias. Isto ocorre devido à evolução do processo de compostagem, durante o qual, a atuação dos microorganismos, degrada à matéria orgânica, diminuindo, assim, o seu teor. A amostra de RSU de 60 dias apresentou o menor resíduo inorgânico, sendo assim, o material com maior quantidade de matéria orgânica, isto pode ser devido à grande heterogeneidade dos RSU.

Como pode ser observado nas curvas DTA, Fig. 6, as amostras de compostos de diferentes leiras de diferentes idades, apresentaram dois picos exotérmicos relacionados com a decomposição térmica da matéria orgânica. O primeiro de 200 a 400 °C e o outro de 400 a 600 °C. De acordo com Dell' Abate et al. (2000) o primeiro pico exotérmico pode ser atribuído à decomposição dos compostos alifáticos e o segundo, a mais alta temperatura, atribuído a decomposição térmica dos compostos aromáticos, um ou o outro naturalmente, ocorrendo na amostra como resultado de rearranjos moleculares.

Para Melis et al. (2004) o primeiro pico exotérmico, corresponde à degradação térmica de carboidratos, desidratação de estruturas alifáticas e descarboxilação de grupos carboxílicos, que diminuem durante o processo de compostagem. O segundo representa também a oxidação de estruturas aromáticas, componentes orgânicos com maior estabilidade térmica, que pode ter um pequeno aumento durante a compostagem. A partir das interpretações das curvas DTA não se pode verificar este aumento no segundo pico para amostra com maior tempo de compostagem (150 dias), o que pode estar associado ao baixo grau de humificação do material. As substâncias húmicas são formadas pela condensação e polimerização de unidades aromáticas principalmente compostos fenólicos.

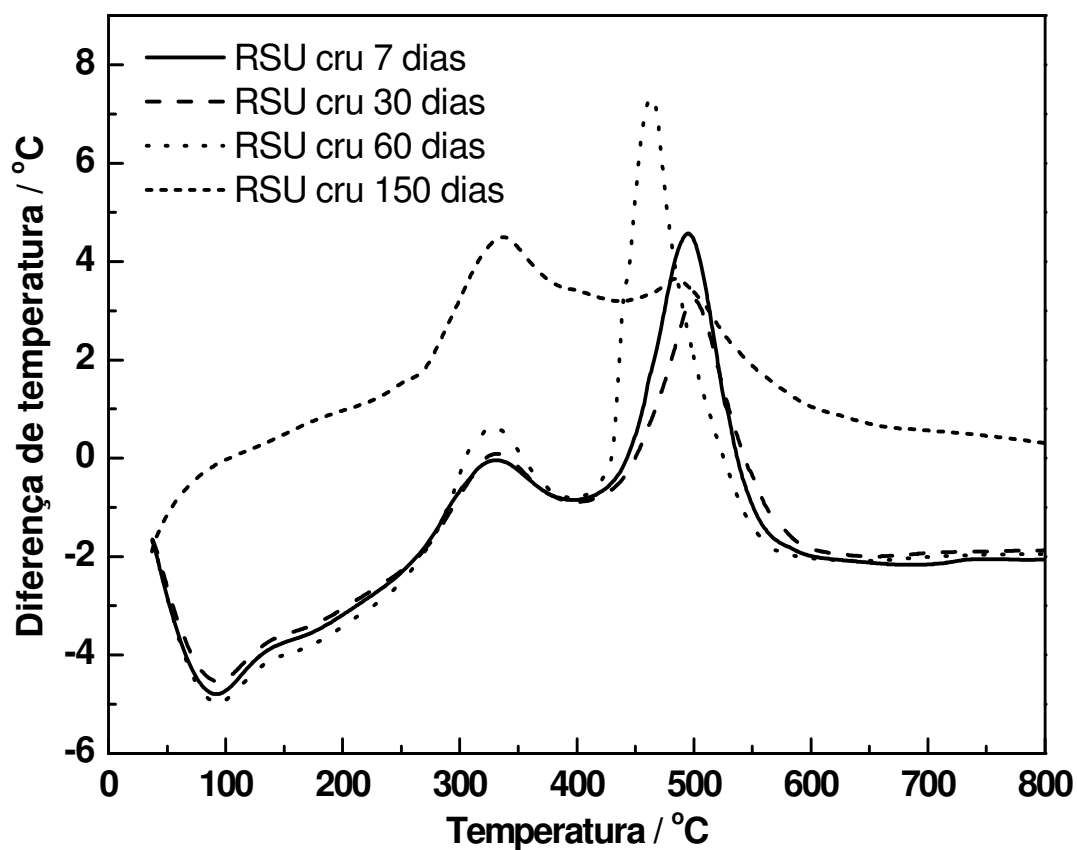


Figura 6 – Curvas DTA para as amostras cruas de RSU de leiras em diferentes estágios de compostagem (7, 30, 60 e 150 dias), sob atmosfera de ar sintético.

5.1.3 – FTIR dos compostos dos RSU crus

Os espectros FTIR para as amostras cruas de RSU das diferentes leiras (7, 30, 60 e 150 dias de compostagem) estão apresentados na Figura 7. Todas as curvas foram normalizadas, em relação a banda de maior intensidade.

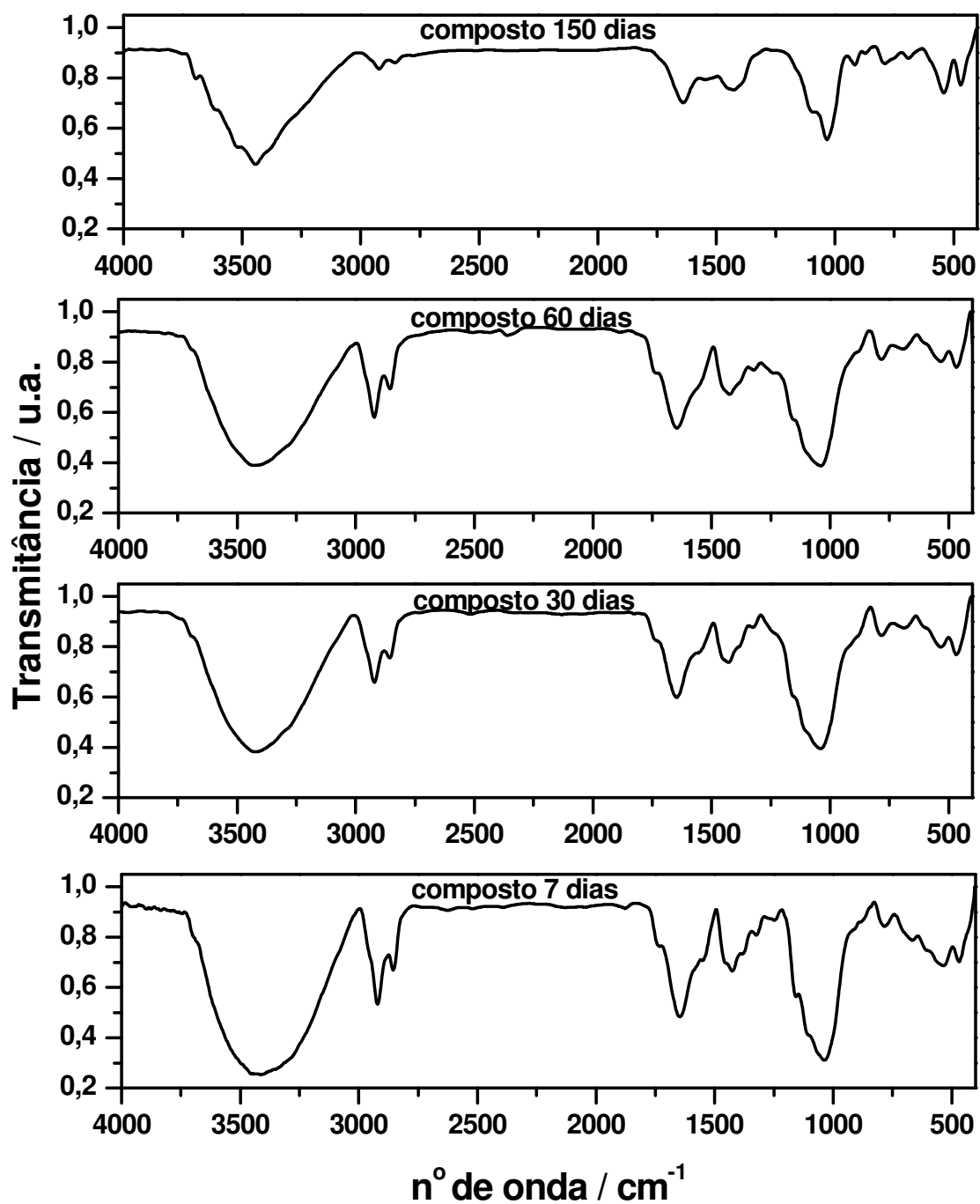


Figura 7- Espectros de absorção na região do infravermelho para amostras de composto cru de RSU de diferentes leiras em diferentes tempos de compostagem (7, 30, 60 e 150 dias).

Os compostos de RSU em geral apresentaram o seguinte comportamento de absorção na região do infravermelho: banda larga em 3409 cm^{-1} devido às vibrações de hidrogênio de grupos OH da água, alcoóis, fenóis ou ácidos carboxílicos, bem como para hidrogênio de amidas; as bandas em 2921 e 2860 cm^{-1} foram relativas aos estiramentos C-H de grupos metilenos de ácidos graxos e vários componentes alifáticos; a banda em $1740\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ foi atribuída ao estiramento C=O de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos; a banda em 1652 cm^{-1} é referente às vibrações C=C de estruturas aromáticas e de grupos C=O conjugados com anel aromático; bandas na região de 1542 cm^{-1} é característica de amidas secundárias; uma banda em $1420\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ causada pela absorção de algumas estruturas alifáticas, grupos OH fenólicos, grupos COO^- , vibrações de anéis aromáticos e carbonatos; e uma banda de absorção em 1035 cm^{-1} é atribuído aos grupos silicatos, para éteres aromáticos e finalmente para estiramento C-O de polissacarídeos (SMIDT, 2007; JOURAIPHY, 2005; SMIDT, 2005; BADDI, 2004).

As bandas em 2921 e 2860 cm^{-1} , ambas, foram encontradas em todos os espectros de FTIR para as amostras RSU que são referentes à gordura e lipídios; a banda em 1650 cm^{-1} pode ser atribuída como sendo original de proteína; a banda em torno de 1600 cm^{-1} é característica de absorção de madeira, frutas, gramas e outras plantas; 1510 , 1460 e 1420 cm^{-1} originadas de componentes dos RSU contendo lignina, proveniente de madeiras e que a banda em 1384 cm^{-1} é referente ao grupo nitrato que aparece no final do processo quando o material é bem compostado (GRUBE, 2006).

De acordo com os espectros na região do infravermelho, Figura 7, houve uma diminuição na intensidade das bandas, quando se comparou as amostras dos

compostos de 7 dias e 150 dias, o que pode ser explicado à grande biodegradação dos componentes que podem ser facilmente assimilados pelos microorganismos, tais como estruturas alifáticas, peptídicas e carboidratos, incluindo celulose e hemicelulose. A banda encontrada em 1542 cm^{-1} para amostra da leira com sete dias de compostagem diminuiu durante o processo, o que pode ser explicado pela degradação de estruturas peptídicas. O mesmo aconteceu com as bandas em 2921 e 2860 cm^{-1} devido à degradação dos compostos alifáticos.

Durante a compostagem as substâncias húmicas são formadas pela condensação e polimerização de unidades aromáticas de compostos fenólicos de açúcares e aminoácidos. A estabilidade do composto e o grau de maturidade estão estreitamente relacionados com a concentração de polifenóis e lipídios (BADDI, 2004). Também foi reportado na literatura que a alta quantidade destes compostos é um indicativo para compostos imaturos. Foi confirmado que lipídios afetam as propriedades físicas do substrato e os compostos fenólicos, especialmente os taninos, reduzindo o crescimento das plantas (BADDI, 2004).

5.2 - Caracterização da lignina obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar

5.2.1- Análise Térmica

As Figuras 8 e 9 apresentam as curvas TG/DTG, respectivamente, e a da amostra do bagaço moído, das ligninas LR e LRp e do resíduo da extração com dioxano.

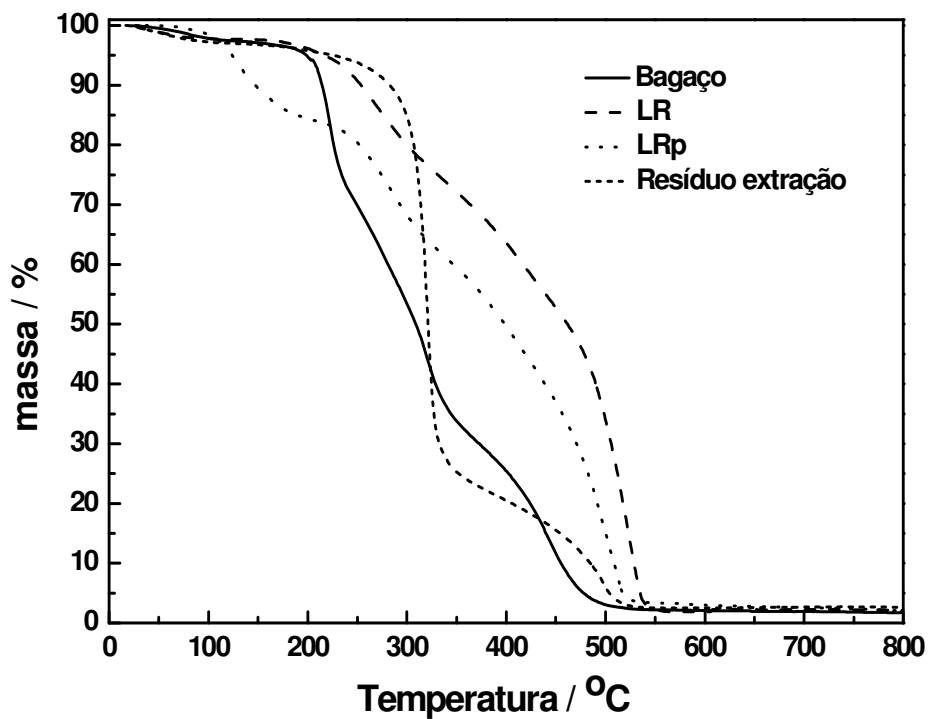


Figura 8 – Curvas TG: da amostra de bagaço moído, da lignina LR e LRp e do resíduo da extração com dioxano, em atmosfera de ar sintético

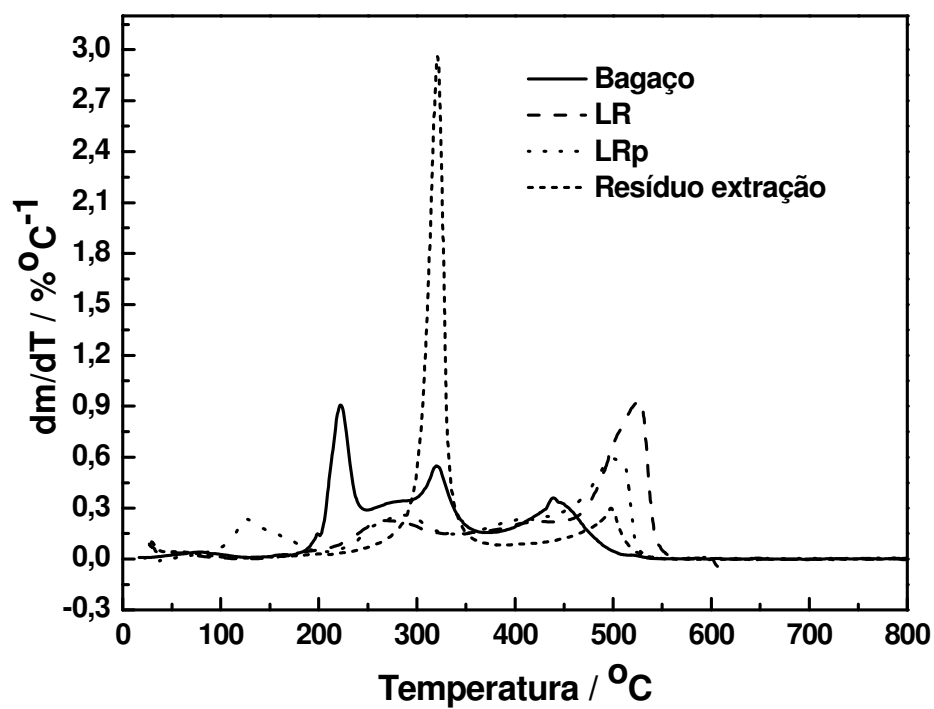


Figura 9 – Curvas DTG : da amostra de bagaço moído, da lignina LR e LRp e do resíduo da extração com dioxano, em atmosfera de ar sintético.

