



**Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas-IBILCE
Departamento de Química e Ciências Ambientais**

Programa de Pós-Graduação em Química

**“ESTUDO ENERGÉTICO DO BAGAÇO DE
DIFERENTES VARIEDADES DE CANA-DE-
AÇÚCAR”**

TAMARA MARTINS LIMA

Dissertação de Mestrado

2011

TAMARA MARTINS LIMA

**“ESTUDO ENERGÉTICO DO BAGAÇO DE
DIFERENTES VARIEDADES DE CANA-DE-
AÇÚCAR”**

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas-IBILCE, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Fernando Luis Fertonani

CO - ORIENTADOR: Prof. Dr. Ossamu Hojo

São José do Rio Preto

2011

Lima, Tamara Martins.

Química: Análise Térmica/Tamara Martins Lima. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2011.

73 f.: il. 40; 30 cm.

Orientador: Fernando Luis Fertoni

Co-orientador : Ossamu Hojo

1. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Análise Térmica. 2. Cana-de-açúcar. 3. Bagaço. I. Fertoni, F.L. II. Lima, T.M. III. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Estudo Energético do Bagaço de Diferentes Variedades de Cana-de-açúcar.

CDU -

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
Campus de São José do Rio Preto - UNESP

DADOS CURRICULARES

Tamara Martins Lima

1. DADOS PESSOAIS

1.1 Nascimento: 09 de Abril de 1980

1.2 Nacionalidade: Brasileira

1.3 Naturalidade: José Bonifácio - SP

1.4 Estado civil: casada

1.5 Filiação: Pai: Altair Martins

Mãe: Marlene Rocha Martins

1.6 Profissão: Licenciada em Química

1.7 Endereço Residencial: Rua João Laurindo do Nascimento, 157- Jardim do Bosque- José Bonifácio/SP.

1.8 Endereço Profissional: Rua Cristóvão Colombo, 2265- Jardim Nazareth- São José do Rio Preto/ SP. Departamento de Química e Ciências Ambientais.

1.9 e-mail: professoratamara@gmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Licenciatura Plena em Química

Curso de Licenciatura Plena em Química, concluído em 09/12/2006, na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP – Araraquara/S.P.

ARTIGO ENCAMINHADO PARA PUBLICAÇÃO:

- 1- Investigação térmica do bagaço de cana-de-açúcar com ênfase no rendimento energético para diferentes variedades. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011.

ATIVIDADES ACADÊMICAS RELEVANTES:

- 1- Monitoria em visitas técnicas do Curso Técnico de Açúcar e Alcool, na Fundação de Ensino “Oswaldo Bertazoni”/José Bonifácio-SP.
- 2- Professora concursada do Curso Técnico de Açúcar e Alcool, na Fundação de Ensino “Oswaldo Bertazoni”/José Bonifácio-SP.
- 3- Professora concursada na Rede Estadual de Ensino do Estado de São Paulo.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS:

- 1- VII CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA. Apresentação de trabalho na modalidade pôster. **“Sucrose Sugar Cane: Thermal Investigations”**. ABRATEC: São Pedro-SP, 2010.
- 2- I SIMPÓSIO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA. Apresentação de trabalho na modalidade oral e em pôster. **“Determinação de lignina em diferentes variedades de bagaço de cana”**. Ibilce-UNESP: S. J. do Rio Preto-SP, 2010.

PUBLICAÇÃO DE TRABALHO COMPLETO EM ANAIS DE CONGRESSO:

- 1- TAMARA, M.; GERMANO, M.A.; PASTRE, I. A.; FERTONANI, F. L. Sucrose sugar cane: thermal investigations. In anais do: VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria. CD, 04 p., São Pedro, SP, 2010 - ISBN 978-85-63528-00-1. ABRATEC: São Pedro, 2010.