As perdas de massa da amostra de bagaço observadas nas curvas TG/DTG, Fig. 8 e 9, ocorreram devido à decomposição da biomassa em quatro estágios (YANG H., 2006; SINGH, 2005; YANG, H. 2004; GARCIA-PEREZ, 2001).

O primeiro intervalo de perda de massa é relativo à umidade da amostra. O segundo, que abrangeu o intervalo de temperatura de 172 a 248 °C, com máximo em 222 °C, pode ser atribuído à decomposição da hemicelulose e lignina. A hemicelulose, por ser constituída de vários polissacarídeos ramificados (xilose, arabinose, glicose, manose, galactose), é menos estável termicamente.

O terceiro intervalo de decomposição ocorreu de 248 a 370 °C com temperatura máxima em 319 °C conferidos à decomposição da celulose e lignina. O terceiro intervalo de decomposição que compreendeu de 370 a 511 °C com máximo em 439 °C é em virtude da decomposição do esqueleto aromático da lignina, sendo que esta apresenta um largo intervalo de decomposição entre 200 a 600 °C .

A rápida degradação térmica da celulose (estreita faixa de temperatura) e a lenta decomposição da lignina (larga faixa de temperatura) podem ser explicadas pelo fato de a celulose apresentar um arranjo linear das unidades de D-glicopiranosídeo- β unidas ao modo 1 \rightarrow 4, ao passo que a lignina é um polímero tridimensional constituído por repetidas unidades de fenilpropanol interligadas uma às outras por ligações: éter, ésteres e/ou carbono-carbono (DE SOUSA, 2006).

Pode-se observar pela curva DTA do bagaço, Fig. 10, dois picos exotérmicos em forma de banda com máximos em 341 e 441 °C, o primeiro relativo a decomposição da hemicelulose e da celulose, o segundo devido a contribuição da degradação da lignina.

Dell' Abate et al. (2000) relatou que o primeiro pico pode ser relativo à contribuição da degradação de espécies alifáticas, isto é, da hemicelulose, da celulose e das cadeias laterais da estrutura da lignina, enquanto que o segundo, a mais alta temperatura, referentes às espécies aromáticas, cada um ocorrendo na amostra ou devido a rearranjos moleculares.

A análise das curvas TG/DTG da amostra do resíduo da extração de lignina com dioxano mostrou a presença de dois intervalos de perda de massa, relativo à decomposição da matéria orgânica. O primeiro de 257 a 373 °C, mais acentuado, associado à decomposição da celulose. O segundo de 373 a 539 °C, de menor intensidade, relativo a presença de lignina. O que permite considerar que o resíduo da extração de lignina é formado essencialmente de celulose, uma vez que se extraiu a lignina presente no material em quase a sua totalidade.

A amostra de lignina LR exibiu, conforme as curvas TG/DTG (Fig. 8 e 9), perdas de massa em dois intervalos de temperaturas de 156 a 329 °C e outro em 338 a 573 °C; o primeiro pode estar relacionado com a decomposição das cadeias laterais alifáticas da estrutura da lignina ou mesmo a possíveis associações com celulose ou hemicelulose e o segundo evento térmico é devido a possíveis decomposições das espécies aromáticas (DELL' ABATE, 2000). Pela DTA (Fig.10) observou-se um extenso intervalo de decomposição com um pico com temperatura máxima em 530 °C, referente a decomposição do esqueleto aromático da lignina.

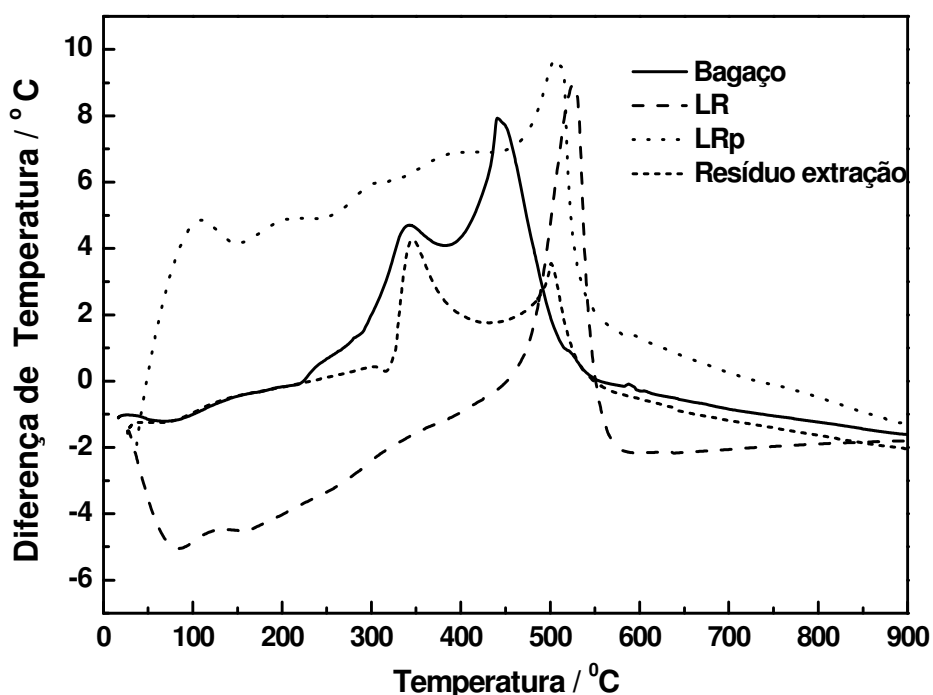


Figura 10 – Curvas DTA: da amostra de bagaço moído, da lignina LR e LRp e do resíduo da extração com dioxano, em atmosfera de ar sintético.

Já para a lignina LRp constatou-se pelas curvas TG/DTG (Fig. 8 e 9) três intervalos de perda de massa. O primeiro, no intervalo de temperatura 92 a 206 °C, deve estar relacionado com a evaporação de solventes adsorvidos à estrutura da molécula. O segundo evento de decomposição que abrangeu o intervalo de temperatura de 206 a 340 °C e o terceiro de 340 a 543 °C são devido à decomposição da lignina.

O comportamento das curvas DTA para as amostras de lignina LR e LRp apresentam similaridade. No entanto a lignina LRp possuiu uma menor estabilidade térmica que a lignina LR (Fig. 9). Uma hipótese para isto, é que a lignina LR apresenta impurezas em sua estrutura que atuam aumentando sua estabilidade térmica, o que foi

confirmado a partir do estudo cinético de decomposição destas ligninas, que poderá ser visto adiante. Assim, a LRp é amostra referência deste presente estudo.

Como observado para as ligninas LR e LRp a decomposição térmica ocorre em um extenso intervalo de temperatura, devido a grande complexidade de sua estrutura. Um dos mecanismos de degradação da lignina a ser considerado é a desidratação, produzindo derivados com as cadeias laterais insaturadas e a liberação de água. E ainda, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano são formados. A decomposição dos anéis aromáticos ocorre acima de 400 °C. O contínuo aquecimento leva a saturação dos anéis aromáticos, promovendo a ruptura das ligações C-C presentes na lignina; a liberação de água, CO₂ e CO e rearranjos estruturais (TRINDADE, 2005).

5.2.2 - FTIR

Os espectros de absorção na região do infravermelho de 2000 a 400 cm⁻¹ para as amostras de ligninas LR e LRp extraídas do bagaço de cana-de-açúcar podem ser observados nas Figuras 11a e 11b, respectivamente.

Bandas de absorção características das vibrações dos anéis aromáticos (DELL RIO, 2007; SINGH, 2005; HOREAUA, 2004; MARTINEZ, 1999) presentes na macromolécula de lignina foram observadas em 1600, 1511 e 1422 cm⁻¹. A banda em 1461 cm⁻¹ é referente à deformação C-H, em 1330 e 1255 cm⁻¹ são bandas relativas às unidades siringil (S) e guaiacil (G), respectivamente, existentes na estrutura da lignina (DELL RIO, 2007; SINGH, 2005; HOREAUA, 2004), em 1162 cm⁻¹ refere-se ao estiramento C-O de grupos éster conjugado de lignina de gramínea (HOREAUA, 2004).

Martinez (1999) atribuiu esta banda como sendo desdobramento C-H no plano de unidades G. A banda em 1122 cm^{-1} é característica de desdobramento C-H no plano de unidades S (MARTINEZ, 1999). Em 1033 cm^{-1} concerne a deformações C-H no plano e deformações C-O em alcoóis primários. Alguns autores (DELL RIO, 2007; SINGH, 2005; MARTINEZ, 1999) atribuem a banda em 867 cm^{-1} relativa à deformação C-H fora do plano das unidades G nas posições 2, 5 e 6, enquanto em 833 cm^{-1} C-H fora do plano para unidades S nas posições 2 e 6 (SINGH, 2005; MARTINEZ, 1999), já Hoareaua (2004), atribuiu esta última banda a deformação C-H fora do plano de unidades p-hidroxifenil (H).

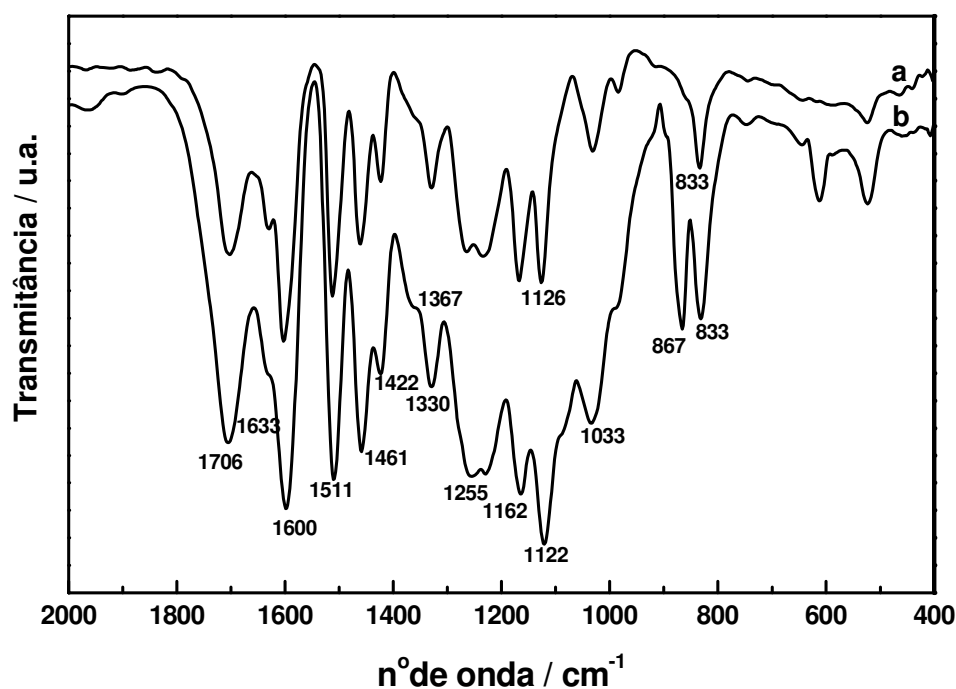


Figura 11 – Espectros FTIR para as ligninas LR (a) e LRp (b).

Diferenças nos espectros de FTIR das ligninas LR e LRp foram notadas devido à presença da banda em 867 cm^{-1} apenas para a lignina LRp. A lignina LRp possuiu mais

uma etapa para a sua obtenção, etapa de purificação; permitindo, assim, observar a presença desta banda referente a C-H fora do plano em unidades G.

5.2.3 - RMN de ^{13}C no estado sólido

O método de extração da lignina, dioxano / solução de HCl, utilizado neste estudo é para obtenção de lignina com alto grau de pureza, sem modificações em sua estrutura e relativamente livre de carboidratos, tais como, a celulose. Associações com carboidrato contribuem para sinais no espectro de ^{13}C em torno de 105, 89-84, 75-72 e 66 ppm. Assim, a preparação da lignina LRp, com mais a etapa de purificação, minimiza a presença dos resíduos de carboidratos. A contribuição do carboidrato na intensidade do sinal desta amostra deve ser mínima, por conseguinte, não interferiu nos deslocamentos químicos em relação a sua estrutura (HATFIELD, 1987).

As Figuras 12a e 12b mostram os espectros de ^{13}C RMN, no estado sólido para as ligninas LR e LRp, respectivamente. Os principais sinais de ^{13}C RMN podem ser atribuídos como a seguir: 168 ppm originam do ácido p-comarílico esterificado ou do C_γ em ácido ferúlico; 160 ppm devido a C_4 em unidades H; 153 ppm, C_3 e C_5 em unidades S (eterificada); 148 ppm, C_3 e C_4 em unidades G, e C_3 e C_5 em unidades S (fenólico); em 135 ppm C_1 e C_4 em unidades S (eterificado), e C_1 em unidades G; 127 ppm, C_2 e C_6 em unidades H; 117 ppm C_5 em unidades G e C_3 e C_5 em unidades H; 105 ppm, C_2 e C_6 em unidades S; 83 ppm, C_β em β -O-4 ligado a cadeia lateral; 75 ppm, C_α -OH em β -O-4 ligado a cadeia lateral; 67 ppm, C_γ em β -O-4 ligado com a unidade $\text{C}_\alpha=\text{O}$ (TRINDADE, 2005; MARTINEZ, 1999; VELOSO, 1993; ALMENDROS, 1992; HATFIELD, 1987).

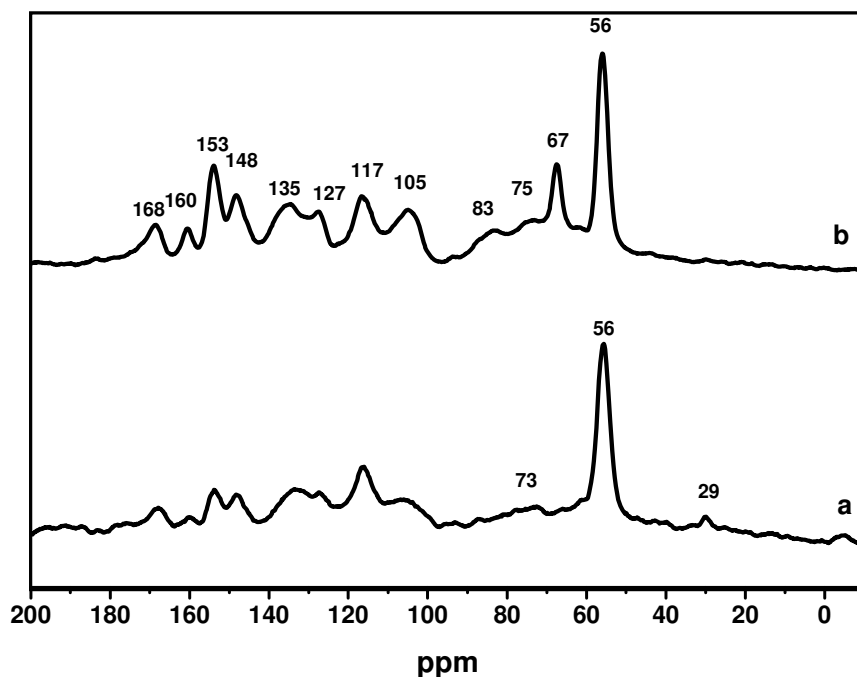


Figura 12 – Espectros de ^{13}C NMR para as ligninas LR (a) e LRp (b).

Diferenças entre os espectros das ligninas LR e LRp foram observadas devido à presença dos sinais de pouca intensidade em 29 e 73 ppm para a lignina LR, que podem ser referentes ao resíduo de carboidrato (celulose), uma vez que, estes sinais apresentaram pequena intensidade e esta amostra não foi submetida à etapa de purificação como LRp. Para lignina LRp os sinais em 67, 75 e 83 ppm tornaram-se evidentes referentes aos C_α , C_β e C_γ presentes na parte alifática da estrutura da lignina.

5.3 - Caracterização das ligninas obtidas a partir dos compostos dos RSU

4.3.1- Análise Térmica

A Figura 13 mostra as curvas TG das ligninas extraídas dos RSU das diferentes leiras (LL7, LL30, LL60 e LL150). Observou-se uma perda de massa de 200 °C a 520 °C

para todas as amostras, exceto para amostra LL60, em que a perda de massa ocorre em um intervalo de temperatura menor, de 200 °C a 420 °C. Os compostos provenientes dos RSU são bastante heterogêneos e juntamente com a atuação dos microorganismos presentes no processo podem variar bastante à estrutura das substâncias, como a lignina, que estão sendo degradadas.