DEDICATÓRIA

**Dedico este trabalho a minha sempre amada mãe:
Marlene Rocha Martins, que continua viva em meu coração e
em meus pensamentos. Esta é minha homenagem a uma
guerreira que sempre sonhou e acreditou neste projeto que se
tornou realidade.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente a Deus que me deu forças e atributos para caminhar mesmo nos momentos mais difíceis.

Ao meu marido Dimitri que me apoiou e que me sustentou nas horas de desânimo, me deu amor, companheirismo e paciência tornando todos os obstáculos superáveis. Ao meu amado filho Natan que trouxe luz e sabedoria a minha vida e que fez de mim uma pessoa melhor, mais guerreira e mais feliz.

Ao meu pai Altair Martins e a toda minha família que me deu amor e apoio durante todos os anos de minha vida; principalmente a minha tia Leonete que esteve sempre presente na realização deste projeto.

Em especial agradeço ao graduando Airton J. Damaceno, que me ajudou tanto fisicamente como psicologicamente, na realização dos experimentos e nas interpretações, sempre me incentivando e fortalecendo minha fé.

Agradeço também a minha prima Aline e a minha amiga Cristiane pelo apoio e pela força de sempre.

Aos meus professores (a), Drs. Fernando L. Ferttonani, Ossamu Hojo e Ieda A. P. Ferttonani, pelo apoio, atenção e todos os ensinamentos fornecidos nesta etapa.

Todos vocês são parte deste projeto, responsáveis por esta realização e a vocês o meu muito obrigada.

RESUMO

As usinas sucroalcooleiras realizam co-geração de energia através da queima do bagaço de cana-de-açúcar obtendo desta forma um grande aproveitamento energético responsável pela diminuição dos custos gerados pela empresa e pela significativa diminuição dos impactos ambientais. Este subproduto tornou-se tão rentável ou até mesmo mais rentável que o açúcar e o álcool, quando produzido em períodos de estiagem, pois estas usinas revendem o excesso de energia para as companhias fornecedoras de eletricidade. Visando este aproveitamento energético obtido nas usinas co-geradoras, este estudo teve como objetivo a determinação do comportamento térmico do **bagaço da cana-de-açúcar, empregando diferentes variedades de cana (SP84-2025, RB86-7515, RB85-5536, SP81-3250, SP83-2847 e SP84-1431); a realização da extração e quantificação da lignina, bem como sua caracterização térmica.** A caracterização do potencial energético do bagaço e dos elementos que o compõem, foi realizada empregando a técnica de análise térmica, especificamente, a partir da obtenção das curvas termogravimétricas e sua derivada (TG-DTG) e de análise térmica diferencial (DTA). As curvas TG/DTG, obtidas para o bagaço de cana em atmosfera de ar sintético, para as diferentes variedades investigadas, permitiu sugerir que a variedade **RB86-7515** apresentou a menor percentagem de poder calorífico, enquanto a **SP84-1431** apresentou a maior percentagem. Em relação à extração de lignina, a variedade que produziu maior percentagem de extração foi a **RB85-5536**, e a que produziu menor percentagem foi a **RB81-3250**.

Palavras-chave: cana-de-açúcar, energia, análise térmica.

ABSTRACT

The factories perform sugarcane co-generation of energy by burning bagasse, sugar cane thus obtaining a large energy use accounts for reduction of the costs incurred by the company and the significant reduction of environmental impacts. This by-product has become so profitable or even more profitable than sugar and alcohol, when produced in periods of drought, as these plants resell excess power to the electricity supply companies. Aiming to use this energy obtained in co-generating factories, this study aimed to determine the thermal behavior of the crushed sugar cane, using different varieties of sugarcane (**SP84-2025**, **RB86-7515**, **RB85-5536**, **SP81-3250**, **SP83-2847** and **SP84-1431**), the performance of extraction and quantification of lignin, as well as its thermal characterization. The characterization of the energy potential of bagasse and the elements that compose it, was carried out using the technique of thermal analysis, specifically, from the curves and its derivative thermogravimetric (TG-DTG) and differential thermal analysis (DTA). The curves TG / DTG obtained for sugarcane bagasse in an atmosphere of synthetic air, for different varieties investigated, possible to suggest that the variety **RB86-7515** had the lowest percentage of calorific value, while the **SP84-1431** showed the highest percentage. Regarding the extraction of lignin, the variety which produced a greater percentage of extraction was the **RB85-5536**, and which produced the lowest percentage was the **RB81-3250**.

Keywords: cane sugar, energy, thermal analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Bagaço de diferentes variedades armazenado no pátio de usina.....	17
Figura 2.	Áreas de cultivo da cana-de-açúcar no mundo.....	19
Figura 3.	(a) constituição morfológica da cana-de-açúcar; (b) localização do parênquima no colmo (OLIVEIRA, 2006).....	20
Figura 4:	Imagem da variedade SP84-2025	23
Figura 5:	Imagem da variedade RB86-7515	23
Figura 6:	Imagem da variedade RB85-5536	23
Figura 7:	Imagem da variedade SP81-3250	23
Figura 8:	Imagem da variedade SP83-2847	23
Figura 9:	Imagem da variedade SP84-1431	23
Figura 10:	Composição estrutural da biomassa (SELVAM et al., 2006).....	28
Figura 11:	Principais tipos de ligações entre unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina (CAMARGO, 2003).....	29
Figura 12:	Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina (CAMARGO, 2003).....	29
Figura 13:	Seção do polímero lignina (LACERDA, 2001).....	30
Figura 14:	Componentes extraídos das ligninas (Adaptado de SCHUCHARDT; RIBEIRO; GONÇALVES,2001).....	32
Figura 15:	Estrutura da celulose (SJÖSTRÖM, 1993).....	33
Figura 16:	Estrutura da hemicelulose (BOUDET et al., 2003).....	33
Figura 17:	Representação esquemática da parede celular secundária lignificada. Adaptado de BOUDET et al., 2003.....	34
Figura 18:	Sonda Obliqua (CONSECANA, 2011).....	40
Figura 19:	Conjunto desintegrador – homogeneizador (CONSECANA, 2011).....	40
Figura 20:	Fotografia da prensa hidráulica, utilizada para a prensagem das amostras de bagaço.....	41
Figura 21:	Refratômetro utilizado nas medições de Brix.....	41

Figura 22:	Sacarímetro utilizado nas análises de açúcares presentes nas soluções.....	42
Figura 23:	Curva TG da amostra SP84-2025 posterior a extração dos sólidos solúveis (___), de lipídios (----) e da lignina (___ . ___).....	48
Figura 24:	Curva TG obtida para a amostra RB86-7515 , posterior a extração dos sólidos solúveis (___), de lipídios (----) e da lignina (___ . ___).....	49
Figura 25:	Curva TG obtida para a amostra SP83-2847 , posterior a extração dos sólidos solúveis (___), de lipídios (----) e da lignina (___ . ___).....	49
Figura 26:	Curva TG obtida para a variedade SP84-2025 <i>in natura</i> (___ . ___) e posterior a extração da lignina (----).....	54
Figura 27:	Curva TG obtida para a variedade RB86-7515 <i>in natura</i> (___ . ___) e posterior a extração da lignina (----).....	54
Figura 28:	Curva TG obtida para a variedade RB85-5536 <i>in natura</i> (___ . ___) e posterior a extração da lignina (----).....	55
Figura 29:	Curva TG obtida para a variedade SP81-3250 <i>in natura</i> (___ . ___) e posterior a extração da lignina (----).....	55
Figura 30:	Curva TG obtida para a variedade SP83-2847 <i>in natura</i> (___ . ___) e posterior a extração da lignina (----).....	56
Figura 31:	Curva TG obtida para a variedade SP84-1431 <i>in natura</i> (___ . ___) e posterior a extração da lignina (----).....	56
Figura 32:	Curvas DTG obtida para todas as variedades de cana-de-açúcar amostras, posterior a retirada de sólidos solúveis.....	61
Figura 33:	Curvas DTG obtida para a variedade SP84-2025 , após a extração das frações sólidas solúveis (___), lipídios (----) e lignina (___ . ___); item 4.2.1.....	61
Figura 34:	Curvas DTG obtida para a variedade RB85-5536 , após a extração das frações sólidas solúveis (___), lipídios (----) e lignina (___ . ___); item 4.2.1.....	62
Figura 35:	Curvas DTG obtida para a variedade SP84-2025 , após a extração das frações de sólidos solúveis (___), lipídios (----) e lignina (___ . ___); item 4.2.2.....	62