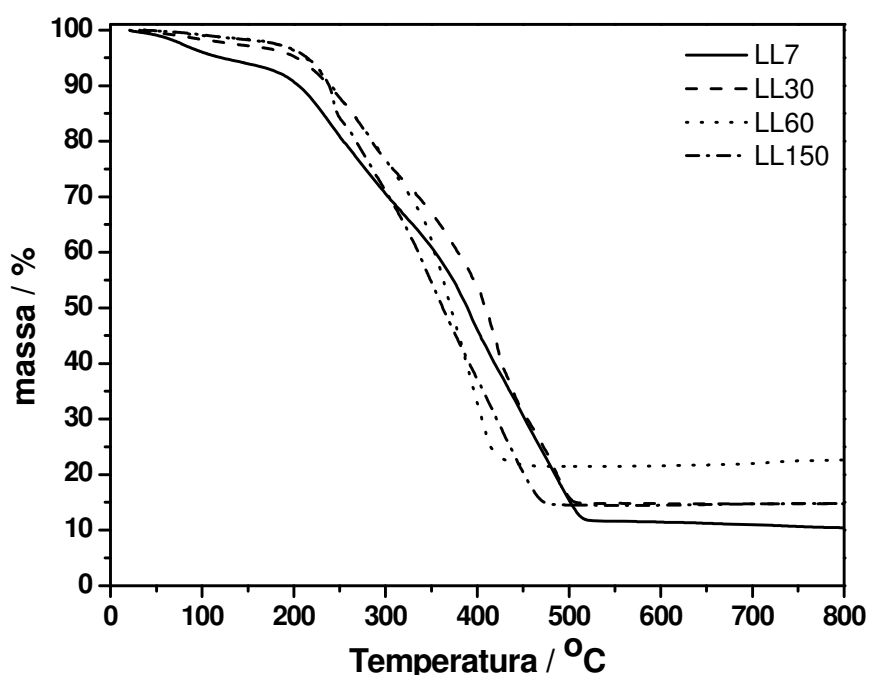


Figura 13 – Curvas TG das amostras das ligninas LL7, LL30, LL60 e LL150; sob atmosfera de ar sintético.

As amostras LL7, LL30, LL60 e LL150 apresentaram resíduo inorgânico após a decomposição térmica até 1000 °C da ordem de: 10.06, 13.41, 20.00 e 13.47%, respectivamente. Durante o processo de compostagem, a lignina presente no material compostado se transforma. Sendo a lignina um material essencialmente orgânico, que no entanto possui a habilidade de complexar metais em sua estrutura. O que permite

inferir que as amostras de lignina dos RSU apresentam metais complexados em sua estrutura.

De acordo com Czechowski (2004) a decomposição da matéria orgânica é um processo natural que ocorre no meio integrada com os microorganismos presentes. Estes microorganismos promovem uma degradação oxidativa das ligninas que pode levar a sua mineralização em CO_2 e H_2O . A despolimerização oxidativa da lignina em moléculas menores é associada com várias reações de radicais livres, mediante atividade enzimática. No processo de despolimerização da lignina há a formação de radicais livres e unidades monoméricas, as quais são repolimerizadas a uma forma polimérica insolúvel, isto é, as substâncias húmicas. No entanto os metais estão naturalmente presentes no meio, estes formam complexos com as ligninas e os produtos de vários estágios de degradação bem como a decomposição nos compostos monoméricos de lignina, os metais são liberados para o meio, podendo complexar com as substâncias húmicas.

Na Figura 13 estão apresentadas as curvas TG para as ligninas extraídas dos RSU das diferentes leiras. O processo de decomposição térmica do material extraído ficou no intervalo de temperatura esperado para decomposição da lignina, entre 250 a 600 °C. No entanto, existe a possibilidade da lignina estar associada tanto a hemicelulose quanto à celulose pois a lignina se associa a estas substâncias naturalmente e o intervalo de decomposição destes carboidratos coincide com o da macromolécula de lignina, o que dificulta a sua caracterização.

Na Figura 14 estão representadas as curvas DTA das ligninas extraídas dos RSU. Para as amostras LL7 e LL30 observou-se um comportamento semelhante, eventos exotérmicos, com um pico predominante com máximo de temperatura em 483 °C e 487 °C, respectivamente. Para a amostra LL60 notou-se um comportamento intermediário entre as amostras mais jovens (LL7 e LL30) e a amostra de lignina de um material com mais tempo de compostagem (LL150), apresentando eventos exotérmicos com um máximo de temperatura de 396 °C. Já para a amostra LL150 verificou-se também eventos exotérmicos com máximos em 283, 363 e 438 °C.

Xiao et al. (2001) em seu trabalho relataram a estabilidade térmica da hemicelulose, celulose e ligninas isoladas que foram determinadas por TG e DSC. Toda a hemicelulose foi substancialmente decomposta entre 200 e 300 °C. Acima de 250 °C ocorreu a decomposição da celulose revelando um pico com temperatura máxima em torno de 300°C. O processo de decomposição da lignina ocorreu em uma larga faixa de temperatura, entre 250 e 600 °C, embora para temperaturas abaixo de 400°C somente 40% tinha sido decomposta.

Este resultado implicou que a hemicelulose foi primeiramente decomposta, a lignina foi a menos degradada e, no entanto a estrutura foi a mais estável. A celulose, por outro lado, mostrou um processo de degradação, principalmente entre 250 e 330°C. A estabilidade térmica dos polímeros aumenta na seguinte ordem: hemicelulose, celulose e lignina (XIAO, 2001). Assim, torna-se difícil a caracterização através das técnicas como TG, DTG e DTA pois os intervalos de perda de massa dos componentes da biomassa coincidem com a decomposição térmica da lignina.

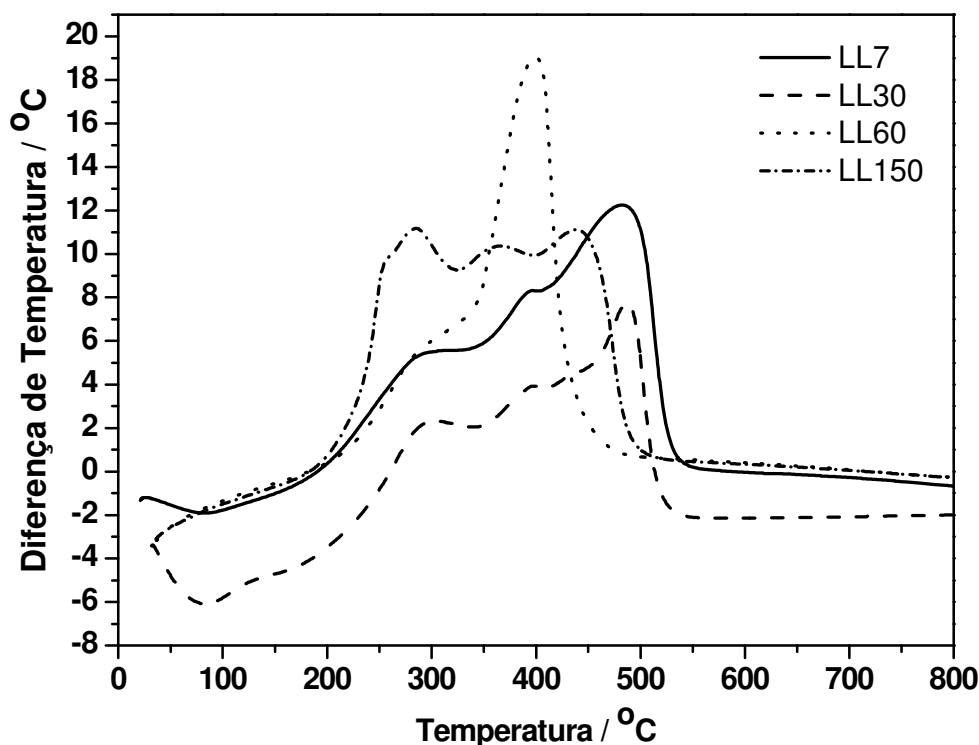


Figura 14 – Curvas DTA das ligninas LL7, LL30, LL60 e LL150; sob atmosfera de ar sintético.

5.3.2 – Fluorescência de raios - X

De acordo com as curvas TG das ligninas extraídas dos compostos de RSU de 4 leiras em tempos diferentes de compostagem identificou-se a presença de resíduos inorgânicos, após decomposição térmica até 1000 °C. As amostras de 7, 30, 60 e 150 dias apresentaram 10.06%, 13.41%, 20.00% e 13.47% de resíduos inorgânicos, respectivamente.

A lignina tem a habilidade de complexar metais em sua estrutura. Para identificá-los fez-se uma análise quantitativa por parâmetros fundamentais de elementos metálicos por espectrometria de fluorescência de raios-X para as amostras das ligninas proveniente dos RSU.

Na Tabela 6 estão representados os resultados obtidos nas análises. Os elementos encontrados nas medições de Na a U ($Z = 11 - 92$) foram: Fe, P, S, Sn e Cu. Entre estes elementos, o ferro foi o que se encontrou em maior quantidade nas amostras de ligninas, explicando a possível formação de óxidos de ferro como resíduo inorgânico durante a decomposição térmica.

Observou-se também a presença de P que decresce com o aumento do tempo de compostagem, que pode ter sido consumido devido à atuação dos microorganismos. O enxofre e o cobre estão presentes em todas as amostras. O cobre pode ser proveniente de enzimas que atuam na síntese e na degradação das ligninas, como a *lacase* que contém em seu sítio ativo 4 átomos de Cu, não somente oxida ácidos fenólicos e metoxifenólicos, mas também descarboxila e ataca seus grupos metoxila através da desmetilação ou desmetoxilação. O mecanismo geral de atuação das lacases é a oxidação do substrato através da abstração de um elétron de um composto fenólico gerando um radical fenoxila (GARCIA, 2006).

Tabela 6 – Resultados da fluorescência de raios – X para as amostras de ligninas obtidas a partir dos RSU de leiras em diferentes etapas de compostagem.

Elemento	LL7	LL30	LL60	LL150
	(%)	(%)	(%)	(%)
Fe	1,510	1,078	0,655	1,872
P	0,595	0,416	0,012	0,000
S	0,360	0,196	0,872	0,526
Sn	0,015	0,006	0,000	0,005
Cu	0,008	0,005	0,012	0,012

5.3.3 - FTIR

Nas Figuras 15 e 16 estão apresentados os espectros de FTIR na região de 4000 a 400 cm^{-1} e 2000 a 400 cm^{-1} , respectivamente, para as amostras das ligninas extraídas de compostos dos RSU de leiras em diferentes estágios de compostagem. As curvas foram normalizadas em relação à banda de maior intensidade.

Analisando os espectros de absorção inferiu-se que: a banda larga com o máximo em torno em 3421 cm^{-1} pode ser atribuída a ligações de hidrogênio e grupos OH; as duas bandas em 2923 e 2852 cm^{-1} devem-se ao estiramento C-H de grupos alifáticos metil e metileno; a absorção em 1720 cm^{-1} pode ser causada por estiramento C=O de carbonilas (cetonas não conjugadas, éster e ácidos carboxílicos); a região próxima de 1650 cm^{-1} pode ser atribuída, principalmente, a estiramento C=C de anel aromático conjugado com C=O de grupos amídicos I, quinonas, cetonas ou carbonilas; a absorção na região de 1512 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de estiramento C=C de anel aromático e a deformação N-H de amidas e as vibrações C-H fora do plano nas posições 2 e 6 em unidades siringil; a banda em 1456 cm^{-1} deve-se a deformação C-H de aromáticos; as bandas em 1371 e 1249 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento C-O com o anel aromático e também a banda em 1249 cm^{-1} C-O em unidade guaiacil (G); a absorção em 1118 cm^{-1} deve-se a vibração C-O de alcoóis ou éteres e a deformação no plano de C-H aromático, típico de unidades siringil (S); absorção em 1039 cm^{-1} também deve á deformação no plano C-H aromático e a vibração do estiramento C-O de alcoóis; vibrações C-H fora do plano nas posições 2 e 6 em unidades siringil (S) e C-H fora do plano em unidades p-hidroxifenil (DELL RIO, 2007; SINGH, 2005; HOREAUA, 2004; SUN, 2002; XIAO, 2001; MARTINEZ, 1999).

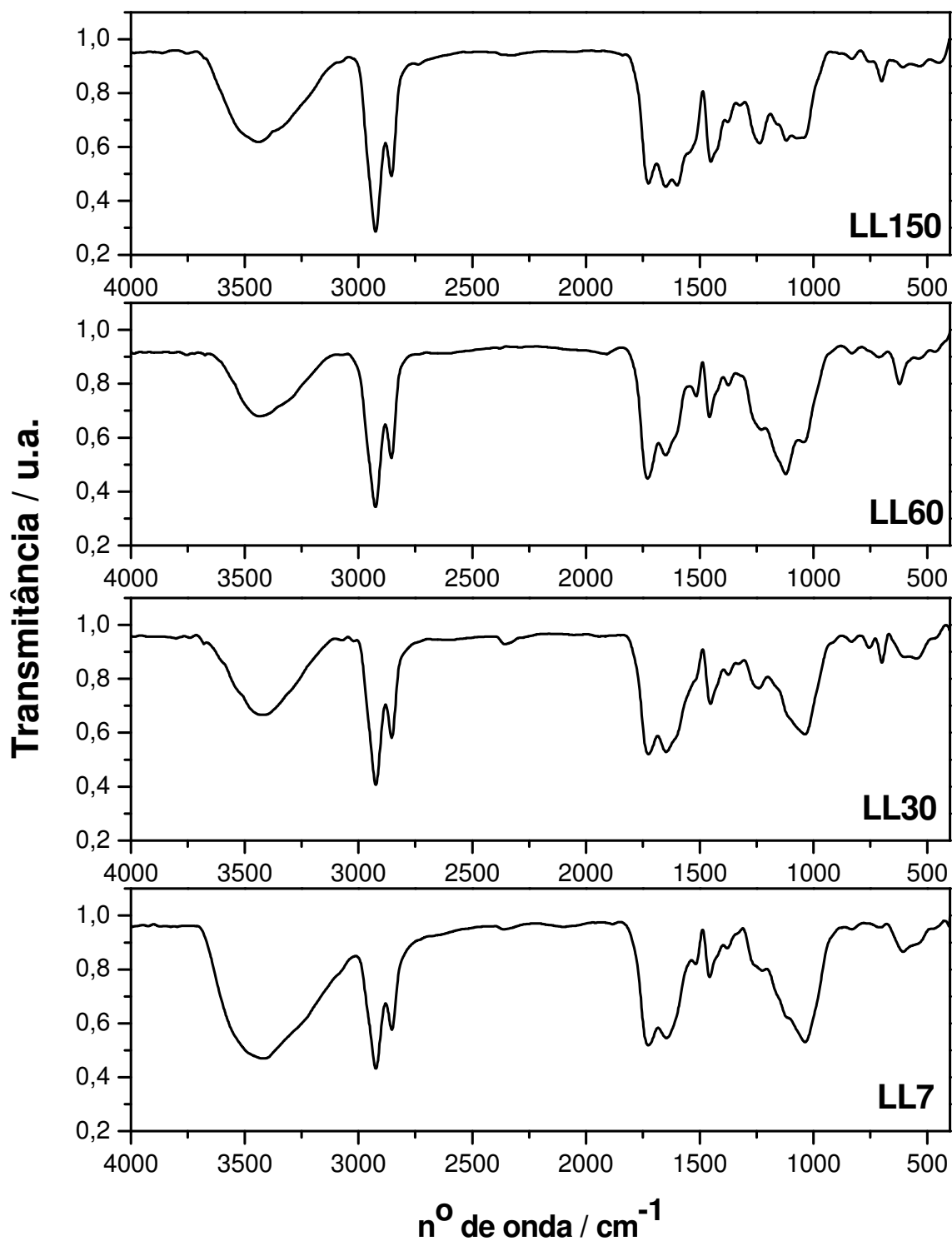


Figura 15 - Espectros de FTIR, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, para as ligninas extraídas dos compostos de RSU de leiras em diferentes estágios de compostagem.

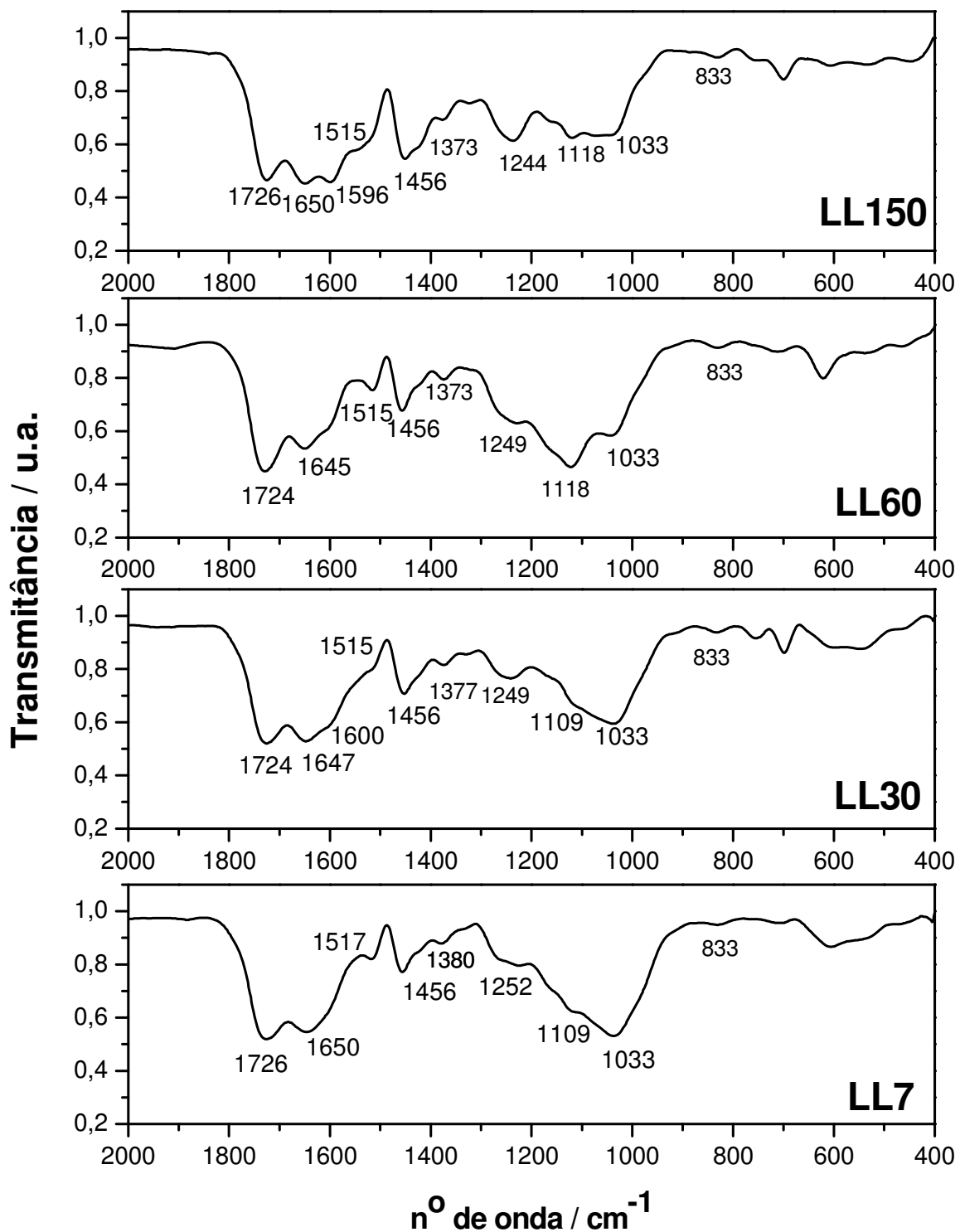


Figura 16 - Espectros de FTIR, na região de 2000 a 400 cm^{-1} , para as ligninas extraídas dos compostos de RSU de leiras em diferentes estágios de compostagem.

As absorções das bandas em 1456, 1371, 1249, 1118 cm^{-1} evidenciaram grupos referentes às estruturas arilpropanóicas constituintes da lignina (DELL RIO, 2007; SINGH, 2005; HOREAUA, 2004; SUN, 2002; XIAO, 2001; MARTINEZ, 1999; PROVENZANO, 1998). Todos estes tipos de ligações, podem ser vistos na Figura 15, estão abundantemente presentes na estrutura da lignina. A absorção da banda em 1118 cm^{-1} foi associada com unidades sirigil enquanto a banda em 1249 cm^{-1} com as unidades guaiacil, típicas na estrutura de lignina. A absorção na região em 1033 cm^{-1} foi também atribuída à vibração do estiramento C-O de polissacarídeos, celulose e hemicelulose, estes carboidratos podem estar associados à estrutura de ligninas (PROVENZANO, 1998).

Kubo (2005) em seu trabalho discutiu que as amostras de lignina que exibiram bandas de absorção proeminentes no intervalo de 3450-3330 cm^{-1} representam ligações de hidrogênio intermolecular que são fortes e múltiplas. Os grupos alifáticos hidroxilas formam complexos mais fortes e ligações de hidrogênio extensos e múltiplas quando comparados com os grupos fenólicos, concluindo que, a relativa intensidade desta banda consiste com a alta quantidade de grupos alifáticos hidroxila presentes em lignina de madeira mole. As amostras de ligninas dos RSU, deste presente estudo, apresentaram bandas no intervalo de 3450-3330 cm^{-1} , indicando que possuíam grupos alifáticos hidroxilas formando ligações de hidrogênio múltiplas mais extensivamente do que com os grupos fenólicos.

Comparado os espectros das amostras notou-se que as amostras LL7 e LL30 apresentaram comportamento semelhante, já para a LL60 a banda em torno de 1116 cm^{-1} tornou-se evidente, referente à deformação C-H de aromático, típica de unidades

siringil. Uma hipótese para este resultado foi que o material presente nesta leira tinha sido mais degradado em relação às amostras das leiras mais jovens, promovendo a degradação das ramificações da estrutura da lignina, o que a tornou evidente. Analisando o espectro da amostra LL150 percebe-se uma diminuição nas intensidades de quase todas as bandas de absorção de seu espectro, exceto para a banda 1456 cm^{-1} , relativa à deformação C-H de aromáticos. Esta banda pode ser considerada estável para a comparação dos espectros uma vez que a estrutura da lignina é essencialmente formada por unidades aromáticas. Concluiu-se que as ligninas obtidas das diferentes leiras se transformaram, as partes mais lábeis da estrutura se degradaram prevalecendo durante o processo de compostagem o esqueleto aromático.

Outra diferença foi à diminuição da banda em 1033 cm^{-1} para amostra LL150. Isto pode ser explicado devido à própria degradação da lignina durante o processo, bem como a degradação de carboidratos associados a sua estrutura.

5.3.4 - RMN de ^{13}C no estado sólido

A Figura 17 mostra os espectros de RMN ^{13}C , no estado sólido para as amostras das ligninas obtidas a partir de RSU de leiras em diferentes estágios de compostagem.

Pode-se observar que os espectros no estado sólido não apresentam uma boa resolução. Embora a técnica de RMN ^{13}C , não permitisse identificar diretamente a estrutura da lignina, forneceu informações importantes sobre os grupos orgânicos, principalmente sobre a presença de grupos aromáticos e alifáticos, auxiliando na caracterização do material.

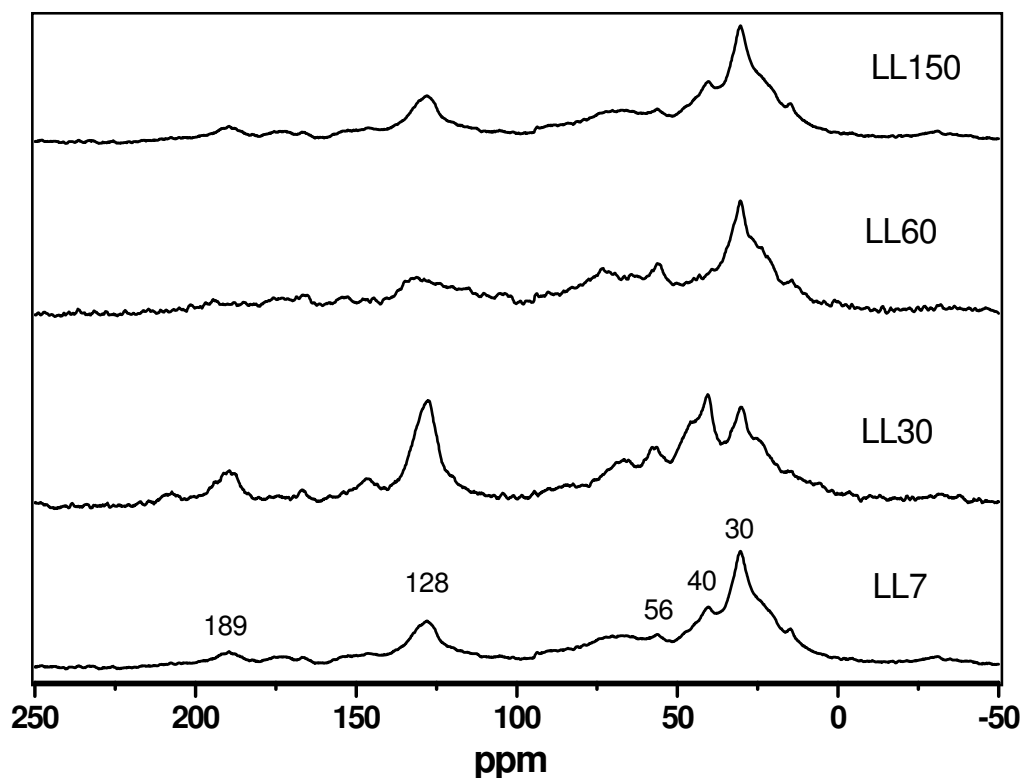


Figura 17 - Espectros de RMN-13C no estado sólido para as ligninas extraídas dos compostos em diferentes estágios de compostagem.

Algumas regiões espectrais para o RMN de ¹³C no estado sólido podem ser atribuídas conforme a Tabela 7.

Analisaram-se os espectros, Figura 17, e se deferiram que todas as amostras apresentaram um comportamento semelhante, deslocamentos químicos nas mesmas regiões espectrais. Verificou-se a presença de picos no intervalo de 0 a 47 ppm o que implicou que as ligninas apresentaram carbonos alifáticos. Também se notou o pico em 56 ppm referente aos grupos metoxila, abundantemente presentes na estrutura da lignina. Na região de 60-95 ppm os deslocamentos químicos foram associados a carbonos de carboidratos, evidenciando uma possível associação do material com

hemicelulose e/ou celulose. O pico em 128 ppm pode ser devido a C₂ e C₆ em unidades H (Fig. 1), o que indicou a presença de carbonos aromáticos nas amostras estudadas.

Tabela 7- Regiões espectrais para o RMN de ¹³C no estado sólido

PPM	TIPO DE CARBONO	GRUPOS
0-47	Alifático	Metilas terminais, metileno e anéis de cadeias alifáticas.
47-60	Metoxil	C ₂ -C ₆ de hexose, C anomérico de carboidrato, C ₂ e C ₆ de siringil em lignina, metoxil, álcoois, éteres, C-alquil N-substituído.
60-95	O-alquil	
95-110	Di-O-alquil	
110-140	Aromático	C-H em aromáticos, C ₂ e C ₆ em guaiacil em lignina, COR em aromáticos ou grupos CNR.
140-165	Fenólico	
165-190	Carboxil	Carbonila, carboxila e amida.
190-215	Carbonil	

Os resultados de RMN de ¹³C das amostras LL7, LL30, LL60 e LL150 estiveram de acordo com os obtidos a partir das outras técnicas de caracterização utilizadas neste presente estudo, bem como as TG e FTIR. A estrutura da lignina parece fragmentada, que pode ser explicada pela significativa presença de carbonos alifáticos em sua estrutura.

5.4 – Comparação das técnicas de caracterização das ligninas obtidas a partir dos RSU com o material referência obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar.

5.4.1 – Análise térmica

A Figura 18 representa as curvas TG e DTA das amostras das ligninas LL7, LL30, LL60 e LL150 e também das amostras de lignina referência LR e LRp.

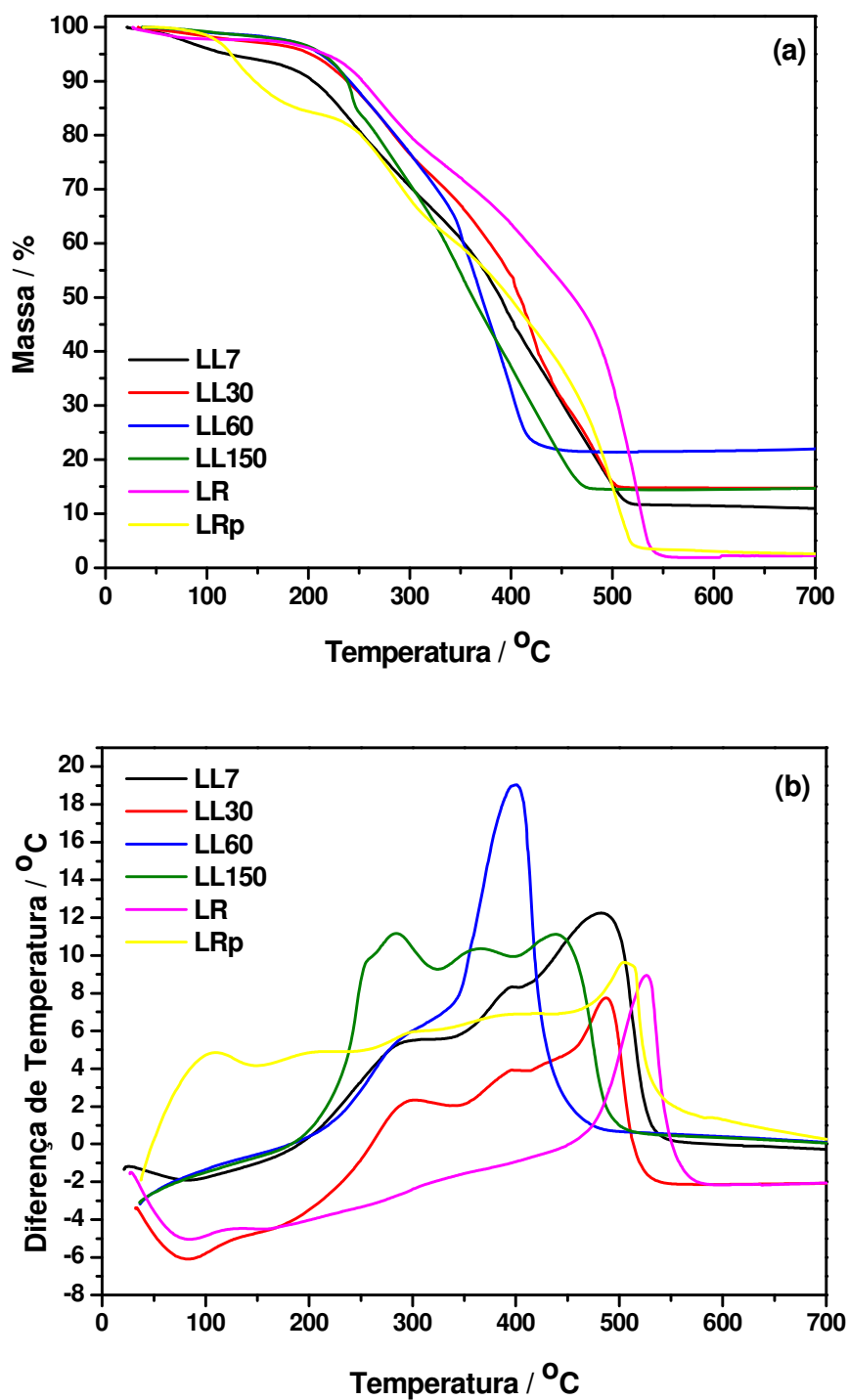


Figura 18- Curvas TG (a) e DTA (b) das amostras das ligninas LL7, LL30, LL60 e LL150 e das ligninas referências LR e LRp.

De acordo com as curvas TG, todas as amostras ficaram no intervalo de decomposição da lignina de 200 - 600 °C. As amostras de lignina referência, LR e LRp, apresentaram resíduo menor que 2%, devido a presença de sílica, assim o material da amostra referência é essencialmente orgânico enquanto as amostras LL7, LL30, LL60 e LL150 continham resíduo inorgânico, prováveis óxidos metálicos e sílica, que já foram discutidos anteriormente.