Figura 36:	Curvas DTG obtida para a variedade RB85-5536 , após a extração das frações sólidas solúveis (___), lipídios (---) e lignina (___); item 4.2.2	63
Figura 37:	Curvas DTA obtidas para as amostras das variedades SP84-2025 , RB85-5536 e SP84-1431 , posterior a extração de sólidos solúveis (___), lipídios (---) e lignina (___), item 4.2.1	65
Figura 38:	Curvas DTA obtidas para as amostras das variedades SP84-2025 e RB86-7515 , posterior a extração de sólidos solúveis (___), lipídios (---) e lignina (___), item 4.2.2	65
Figura 39:	Curvas DTG das ligninas extraídas e purificadas obtidas para as variedades estudadas.....	68
Figura 40:	Curvas DTA das ligninas extraídas e purificadas obtidas para as variedades estudadas.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Composição Química da cana-de-açúcar (TRENTO FILHO, 2008).....	21
Tabela 2:	Características agronômicas das variedades estudadas (Udop, 2011; Coplana, 2011; Aneel, 2011).....	22
Tabela 3:	Variedades das amostras de bagaço coletadas.....	40
Tabela 4:	Resultados das análises da qualidade das diferentes variedades de cana-de-açúcar.....	44
Tabela 5:	Resultados do processo de extração dos sólidos solúveis, lipídios e lignina para amostras com intervalo de conservação (resfriada).....	46
Tabela 6:	Resultados do processo de extração dos sólidos solúveis, lipídios e lignina para amostras sem intervalo de conservação.....	46
Tabela 7:	Percentagens de perda de massa e resíduo obtidos a partir das curvas TG para as diferentes variedades <i>in natura</i>	52
Tabela 8:	Percentagens de perda de massa e resíduo obtidos a partir das curvas TG para as diferentes variedades, posterior a extração da fração de sólidos solúveis (RSS), método 4.2.1.....	52
Tabela 9:	Percentagens de perda de massa e resíduo obtidos a partir das curvas TG para as diferentes variedades posterior a extração da fração lipídios (RLip), método 4.2.1.....	52
Tabela 10:	Percentagens de perda de massa e resíduo obtidos a partir das curvas TG para as diferentes variedades posterior a extração da fração lignina (RLig), método 4.2.1.....	52

Tabela 11:	Percentagens de perda de massa e resíduo obtidos a partir das curvas TG para as diferentes variedades, posterior a extração da fração de sólidos solúveis (RSS), método 4.2.2.....	53
Tabela 12:	Percentagens de perda de massa e resíduo obtidos a partir das curvas TG para as diferentes variedades posterior a extração da fração lipídios (RLip), método 4.2.2.....	53
Tabela 13:	Percentagens de perda de massa e resíduo obtidos a partir das curvas TG para as diferentes variedades posterior a extração da fração lignina (RLig), método 4.2.2.....	53
Tabela 14:	Temperaturas T_{cm} das amostras puras e após a retirada da lignina.....	57
Tabela 15:	Valores de temperatura de pico (T_p), área abaixo da curva DTG (% m/m) e variação de massa (Δm), obtida pela diferença de áreas calculada para a remoção dos sólidos solúveis e remoção da lignina (para método 4.2.1).....	59
Tabela 16:	Valores de temperatura de pico (T_p), área abaixo da curva DTG (% m/m) e variação de massa (Δm), obtida pela diferença de áreas calculada para a remoção dos sólidos solúveis e remoção da lignina (para método 4.2.2).....	59
Tabela 17:	Percentagem de perda calorífica calculada a partir da diferença entre as áreas determinadas abaixo das curvas DTA, obtidas para as diferentes variedades de cana-de-açúcar, após a extração dos sólidos solúveis e da lignina.....	66
Tabela 18:	Percentagem de perda calorífica calculada a partir da diferença entre as áreas determinadas abaixo das curvas DTA, obtidas para as diferentes variedades de cana-de-açúcar, após a extração dos sólidos solúveis e da lignina.....	67