Para o pico de maior intensidade as amostras de lignina referência, LR e LRp tiveram picos de máximo em 526 °C e 506 °C, respectivamente, as amostras das ligninas que mais se assemelharam a este comportamento térmico são as LL7 e LL30 com temperaturas de máximo de 482 °C e 486 °C, respectivamente. Isto pode ser explicado, pois as ligninas referências foram amostras em que a estrutura da lignina se encontrou o mais próximo da lignina nativa encontrada nas lamelas médias das células das plantas angiospermas e gimnospermas. Como as amostras LL7 e LL30 são ligninas extraídas dos compostos de RSU com menor período de compostagem em que a atuação dos microorganismos se concentrou nas moléculas mais lábeis como os carboidratos e as proteínas, não ocorreu intensa degradação das moléculas aromáticas como a lignina.

A amostra LL60 possuiu um comportamento intermediário, com pico de máximo em 398 °C. Esta apresentou um comportamento diferenciado já para os resultados obtidos da análise do material bruto o que pode ser explicado pela própria heterogeneidade dos RSU, uma vez que houve uma criteriosa amostragem dos materiais para as diferentes leiras.

A curva DTA, para a amostra LL150, apresentou dois picos mais intensos um em 292 °C e outro em 435 °C. O pico referente ao primeiro evento térmico deve ser devido a decomposição térmica dos compostos alifáticos como as cadeias laterais da lignina que neste estágio deve se apresentar bem fragmentada, há também a possibilidade destes fragmentos de lignina estarem associados a celulose, no entanto em uma fração muito pequena pois os carboidratos são moléculas mais facilmente degradáveis durante o processo de compostagem, o que permite concluir que neste estágio deve ter sido extensivamente mineralizado. O segundo evento térmico foi referente à degradação de compostos aromáticos, sendo então esta etapa associada à degradação dos grupos aromáticos dos fragmentos de lignina. Para todas as amostras de lignina, Figura 18b, pode-se notar a presença do primeiro evento térmico, sendo muito sutil para as amostras de lignina referência LR e LRp, bem como para as amostras LL7, LL30 e LL60 e mais pronunciado para amostra LL150, este resultado deve estar relacionado a uma maior degradação deste material.

5.4.2 – FTIR

Na Figura 19 estão apresentados os espectros de FTIR das amostras de lignina referência LRp, obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar e das lignina LL30 e LL150 provenientes dos RSU.

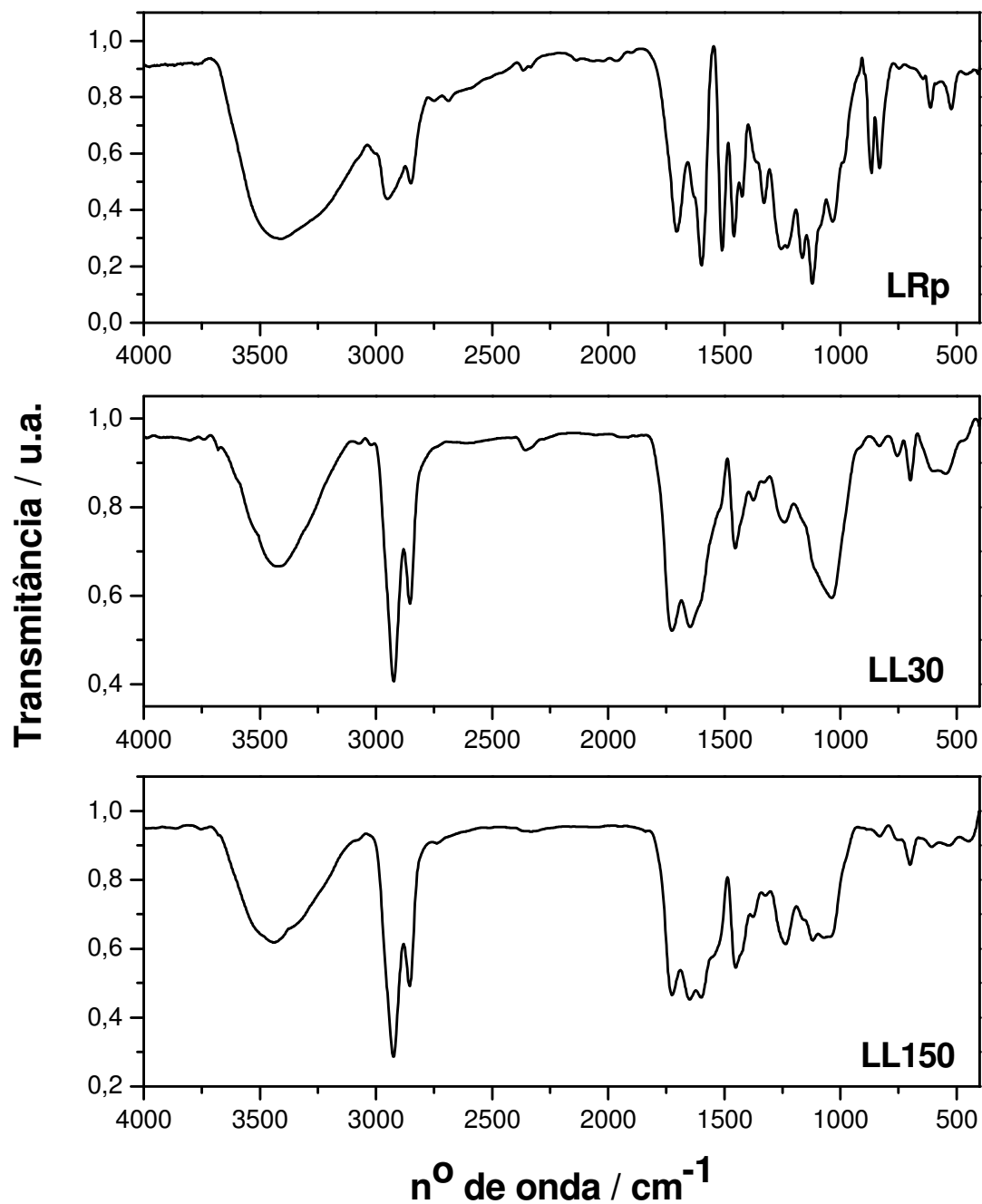


Figura 19 - Espectros FTIR (4000-400 cm⁻¹) das amostras das ligninas LL30 e LL150 e da amostra de lignina referência LRp.

De acordo com os espectros de FTIR observaram-se uma banda larga localizada entre 3700 e 3000 cm⁻¹ para todas as amostras, devido às vibrações de hidrogênio de

grupos OH de álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos. As bandas em 2925 cm^{-1} para as amostras LL30 e LL150 e a banda em 2945 cm^{-1} LRp foram referentes às vibrações C-H de grupos alifáticos (metil e metileno). Esta banda apresenta menor intensidade para amostra LRp quando comparada com as LL30 e LL150, isto porque a estrutura da lignina do bagaço de cana-de-açúcar é mais próxima da lignina nativa. Nesta a estrutura aromática é preponderante e diferente das ligninas obtidas a partir dos RSU, que devido aos processos de degradação, com quebras nas estruturas moleculares as amostras apresentaram uma intensidade relativamente maior para os grupos alifáticos (SINGH, 2005; HOAREUA, 2004).

A região de 400 a 2000 cm^{-1} do espectro FTIR pode ser observada com mais detalhes na Fig. 20. Esta região é considerada impressão digital das substâncias. Verificou-se que o espectro para a lignina LRp possui bandas mais definidas, devido sua estrutura estar mais próxima da lignina encontrada *in situ* nas plantas (protolignina), em relação a lignina extraída dos RSU.

] As regiões de $1605-1600\text{ cm}^{-1}$, $1515-1505\text{ cm}^{-1}$ e $1430-1425\text{ cm}^{-1}$ são relativas às vibrações do esqueleto aromático de ligninas (SINGH, 2005; HOAREUA, 2004). Podem-se observar bandas referentes a estas regiões tanto para amostra LRp quanto para as LL30 e LL150, no entanto as intensidades das bandas foram claramente mais definidas para LRp. Bandas referentes às unidades siringil e guaiacil em 1328 e 1267 cm^{-1} , respectivamente, somente foram observadas para amostra LRp.

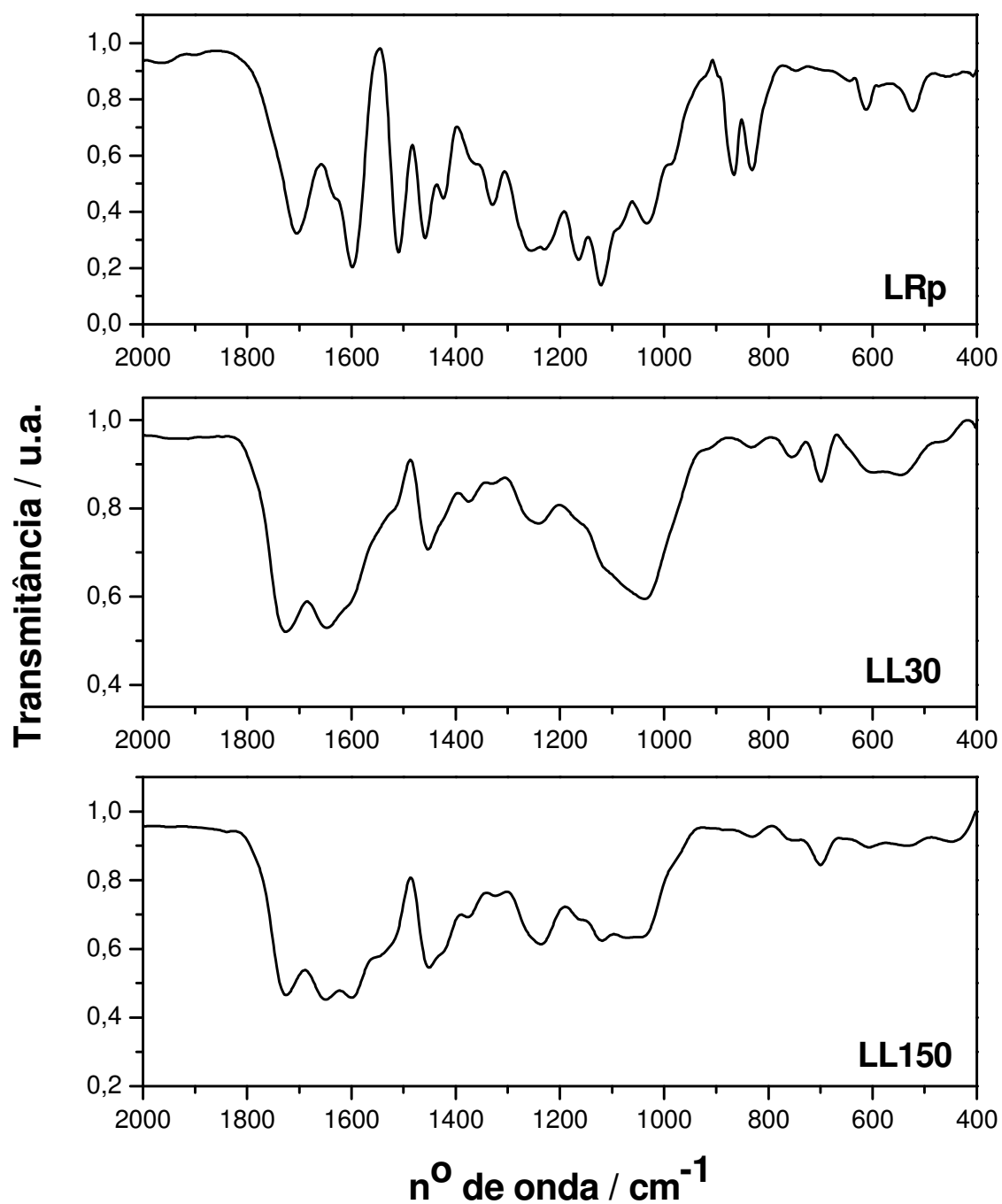


Figura 20 - Espectros FTIR (2000-400 cm^{-1}) das amostras de ligninas LL30 e LL150 e da amostra de lignina referência LRp.

A banda em 1166 cm^{-1} estiramento C=O de grupos ésteres conjugados em ligninas de gramíneas foi intensa para amostra LRp, isto porque foi obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar, uma espécie de gramínea, já para as amostras LL30 e LL150, percebeu-se um pequeno ombro nesta região, isto porque o material dos RSU que formavam as leiras era muito heterogêneo, sendo a lignina presente, proveniente de muitas outras fontes, e não somente de gramíneas.

Comparando os espectros para as amostras LL30 e LL150 notou-se que a banda em 1033 cm^{-1} é menor para LL150. Como esta banda é referente às vibrações do estiramento C-O de polissacarídeos é provável que LL30 estivesse associada com celulose e/ou hemicelulose e que para LL150 já tenha sido degradada durante o processo de compostagem.

5.4.3 – RMN de ^{13}C no estado sólido

Pode-se observar na Figura 21 a RMN de ^{13}C para as amostras das ligninas, LL30 e LL150 e da lignina referência LRp. Na região de 0-47 ppm (Tabela 7) pode-se atentar a sinais característicos de carbono alifático, para as amostras LL30 e LL150 notaram-se sinais intensos em 30 e 40 ppm enquanto que para a LRp não ocorreu este deslocamento químico, o que confirma a degradação da lignina presente nos RSU, uma vez que a estrutura da lignina é essencialmente aromática apresentando como parte alifática apenas as suas cadeias laterais.

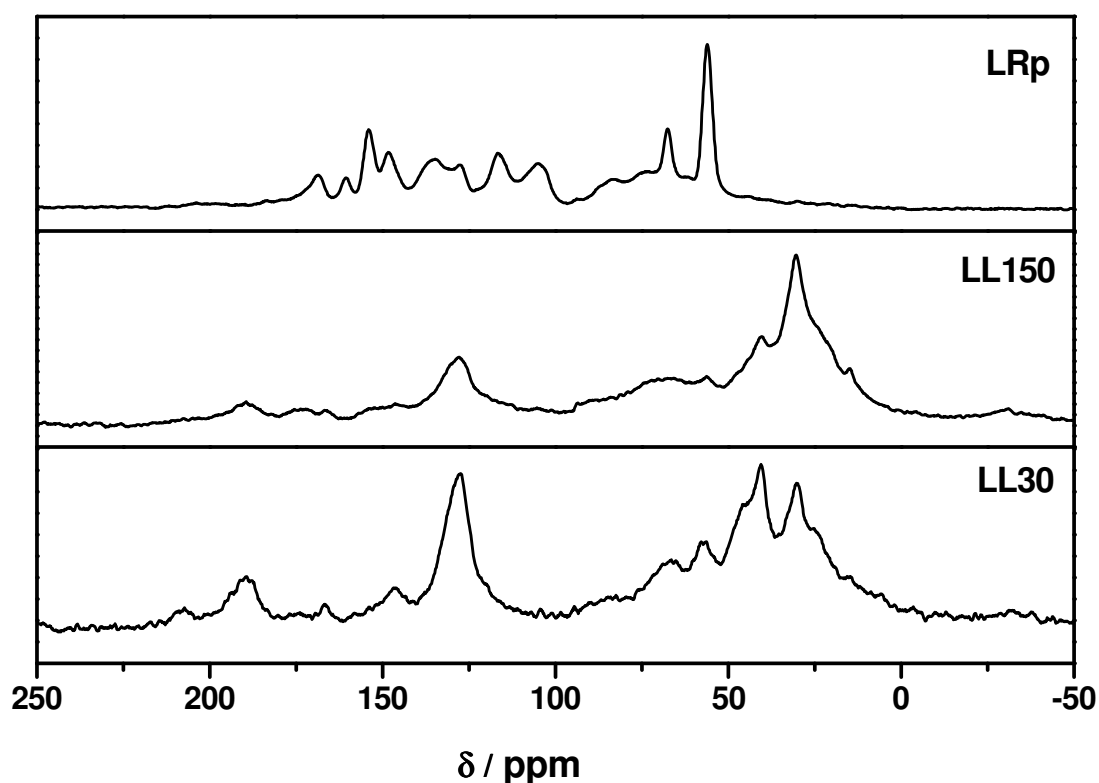


Figura 21 - Espectro de ressonância magnética nuclear de ¹³C para amostras as ligninas (LL30 e LL150) e da lignina referência (LRp)

O sinal intenso em 56 ppm foi devido à existência de grupos metoxila (OCH_3), que se faz presente extensivamente na estrutura da molécula de lignina. Para a lignina referência, LRp, este sinal mostrou-se bastante intenso quando comparado com as amostras LL30 e LL150, que para amostra com mais tempo de compostagem quase desapareceu. O grupo metoxila é o substituinte do anel aromático nas unidades siringil (posições 3 e 5) e guaiacil (posição 3), unidades estas formadoras da macromolécula de lignina. Como os grupos metoxilas se encontram nas extremidades destas unidades foram mais facilmente degradados do que os anéis aromáticos que requerem uma maior energia para a sua ruptura.