ANEEL:	Agência Nacional de Energia Elétrica
CONSECANA:	Conselho dos Produtores de Cana-de-açúcar, Açúcar e Álcool do Estado de SP.
MWh:	Megawatt Hora
GWh:	Gigawatt Hora
ASTM:	American Society for Testing and Materials
BEN:	Balanço Energético Nacional
Embrapa:	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
UDOP:	União dos produtores de Bioenergia
COPLANA:	Cooperativa dos plantadores de cana da zona de Guariba LTDA
MEB:	Matriz Energética Brasileira
PCTS:	Pagamento de Cana pelo Teor de Sacarose
PBU:	Peso do Bolo Úmido
Leit. Sac:	Leitura Sacarimétrica
ART:	Açúcares Totais Redutores
RSS:	Retirada de sólidos solúveis
RLip:	Retirada de Lipídios
RLig:	Retirada de lignina
TG:	Termogravimetria
DTA:	Análise Térmica Diferencial
DSC:	Calorimetria Exploratória Diferencial
T_p/°C:	Temperatura de pico em graus Celsius
ΔT/°C:	Intervalo de Temperatura em graus Celsius
T_{cm}:	Temperatura de cinética Máxima
dmg:	Décimo de miligrama

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. A cana-de-açúcar	18
1.1.1. Origem e expansão	18
1.1.2. Morfologia	19
1.1.3. Composição Química	20
1.2. Características das Variedades de Cana-de-açúcar	21
1.3. Parametros utilizados nas usinas para avaliar a qualidade das variedades de cana-de-açúcar	24
1.4. A co-geração de energia	25
1.5. Biomassa Energética	27
1.6. Ligninas	29
1.7. Celulose e Hemicelulose	32
1.8. Caldeiras	34
2. OBJETIVOS	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1. Amostragem	39
3.2. Análise segundo os critérios utilizados na usina	41
3.3. Extração dos Sólidos Solúveis	42
3.4. Verificação do teor de carboidrato (açúcar total)	42
3.5. Extração Lipídica	42
3.6. Extração da Lignina	43
3.7. Análise Termogravimétrica (TG)/Análise Térmica Diferencial (DTA)	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1. Dados de caracterização das variedades obtidos no laboratório da usina	44
4.2. Extração dos subprodutos do bagaço de cana	45

4.3. Análise Termogravimétrica (TG/DTG) / Análise Térmica Diferencial (DTA)	47
4.3.1.1: Curvas TG das amostras de bagaço <i>in natura</i> e dos subprodutos extraídos em todas as extrações	48
4.3.2: Análise das curvas DTG	57
4.3.3: Análise das curvas DTA	64
4.3.4: Análise térmica (DTG/DTA) das ligninas extraídas no processo	71
5. CONCLUSÕES	70
REFERÊNCIAS	73

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é hoje o principal produtor de cana do mundo. As usinas sucroalcooleiras utilizam esta matéria-prima na produção de açúcar, etanol hidratado e desidratado, e na cogeração de energia a partir do bagaço. No processo de extração do caldo que pode ser realizado através de moendas ou difusor, formam-se dois produtos muito vantajosos, o caldo que irá para a produção de açúcar e álcool; e o bagaço, que é enviado a caldeira, entre 10 e 40%, o restante é armazenado a céu aberto, como é demonstrado pela **Figura 1**, gerando desperdício de matéria-prima.



Figura 1: Bagaço de diferentes variedades armazenado no pátio de usina.

A queima do bagaço nas caldeiras produz a energia que movimenta os equipamentos da usina e também a energia excedente que é vendida às distribuidoras de energia elétrica.

Tamanho demanda de bagaço é responsável pela auto-suficiência de todas as usinas sucroalcooleiras do Brasil, em relação à energia elétrica; pois em época de entressafra, parte do bagaço armazenado é utilizado para gerar energia (SOUZA, 2006).

Considerando o bagaço utilizado na safra/entressafra, resta ainda 50%, ou seja, um valor aproximado a 300 000 ton. que podem ser vendidas à outras usinas ou empresas de

outro setor, o qual possui preço de venda variando entre R\$1,00 e R\$10,00 por tonelada, dependendo da localização e da colheita anual.

As usinas pesam os caminhões na entrada e na saída, obtendo através desta diferença a quantidade de cana em toneladas fornecida pelo agricultor. No laboratório de Pagamento de Cana pelo Teor de Sacarose (PCTS), é analisada a quantidade de açúcar presente que é responsável pelo pagamento da cana. O bagaço está incluído neste valor, isso equivale a agregar ao bagaço um valor comercial inicial, proporcional a $\frac{1}{4}$ do custo da matéria-prima (PELLEGRINI, 2002).

As usinas co-geradoras estão localizadas em áreas estratégicas que demandam o maior consumo energético do país e o período de colheita coincide com o período de seca (abril a novembro, sendo que este período pode variar devido às alterações climáticas), poupando os reservatórios das hidrelétricas (SOUZA, 2006), o que gera investimentos governamentais e até mesmo das companhias fornecedoras de energia elétrica (PELLEGRINI, 2002). Outra vantagem é que a energia produzida nas usinas, devido a localização, não depende de linhas de transmissão, pois é inserida de forma direta nas redes distribuidoras com os níveis adequados de tensão. (NETO, 2006).

Conforme disposição da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), o valor anual de referência da energia elétrica vendida pelas usinas co-geradoras é de R\$151,20 MWh (ANEEL, 2011), valor este que incentiva os estudos sobre geração de energia através da queima do bagaço, no sentido de aumentar o índice de co-geração aumentando desta forma, a quantidade de bagaço utilizada no processo.

1.1. A cana-de-açúcar:

1.1.1. Origem e expansão.

A cana-de-açúcar é uma planta, cuja origem, presume-se que seja a Nova Guiné, pois aí se encontra o maior número de plantas do gênero *Saccharum*. É uma planta cultivada, atualmente, em toda a faixa tropical e, em algumas áreas subtropicais. A **Figura 2** ilustra as áreas de cultivo da cana-de-açúcar no mundo (OLIVEIRA, 2006).

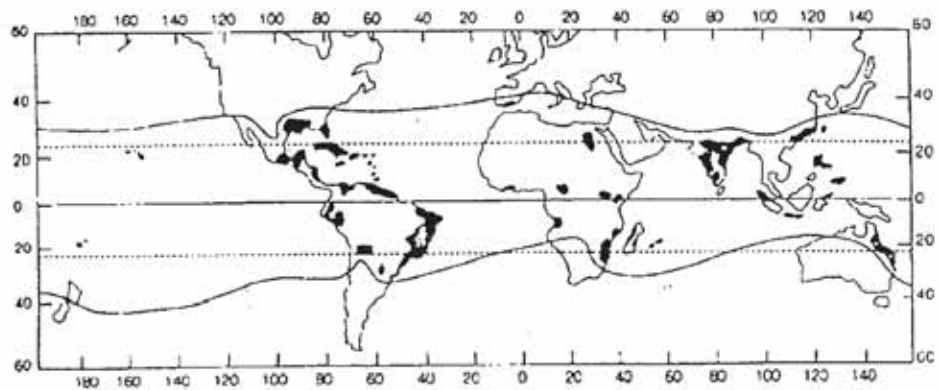


Figura 2: Áreas de cultivo da cana-de-açúcar no mundo.