Em 66 ppm notou-se um sinal mais intenso para amostra LL30 em relação a LL150 que é característico de carbonos de celulose, o que indicou que estas amostras pudessem estar associadas com este carboidrato e que para LL150 em menor extensão.

Outros sinais característicos de carbonos da lignina foram observados para a amostra LRp em 116, 128, 147 e 153 ppm. Já para LL30 observaram-se os sinais em 128 e 147 ppm característicos de carbonos aromáticos, no entanto, o sinal em 128 ppm para LL150 foi menos intenso e o sinal em 147 ppm diminuiu bastante. O deslocamento químico em 189 ppm foi observado apenas para as amostras LL30 e LL150 atribuído a carbonos de carbonilas.

Concluiu-se que a lignina extraída dos RSU, assemelha-se a lignina por apresentar grupos relativos à sua estrutura, o que foi confirmado a partir das técnicas de caracterização. O material extraído das leiras mais jovens já se encontrava fragmentado, isto é, apresentando características de lignina, no entanto, com uma parte alifática proeminente, que pode ser em virtude da própria degradação bem como associações com outras moléculas de outros compostos.

5.5 - Estudo cinético de decomposição térmica

5.5.1- Cálculos dos valores de energia de ativação e fator pré-exponencial

A decomposição da lignina ocorre em um largo intervalo de temperatura de 200 a 600 °C, para amostra de lignina LR, de acordo com as curvas TG/DTG sob atmosfera de nitrogênio (Fig. 22a e 22b, respectivamente). Observaram-se 3 intervalos de perda

de massa, os intervalos de temperatura destes eventos podem ser observados na Tabela 8. O primeiro pode ser relativo à decomposição das ramificações da molécula de lignina ou mesmo impurezas de hemicelulose associados à lignina; o segundo intervalo pode ser devido à perda de massa das cadeias laterais da lignina, isto é, da parte alifática da estrutura da lignina ou mesmo impurezas de celulose associadas à molécula; enquanto, o terceiro intervalo de perda de massa ocorreu em virtude da decomposição das espécies aromáticas.

Já para amostra de lignina LRp (Fig. 22c e 22d), notou-se apenas dois intervalos de perdas de massa relativos à decomposição da lignina, o primeiro por causa das cadeias laterais, isto é da parte alifática e o segundo devido ao esqueleto aromático da estrutura da lignina. Os intervalos de temperaturas destes eventos podem ser observados na Tabela 8.

Os parâmetros cinéticos E e $\ln A$ foram obtidos para as amostras de lignina referência, aplicando-se o método de Flynn-Wall-Ozawa (FLYNN, 1966a; FLYNN, 1966b; OZAWA, 1971a; OZAWA, 1971b; OZAWA, 1970) conforme os limites das reações definidos pelas curvas TG/DTG em três razões de aquecimentos ($5, 10$ e $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) descritos na Tabela 8. Para cada fator de conversão α e sua correspondente temperatura, o parâmetro E resulta da inclinação da curva de $\log \beta$ vs. $1000/T$, Eq. (16), e também o correspondente $\log A$.

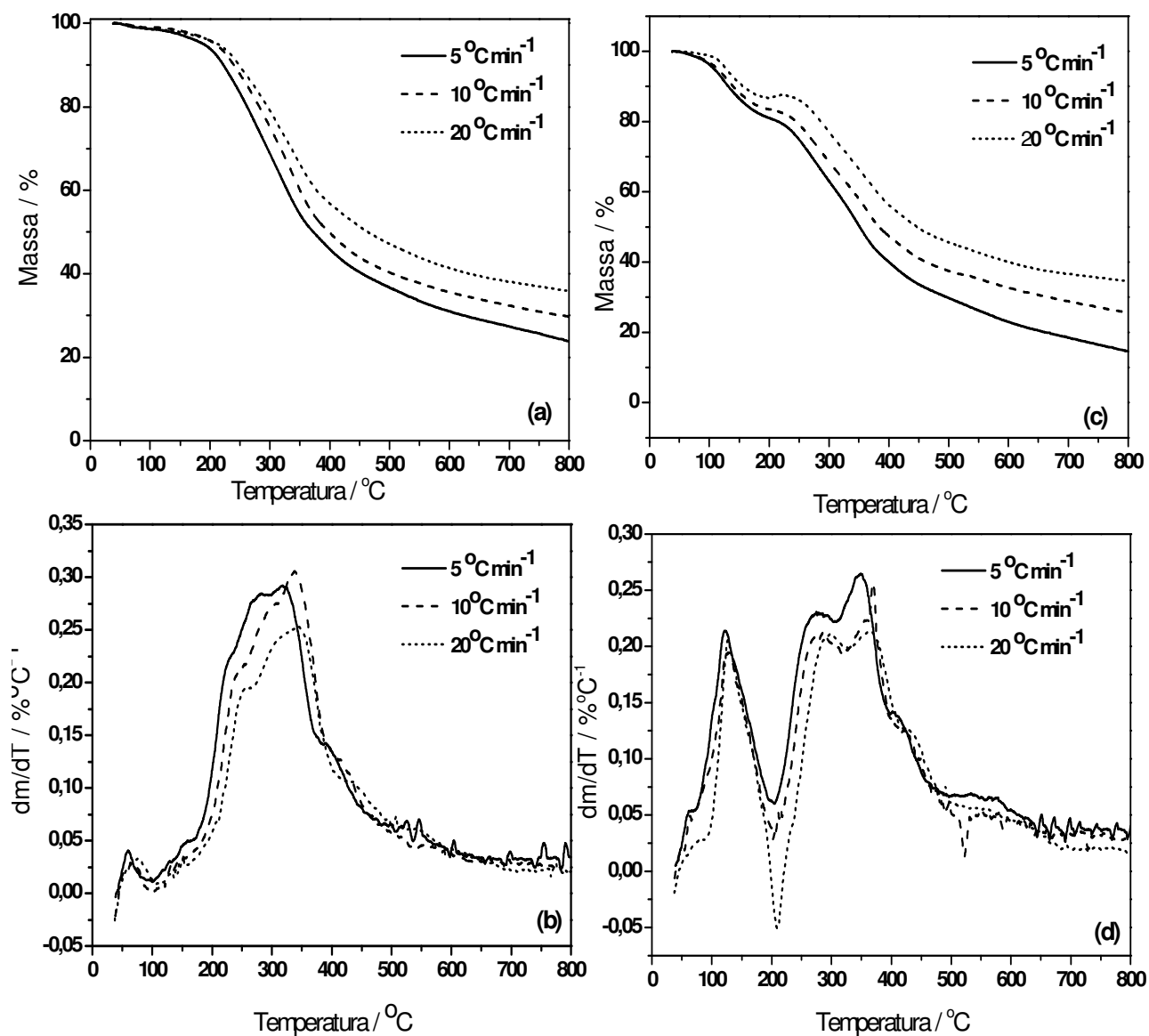


Figura 22 – Curvas TG (a) e DTG (b) da lignina LR e curvas TG (c) e DTG (d) da lignina LRp, sob atmosfera de nitrogênio.

Tabela 8 - Limites dos intervalos estudados de decomposição das ligninas referencias LR e LRp, os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial.

Amostras	$\beta / ^\circ\text{C min}^{-1}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	Energia / kJ mol^{-1}	$\ln A / \text{min}^{-1}$
LR	5,01	172-238		
	10,00	181-257	98,0 \pm 2,1	14,11 \pm 0,75
	19,08	195-268		
	5,00	238-300		
	9,99	257-314	99,9 \pm 4,0	12,07 \pm 0,51
	20,01	268-331		
	4,97	300-505		
	9,94	314-521	125,6 \pm 7,4	13,50 \pm 2,37
	19,85	331-565		
LRp	5,00	205-307		
	10,00	210-321	159,1 \pm 3,8	26,21 \pm 0,47
	19,40	222-331		
	4,98	307-496		
	9,94	321-513	203,3 \pm 12,2	26,40 \pm 0,59
	19,82	331-523		

A Figura 23 representa a relação entre a energia de ativação e o fator de conversão α ($5.0 \leq \alpha \leq 95\%$). Observou-se para os diferentes intervalos de decomposição da lignina que a lignina LR apresentou energias de ativação inferiores à lignina LRp, isto pode ser explicado pela presença de impurezas (associações com carboidratos) que agiram como catalisador, diminuindo a energia de ativação, como a lignina LRp possuiu mais uma etapa para sua obtenção, as impurezas foram eliminadas o que pôde ser

confirmado pelas técnicas de caracterização (FTIR e RMN), portanto, apresentou valores de energias de ativação mais elevados.

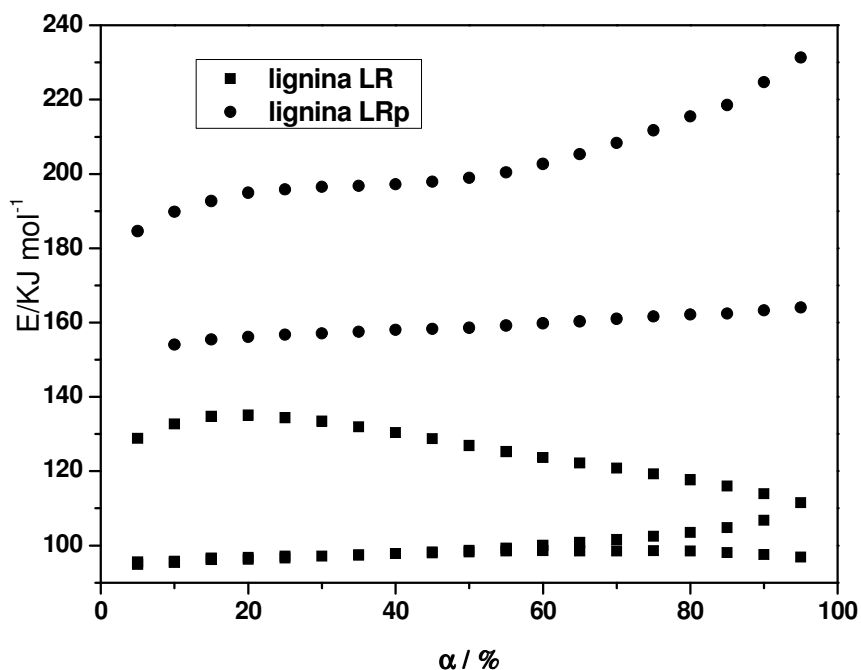


Figura 23 – Relação entre a energia de ativação (E) e o fator de conversão, α , ($5.0 \leq \alpha \leq 95\%$), para as ligninas LR e LRp.

Na Tabela 9 estão apresentados os intervalos de temperaturas estudados para as amostras das ligninas obtidas das diferentes leiras, os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial com seus respectivos desvios padrões foram determinados utilizando o método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa. Analisou-se o primeiro evento térmico, não o de desidratação, e sim o relativo ao início da decomposição da lignina, tomados os limites de temperatura através das curvas TG/DTG em três razões de aquecimento ($5, 10$ e $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), que para as amostras LL7 e LL150 estão apresentadas nas Figuras 24 e 25, respectivamente, evento térmico

referente à degradação de estruturas alifáticas, bem como possíveis impurezas de carboidratos e/ou as ramificações da lignina.

Tabela 9 - Limites dos intervalos estudados de decomposição das amostras das ligninas extraídas dos RSU, os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial.

Amostras	$\beta / ^\circ\text{C min}^{-1}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	Energia / kJ mol⁻¹	lnA / min⁻¹
LL7	5,02	136-252	81,9±7,3	10,97±2,76
	10,03	142-266		
	20,22	150-278		
LL30	5,02	148-244	77,4±4,9	9,75±0,88
	10,03	153-257		
	20,09	157-268		
LL60	-	-	138,4±27,6	22,30±4,90
	10,14	171-321		
	21,19	189-336		
LL150	5,01	179-355	182,0±10,7	30,28±3,16
	10,02	189-368		
	20,07	199-382		

Utilizou-se um programa computacional, software (TGA Kin V 4.0A), para determinar os diferentes valores de temperatura considerando-se os valores α no intervalo de 0,05 a 0,95, obtidos através das integrais das curvas DTG para todas as amostras. Assim foi possível determinar os valores do fator pré-exponencial A e da energia de Ativação E para cada α . As médias dos valores de energia de ativação e do fator pré-exponencial e os desvios padrões estão apresentados nas Tabelas 8 e 9.

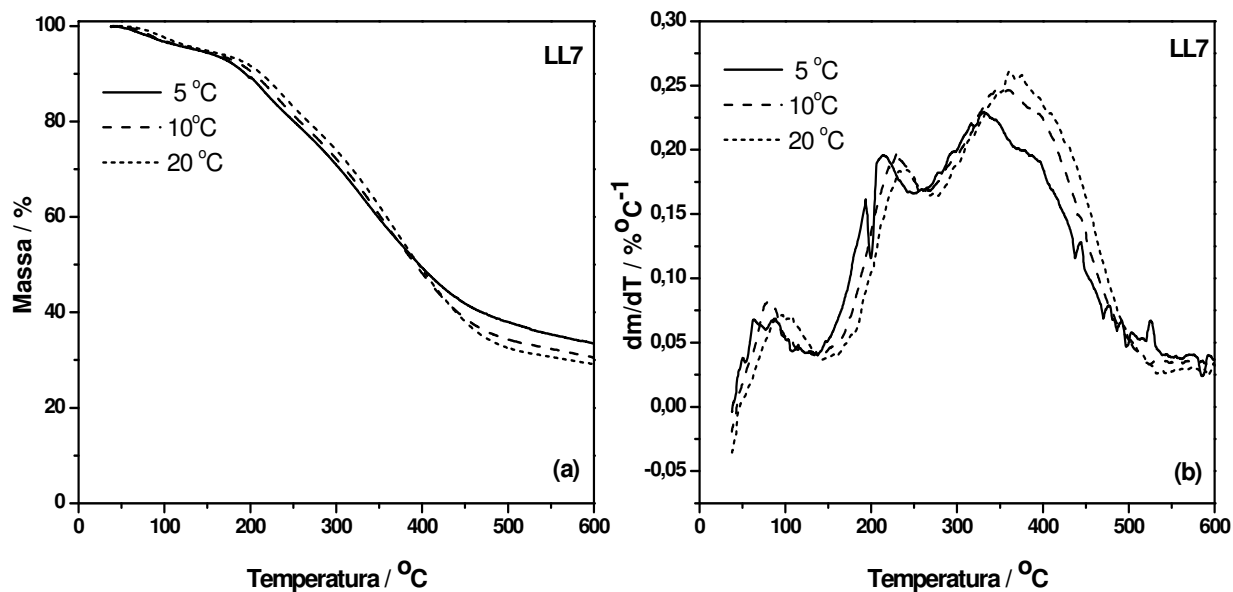


Figura 24 – Curvas TG (a) e DTG (b) da lignina LL7, nas três razões de aquecimento (5, 10 e 20 °Cmin⁻¹), sob atmosfera de nitrogênio.

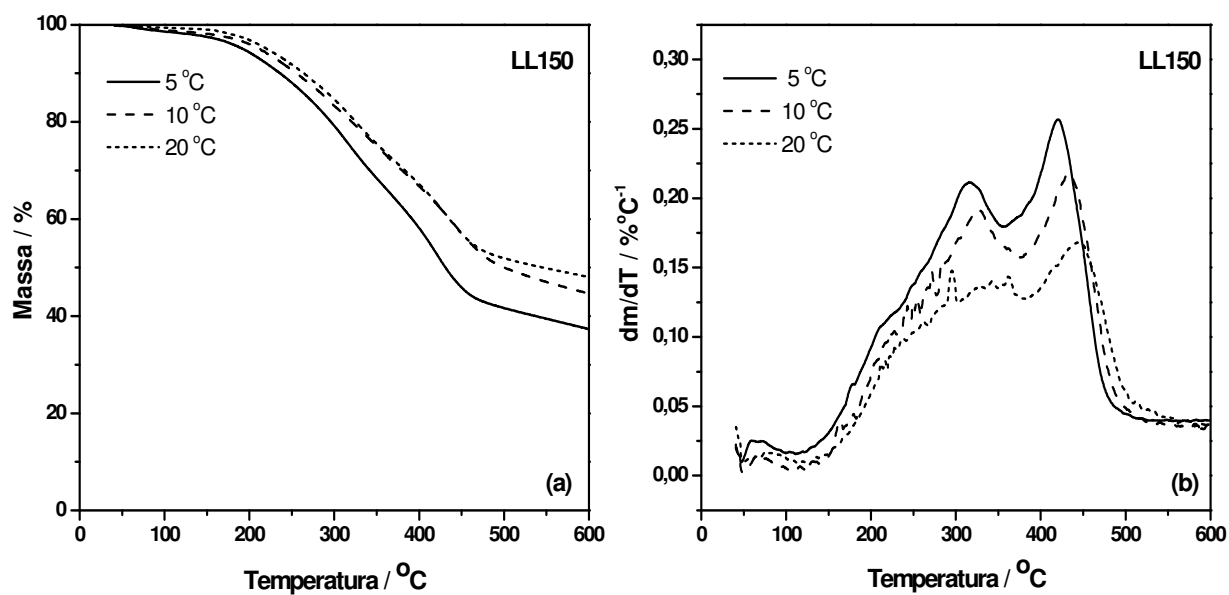


Figura 25 - Curvas TG (a) e DTG (b) da lignina LL150, nas três razões de aquecimento (5, 10 e 20 °C min⁻¹), sob atmosfera de nitrogênio.

Os valores médios das energias de ativação são, provavelmente, decorrentes de reações simples, uma vez que essas energias apresentam seus valores de desvio padrão ≤ 10 , característica de reações pouco complexas, seguindo um comportamento de Arrhenius (VYAZOVKIN,1992). Apenas a amostra LL60 apresentou um desvio padrão maior, isto porque os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial foram obtidos a partir de apenas duas curvas TG/DTG nas razões 10 e 20 °C min⁻¹, para esta amostra os valores médios de E e lnA foram estimados.

Na Figura 26 está apresentada a relação entre os valores de energia de ativação (E) versus o grau de conversão (α), para o primeiro evento de decomposição térmica da lignina, tanto para a amostra de lignina referência quanto para as ligninas provenientes dos RSU.

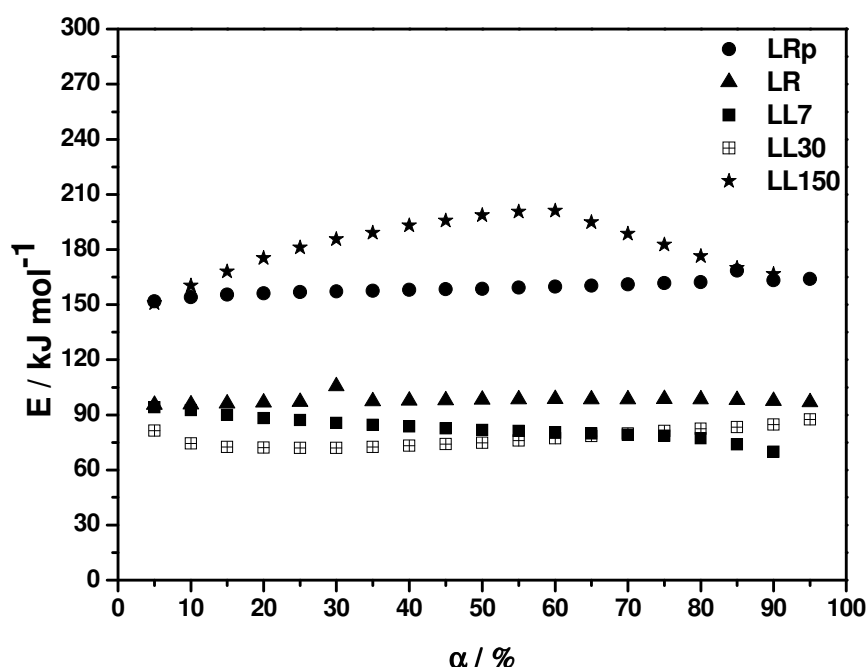


Figura 26 – Curvas dos valores de energia de ativação E em função do fator de conversão α para as amostras LR, LRp, LL7, LL30, LL150.

A partir do gráfico E versus α verificou-se que a maioria das amostras apresentou a mesma tendência de manter a energia de ativação constante em relação ao grau de conversão. Verificou-se, também, que as amostras LR, LL7 e LL30 apresentaram valores de energia de ativação próximos indicando que houve uma semelhança nos fatores que influenciam a reação de degradação, como por exemplo: catálise, a forma em que fração degradável se encontra dispersa na matriz e a semelhança nos componentes das reações.

Os resultados de energia de ativação para amostras LR, LL7 e LL30 foram valores menores encontrados e isso indica que as reações de degradação foram mais fáceis de ocorrerem, possivelmente os constituintes da amostra estavam numa fase de mais fácil degradação térmica. Provavelmente, para estas amostras, as moléculas de carboidratos estavam associadas às estruturas das ligninas.

Já as amostras LRp e LL150 apresentaram energias de ativação mais elevadas e com valores próximos (Fig. 26). O intervalo de temperatura estudado ocorreu com valores mais elevados para estas duas amostras, como pode ser observado nas Tabelas 8 e 9. A amostra LRp, como discutido anteriormente, estava livre de impurezas e associações com outras moléculas, sendo essencialmente lignina, o que pode ter favorecido a valores de energia de ativação mais elevados, isto porque impurezas podem agir como catalisadores promovendo uma diminuição da energia de ativação, como já mencionado. A amostra LL150 foi obtida a partir do material da leira com mais tempo de compostagem, é muito provável que este material se encontrava mais degradado quando comparado com as outras amostras, devido ao maior tempo de

atuação dos microorganismos nas moléculas mais facilmente degradáveis, como por exemplo os carboidratos (celulose e hemicelulose) que poderiam estar associados à molécula de lignina, o que pode ter contribuído para os valores mais altos de energia de ativação.

5.5.2- Efeito de compensação cinética

Relacionando-se os valores médios de energia de ativação E e $\ln A$ de todas as amostras, associados ao primeiro evento de decomposição térmica da lignina, observou-se um comportamento linear dos valores ali expressos, que estão representados na Figura 27.

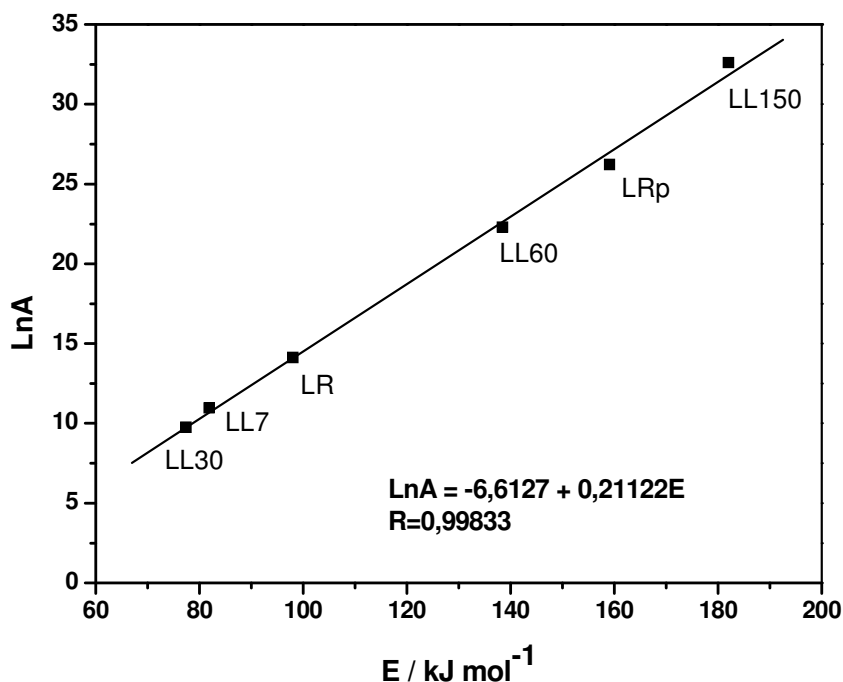


Figura 27 – Relação entre os valores médios de energia de ativação E e $\ln A$.

Verificou-se que a energia de ativação E variou com o fator pré-exponencial A , de acordo com a expressão: $\ln A = a + bE$, sendo $a = -6,6127$, $b = 0,21122$ e o

coeficiente de correlação $r = 0,99833$. Os parâmetros de compensação a , b foram determinados a partir da regressão linear. A relação linear entre os dois parâmetros cinéticos E e $\ln A$ é conhecido como Efeito de Compensação Cinética (ECC). A observação da relação linear entre E e $\ln A$ tem potencial para prever os efeitos de fatores experimentais sobre a cinética das reações.

O Efeito de Compensação Cinética (ECC) tem sido observado em muitos tipos de reações, orgânicas, inorgânicas e em diversas reações, incluindo hidrólises, oxidação e decomposição térmica (MACCALLUM, 1992).

De acordo com Liu (2003), as reações de decomposição térmica de componentes com a mesma composição orgânica básica apresentam diferenças nas energias de ativação devido à provável presença de resíduos inorgânicos, como no caso das ligninas oriundas dos RSU a presença de metais complexados em sua estrutura.

Para as amostras do presente estudo, as ligninas obtidas a partir dos RSU, possuem a composição orgânica básica semelhante às ligninas referências, obtidas a partir do bagaço de cana-de-açúcar, o que permitiu verificar a relação linear entre os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial, isto é o efeito de compensação cinética. Assim, durante o processo de compostagem, para as amostras analisadas, não se verificaram significativa degradação da lignina, a mesma manteve sua estrutura orgânica básica, é provável que tenha sido degradado apenas os grupos periféricos da estrutura da macromolécula de lignina.

6 – CONCLUSÕES

As amostras obtidas das leiras da usina de Araras com material em decomposição durante 7, 30, 60 e 150 dias, encontravam-se nas diferentes fases características do processo de compostagem (criofílica, mesofílica, termofílica e esfriamento), pois os valores de temperatura encontrados correspondiam a cada fase.

As curvas TG/DTG das amostras de RSU, sob atmosfera de ar sintético, permitiram verificar a estabilidade térmica dos materiais, as quatro etapas consecutivas de degradação térmicas já observadas para o composto de RSU, e a porcentagem de matéria orgânica. Observou-se uma tendência de diminuição do teor de matéria orgânica em função do aumento da idade da leira. De acordo com os resultados da DTA, não se observou para a amostra proveniente da leira com maior tempo de compostagem (150 dias), um aumento para o segundo pico exotérmico relativo à oxidação de estruturas aromáticas e componentes orgânicos com uma maior estabilidade térmica, o que pode estar associado a um baixo grau de humificação do material.

A lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar pôde ser considerada uma boa amostra de referência, pois além de sua característica de protolignina, possuía as unidades S, G e H formadoras da molécula de lignina em sua estrutura, o que permitiu a comparação dos resultados de caracterização com as ligninas extraídas dos RSU das diferentes leiras. A lignina LRp foi a amostra considerada referência quando comparada com a LR, isto porque, LR apresentou em sua estrutura resíduo de carboidrato, que foi confirmado pela técnica de RMN de ^{13}C .

As ligninas obtidas dos RSU apresentaram perfil de decomposição térmica e grupos característicos da lignina. No entanto, não apresentaram a mesma nitidez nos espectros da RMN de ^{13}C e FTIR quando comparados com a lignina referência. Isto sugere que as ligninas dos RSU encontravam-se fragmentadas, o que pode ser confirmado (DTA e ^{13}C RMN) pela maior presença de carbonos alifáticos.

De acordo com espectrometria de fluorescência de raios-X, determinou-se a presença de outros elementos na estrutura da lignina, principalmente o íon ferro, sendo provável, que outros elementos estivessem complexados na estrutura da lignina, devido a sua habilidade na complexação, por exemplo, de metais.

De acordo com o estudo cinético, para o primeiro evento de decomposição térmica da lignina, verificou-se o efeito de compensação cinética para as amostras de ligninas referências, bem como, para as ligninas extraídas dos RSU, sugerindo que as amostras apresentem a mesma composição orgânica básica e que, possivelmente, apenas os grupos periféricos das ligninas provenientes dos RSU tenham sido degradados. Isto explica o baixo grau de humificação para a amostra de 150 dias de compostagem, pois a degradação da lignina está estritamente relacionada com a formação das substâncias húmicas.

7 – PERSPECTIVAS FUTURAS

Para trabalhos futuros pode-se inserir a técnica de Cromatografia a gás e Espectrometria de Massa CG/EM na caracterização das ligninas, o que auxiliaria na caracterização de suas unidades fragmentadas em ligninas de diferentes fontes.

Outra perspectiva de trabalho é o desenvolvimento de uma composteira a base de bagaço de cana-de-açúcar e avaliação na formação das substâncias húmicas, uma vez que, o bagaço é rico em lignina que é uma das possíveis vias de formação destas substâncias. Este processo de compostagem poderia estar associado com a utilização de microorganismos que auxiliassem na degradação da lignina que é de difícil degradação.

Elaborar um estudo de decomposição em leira preparada com material mais homogêneo e conhecido para melhor acompanhar o processo de compostagem, evitando problemas de heterogeneidade da amostra.

REFERÊNCIAS

- ABREU, H. S.; OERTEL, A. C. Estudo químico da lignina de paullinia rubiginosa. **CERNE**, v. 5, n. 1, p. 52-60, 1999.
- ADSUL, M. G.; GHULE, J. E.; SHAIKH, H.; SINGH, R.; BASTAWDE, K. B.; GOKHALE, D. V.; VARMA, A. J. Enzymatic hydrolysis of delignified bagasse polysaccharides. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, p. 6-10, 2005.
- ALMEIDA, S. de. **Estudo térmico e caracterização química de amostras de resíduos sólidos de aterro sanitário**. 2007. 106 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- ALMENDROS, G.; MARTINEZ, A. T.; GONZÁLEZ, A. E.; GONZÁLEZ-VILA, F. J.; FRUND, R.; LUDEMANN, H. D. CPMAS 13C NMR Study of lignin preparations from wheat straw transformed by five lignocelluloses-degrading fungi. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, p. 1297-1302, 1992.
- ALVES, F. Disposição inadequada ainda é o grande problema. **Saneamento Ambiental**, n. 103, p. 14-21, 2004.
- AMEN-CHE, C.; PARKDEL, H.; ROY, C. Production of monomeric phenols by thermo chemical conversion of biomass: a review. **Bioresource Technology**, v. 79, p. 277-299, 2001.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E 6698-99**: standard test method for Arrhenius symmetries for thermally unstable material. West Conshohocken, 2007. 7p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004 - resíduos sólidos**: classificação. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.
- BADDI, G. A.; ALBUQUERQUE, J. A.; GONZAVEZ, J.; CEGARRA, J.; HAFIDI, M. Chemical and spectroscopic analyses of organic matter transformation during composting of olive Mill wastes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 54, p. 39-44, 2004.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BARLAZ, M. A. Forest products decomposition in municipal solid waste landfill. **Waste Management**, v. 26, p. 321-333, 2006.
- BARROS, M. C. P.; DE PAULA, J. R.; REZENDE, M. O. O. Caracterização físico-química do ácido húmico do solo da ilha de Cananéia e de sua interação com o Fe(III), Cu(II) e Cd(II). **Química Nova**, v. 17, n. 5, p. 376-380, 1994.

BARTKOWIAK, M.; ZAKRZEWSKI, R. Thermal degradation of lignin isolated from wood. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 77, p.295-304, 2004.

BERNAL, M. P.; SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A.; PAREDES, C.; ROIG, A. Carbon mineralization from organic wastes at different composting stages during their incubation with soil. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 69, n. 3, p. 175-189, 1998.

BOERJAN, W.; RALPH, J.; BAUCHER, M. Lignin biosynthesis. **Annual Review of Plant Biology**, v. 54, p. 519-546, 2003.

BRILL, T. B.; GONGWER, P. E.; WILLIAMS, G. K. Thermal decomposition of energetic materials. Kinetic compensation effects in HMX, RDX e NTO. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 12242-12247, 1994.

CANA-DE-AÇÚCAR. In: HOUAISS, A. **Dicionário Houaiss da língua portuguesa**. Rio de Janeiro: Objetiva, 2001.

CASTALDI, P.; ALBERTI, G.; MERELLA, R.; MELIS, P. Study of the organic matter evolution during municipal solid waste composting aimed at identifying suitable parameters for the evaluation of compost maturity. **Waste Management**, v. 25, p. 209-213, 2005.

COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM. **Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado**. 2. ed. São Paulo: IPT, 2000.

CHAKAR, F. S.; RAGAUSKAS, A. J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. **Industrial Crops and Products**, v. 20, p. 131-141, 2004.

CRESPI, M. S.; SILVA, A. R.; RIBEIRO, C. A.; OLIVEIRA, S. C.; SANTIAGO-SILVA, M. R. Composting of urban solid residues (USR) by different dispositions kinetics of thermal decomposition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 72, p. 1049-1056, 2003.

CZECHOWSKI, F.; GOLONKA, I.; JEZIERSKI, A. Organic matter transformation in the environment investigated by quantitative electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy: studies on lignins. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 60, p. 1387-1394, 2004.

DELL' ABATE, M. T.; BENEDETTI, A.; SEQUI, P. Thermal methods of organic maturation monitoring during a composting process. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 61, p. 389-396, 2000.

DELL' ABATE, M. T.; CANALI, S.; TRINCHERA, A.; BENEDETTI, A.; SEQUI, P. Thermal analysis in the evaluation of compost stability: a comparison with humification parameters. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 51, p. 217-224, 1988.

DEL RIO, J. C.; GUTIÉRREZ, A.; RODRÍGUEZ, I. M.; IBARRA, D.; MARTÍNEZ, A. T. Composition of non-woody plant lignins and cinnamic acids by Py-GC/MS, Py/TMAH and FT-IR. **Journal Analytical Applied Pyrolysis**, v. 79, p. 39-46, 2007.

DONGHUA, C.; YUHONG, Y.; ZHENGHE, P.; LIHUA, J. QINGCAI, P.; ZIBIN, Q. Thermal decomposition kinetics of M (mnt) (5-NO₂-phen) (M=Co^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}) complexes. **Thermochimica Acta**, v. 320, p. 291-292, 1998.

DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetry data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 5, p. 285-292, 1961.

DUROT, N.; GAUDARD, F.; KUREK, B. The unmasking of lignin structures in wheat straw by alkali. **Phytochemistry**, v. 63, n. 5, p. 617-623, 2003.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood e chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. p. 132-191.

FILIP, Z.; PECHER, W.; BERTHELIN, J. Microbial utilization and transformation of humic acid-like substances extracted from a mixture of municipal refuse and sewage sludge disposed of in a landfill. **Environmental Pollution**, v. 109, p. 83-89, 2000.

FLYNN, J. H.; WALL, L. Initial kinetic parameter from thermogravimetry rate and conversion data. **Polymer Letters**, v. 5, p. 191-196, 1966a.

FLYNN, J. H.; WALL, L. General treatment of the thermogravimetry of polymer. **Polymer Letters**, v. 70A, p. 487-523, 1966b.

FLYNN, J. H.; WALL, J. A quick, direct method for the determination of activation energy from termogravimetric. **Polymer Letter**, v. 4, p. 323-328, 1996.

FUKUSHIMA, R. S.; HATFIELD, R. D. Composição fenólica de ligninas dioxano determinadas pela reação oxidativa com nitrobenzeno. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, n. 3, p. 373-378, 2003a.

FUKUSHIMA, R. S.; HATFIELD, R. D. Espectros de duas formas de lignina obtidos por ressonância magnética nuclear. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, n. 4, p. 505-511, 2003b.

FUKUSHIMA, R. S.; HATFIELD, R. D. Extraction and isolation of lignin and its utilization as a standard to determine lignin concentration through a spectrophotometric method. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 3133-3139, 2001.

GARCIA-PEREZ, M.; CHAALA, A.; YANG, J.; ROY, C. Co-pyrolysis of sugarcane with petroleum residue. Part I: thermogravimetric analysis. **Fuel**, v. 80, p. 1245-1258, 2001.

GARCIA, T. A. **Purificação e caracterização de lacases *pycnoporus sanguineus***. 2006. 110 f. Tese (Doutorado em Biologia Molecular) - Departamento de Biologia Celular, Instituto de Ciência, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

GRUBE, M.; LIN, T. J. G.; LEE, P. H.; KOKOREVICH, S. Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy. **Geordema**, v. 130, p. 324-333, 2006.

HABERHAUER, G.; FEIGL, B.; GERZABEK, M. H.; CERRI, C. FT-IR spectroscopy of organic matter in tropical soils: changes induced through deforestation. **Applied Spectroscopy**, v. 54, p. 221-224, 2000.

HATFIELD, G. R.; MACIEL, G. E.; ERBATUR, O.; ERBATUR, G. Qualitative and quantitative analysis of solid lignin samples by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 1, p.172-179, 1987.

HOAREUA, W.; TRINDADEA, W. G.; SIEGMUND, B.; CASTELLA, A.; FROLLINI, E. Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 567-576, 2004.

ITOKAGI, D. M. **Extração e caracterização de material lignocelulósico do composto proveniente de resíduos sólidos urbanos**. 2004. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

JIN, F.; ZHOU, Z.; KISHITA, A.; ENOMOTO, H. Hydrothermal conversion of biomass into acetic acid. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 1495-1500, 2006.

JOURAIPHY, A.; AMIR, S.; EL GHAROUS, M.; REVEL, J. C. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 156, p. 101-108, 2005.

KHAN, M. A.; ASHRAF, S. M.; MALHOTRA, V. P. Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 24, n. 6, p. 485-493, 2004.

KHIEHL, C. J. **Manual de compostagem**: maturação e qualidade do composto. Piracicaba, 1998. 171 p.

KUBO, S.; KADLA, J. F. Hydrogen bonding in lignin: a Fourier transform infrared model compound study. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2815-2821, 2005.

- LIMA, E. N.; CRESPI, M. S.; RIBERO, C. A.; ALMEIDA, S. Non-isothermal kinetic for lyophilized leachate from sanitary landfill and composting usine. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, p. 375-377, 2007.
- LIU, N.; ZONG, R.; SHU, L.; ZHOU, J.; FAN, W. Kinetic compensation effect in thermal decomposition of cellulosic materials in air atmosphere. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 135-141, 2003.
- LIU, A.; PARK, Y.; HUANG, Z.; WANG, B.; ANKUMAH, R. O.; BISWAS, P. K. Product identification and distribution from hydrothermal conversion of walnut shells. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 446-454, 2006.
- LOPEZ, M. J.; VARGAZ-GARCIA, M. C.; SÚAREZ-ESTRLLA, F.; MORENO, J. Bidelignification and humification of horticultural plant residues by fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 57, p. 24-30, 2006.
- MacCALLUM, J. R.; MUNRO, M. V. The kinetic compensation effect for the thermal decomposition of some polymerers. **Thermochimica Acta**, v. 203, p. 457-463, 1992.
- MARTINEZ, A. T.; ALMENDROS, G.; GONZÁLEZ-VILA, F. J.; FRUND, R. Solid-state spectroscopic analysis of lignins from several Austral hardwoods. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 15, p. 41-48, 1999.
- MATHIAS, E. V.; HALKAR, V. P. Separation and characterization of lignin compounds from the walnut (*Juglans regia*) shell oil using preparative TLC, GC-MS and ¹H-NMR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, n. 2, p. 515-524, 2004.
- MELIS, P.; CASTALDI, P. Thermal evaluation of the organic matter evolution during municipal solid waste aerobic composting process. **Thermochimica Acta**, v. 413, p. 209-214, 2004.
- MISHRA, S. B.; MISHRA, A. K.; KAUSHIK, N. K.; KHAN, M. K. Study of performance properties of lignin-based polyblends with polyvinyl chloride. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 183, p. 273-276, 2007.
- MONTONERI, E. An IR study to investigate the structural relationship of lignin-like matter and lignosulphonates obtained from animalvegetable wastes. **Waste Management**, v. 25, p. 161-169. 2005.
- MUSSATO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Ferulic and *p*-coumaric acids extraction by alkaline hydrolysis of brewer' s spent grain. **Industrial Crops and Products**, v.25, p. 231-237, 2007.
- NOVAES JÚNIOR, A. V. **Inventário estadual de resíduos sólidos domiciliares**. São Paulo: CETESB, 2004. 114 p.

OLIVEIRA, S. C. **Estudos sobre métodos de compostagem de resíduos sólidos urbanos grau de maturação e qualidade do composto**. 2001. 119 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

OUATMANE, A.; PROVENZANO, M. R.; HAFIDI, M.; SENESI, N. Compost maturity using calorimetry, spectroscopy and chemical analysis. **Compost Science and Utilization**, v. 8, p. 124-134, 2000.

OUATMANE, A.; D'ORAZIO, V.; HAFIDI, M.; SENESI, N. Chemical and physicochemical characterization of humic acid-like materials from compost. **Compost Science and Utilization**, v.10, n. 1, p. 39-46, 2002.

OZAWA, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 2, p. 301-324, 1970.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society Japan**, v. 38. p. 1881-1886, 1971a.

OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. **Polymer**, v. 12, p. 150-158, 1971b.

OZAWA, T. Non-isothermal kinetics and generalized time. **Thermochimica Acta**, v. 100, p. 109-118, 1986.

PEREIRA NETO, J. T. Conceitos modernos de compostagem. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, n. 2, p. 17-21, 1992.

PIGOZZO, A. T. J.; GOBBI, M. A.; SCAPIM, C. A.; LENZI, E.; LUCAS JUNIOR, J.; BREDA C. C. Disponibilidade de metais de transição no solo tratado com lodo de esgoto. **Acta Scientiarum: Agronomy**, v. 26, n. 4, p. 443-451, 2004.

PROVENZANO, M. R.; SENESI, N.; MIKKI, V. Characterization of composts and humic acids from pulp and paper mill biosludges by dsc in association with FT-IR spectroscopy. **Journal of Thermal Analysis**, v. 52, p. 1037-1046, 1998.

RAMAJO-ESCALERA, B.; ESPINA, A.; GARCIA, J. R.; SOSA-ARNAO, J. H.; NEBRA, S. A. Model-free kinetics applied to sugarcane bagasse combustion. **Thermochimica Acta**, v. 448, p. 111-116, 2006.

RAMEH, C. A. S. Projeto de uma usina de compostagem. **Engenharia Sanitária**, v. 2, p. 201-203, 1981.

RÉVEILLÉ, V.; MANSUY, L.; JARDÉ, E.; GARNIER-SILLAM, E. Characterization of sewage sludge-derived organic matter: lipids and humic acids. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 615-627, 2003.

REYES, J.; ZAMORA, P. P.; DURÁN, N. Hidrólise enzimática de casca de arroz utilizando-se celulases. Efeito de tratamentos químicos e fotoquímicos. **Química Nova**, v. 21, n. 2, 1998.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas**: interações com espécies metálicas. São Paulo: Ed. UNESP, 2003. 120 p.

ROHELLA, R. S.; SAHOO, S.; PAUL, S. C.; CHOUDHURY, S.; CHAKRAVORTTY, V. Thermal studies on isolated and purified lignin. **Thermochimica Acta**, v. 287, n. 1, p. 131-138, 1996.

SAID-PULLICINO, D.; KAISER, K.; GUGGENBERGER, G.; GIGLIOTTI, G. Changes in the chemical composition of water-extractable organic matter during composting: distribution between stable and labile organic matter pools. **Chemosphere**, v. 66, p. 2166-2176, 2007.

SANCHEZ-MONEDERO, M. A.; CEGARRA, J.; GARCIA, D.; ROIG, A. Chemical and structural evolution of humic acids during organic waste composting. **Biodegradation**, v. 13, p. 361-371, 2002.

SANDERS, H. J. Nutrition & health. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. **Chemical & Engineering News**, v. 57, n. 13, p. 27-46, 1979.

SANTANA, M. C. A.; CAVALI, J. Fundamentos e avaliação comparativa de métodos para análise de lignina em forragens. **Revista Eletrônica de Veterinária**, v. 7, n. 11, p. 1-13, 2006.

SARKANEN, K. V.; LUDVIG, C. H. **Lignins, occurrence, formation, structure, and reactions**. New York: Wiley-Interscience, 1971. p. 267; 97.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, L. M.; GONÇALVES, R. G. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.

SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B.; BALIGA, V. L.; LIN, X.; CHAN, W. G.; HANJALIGOL, M. R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. **Fuel**, v. 83, p. 1460-1482, 2004.

SILVA, A. R.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; OLIVEIRA, S. C.; SILVA, M. R. S. Kinetic of thermal decomposition of residues from different kinds of composting. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, p. 401-409, 2004.

SINGH, R.; SINGH, S.; TRIMUKHE, K. D.; PANDARE, K. V.; BASTAWADE, K. B.; GOKHLE, D. V.; VARMA, A. J. Lignin- carbohydrate complexes from sugarcane bagasse: preparation purification, and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, p. 57-66, 2005.

SIQUEIRA, J. O.; FRANCO, A. A. **Biotecnologia do solo**: fundamentos e perspectivas. Brasília: Ministério da Educação e Cultura, 1988. 236p.

SMIDT, E.; LECHNER, P. Study on the degradation and stabilization of organic matter in waste by means of thermal analyses. **Thermochemica Acta**, v. 438, p. 22-28, 2005.

SMIDT, E.; MEISSL, K. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. **Waste Management**, v. 27, p. 268-276, 2007.

SMIDT, E.; SCHWANNINGER, M. Characterization of waste materials using FT-IR spectroscopy – process monitoring and quality assessment. **Spectroscopy Letters**, v. 38, n. 3, p. 247-270, 2005.

SMIDT, E.; ECKHARDT, K. U.; LECHNER, P.; SCHULTEN, H. R.; LEINWEBER, P. Characterization of different decomposition stages of biowaste using FT-IR spectroscopy and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. **Biodegradation**, v. 16, p. 67-79, 2005.

SOUSA, E. de; RAMBO, C. R.; MONTEDO, O. R. K.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. de. Vitrocerâmicas porosas do sistema LZSA utilizando resíduos orgânicos como agentes formadores de poros. **Exacta**, v. 4, n. 2, p. 289-296, 2006.

SOUZA, J. C. **Uso de composto orgânico proveniente de lixo urbano selecionado como agente mitigador da biodisponibilidade de cádmio**. 2001. 58 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) - Instituto de Biologia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2001.

STIPANELOV VRANDECIC, N.; KLARIC, U.; ROJE, U. Effect of Ca;Zn stabiliser on thermal degradation of poly(vinyl chloride)/ chlorinated polyethylene blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, p. 203-212, 2001.

SUHAS, P. J. M. C.; CARROTT, M. M. L. R. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: a review. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2301-2312, 2007.

SUN, F. S.; SUN, R. C.; TOMKINSON, J.; BAIRD, M. S. Preparation of sugarcane bagasse hemicellulosic succinates using NBS as a catalyst. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, p. 483-495, 2003.

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

SUN, J. X.; SUN, X. F.; SUN, R. C.; FOWLER, P.; BAIRD, M. S. Inhomogeneities in the chemical structure of sugarcane bagasse lignin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 6719-6725, 2004b.

SUN, R.; LAWTHOR, J. M.; BANKS, W. B.; XIAO, B. Effect of extraction procedure on the molecular weight of wheat straw lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 6, p. 97-106, 1997.

SUN, R. C.; SUN, X. F.; FOWLER, P.; TOMKINSON, J. Structural and physico-chemical characterization of lignin. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 7, p. 1399-1407, 2002.

TRINDADE, W. G.; HOAREAU, W.; MEGIATTO, J. D.; RAZERA, I. A. T.; CASTELLAN, A. FROLLINI, E. Thermoset phenolic matrices reinforced with unmodified and surface-grafted furfuryl alcohol sugar cane bagasse and curaua fibers: properties of fibers and composites. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2485-2496, 2005.

VARGAZ-GARCIA, M. C.; SÚAREZ-ESTRELLA, F.; LOPEZ, M. J.; MORENO, J. *In vitro* studies on lignocellulose degradation by microbial strains. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 59, p. 322-328, 2007.

VELOSO, D. P.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v. 16, n. 5, p. 435-447, 1993.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids. **Thermochimica Acta**, v. 203, p. 457-463, 1992.

WIKBERG, H.; MAUNU, S. L. Characterization of thermal modified hard- and softwoods by ^{13}C CPMAS NMR. **Carbohydrate Polymer**, v. 58, p. 461-466, 2004.

XIAO, B.; SUN, X. F.; SUN, R. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stem, rye straw, and rice straw. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 2, p. 307-319, 2001.

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

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; ZHENG, C.; LEE, D. H.; LIANG, D. T. n-Depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 388-393, 2006.