Cerca de 127 países cultivam a cana-de-açúcar, dentre os quais o Brasil é o maior produtor do mundo, desde 2005. A produção brasileira atinge seu ápice em 2009, com a produção de 612,2 milhões de toneladas, valor este que não foi atingido em 2010/2011 devido à forte seca seguida de excesso de chuvas ocorridas durante a safra de cana-de-açúcar (ANEEL, 2011).

1.1.2. Morfologia.

A cana é composta essencialmente de duas partes: uma subterrânea constituída pelos rizomas e pelas raízes e outra aérea, constituída pelo colmo, folhas e flores (**Figura 3a**).

Segundo OLIVEIRA (2006), o colmo que é o principal componente de interesse industrial, é constituído pelos nós, entrenós e pelas gemas. O caldo que é extraído da planta encontra-se nas células do parênquima, representado na **Figura 3b**, o principal tecido que compõe o colmo.

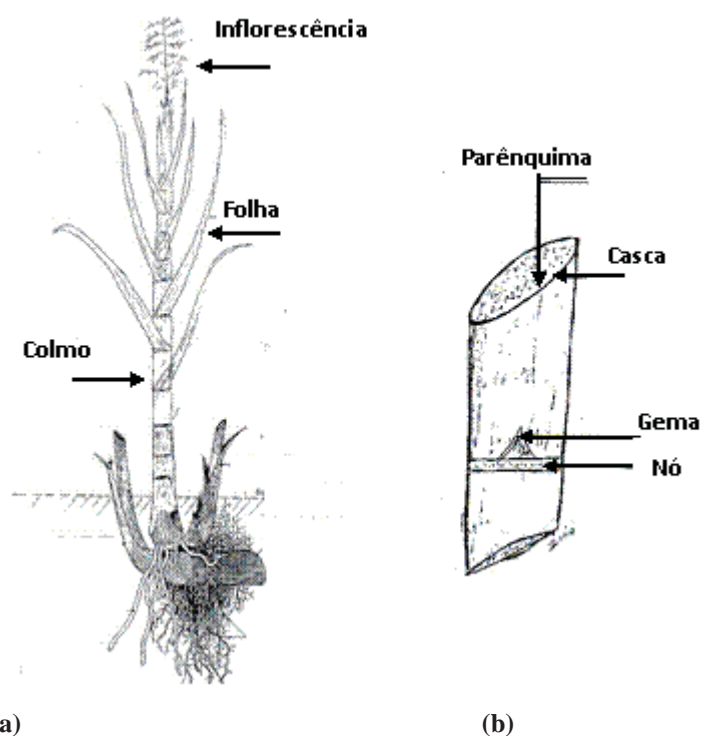


Figura 3: (a) constituição morfológica da cana-de-açúcar; (b) localização do parênquima no colmo (OLIVEIRA, 2006).

1.1.3. Composição Química.

Cada variedade de cana é diferente de acordo com a região em que se encontra, podendo ocorrer diferenças significativas dentro de uma mesma variedade, pois a composição química varia de acordo com o solo na qual a variedade é inserida, do clima apresentado, da forma em que a colheita é realizada, do tempo de maturação da cana e do período em que esta foi colhida. A composição química da cana-de-açúcar instituída por TRENTO FILHO em 2008 está representada na **Tabela 1**.

Tabela 1. Composição Química da cana-de-açúcar (TRENTO FILHO, 2008)

Parâmetros	% m/m
Água	74,5
Cinzas	0,5
Fibra	10
Açúcares	14
Corpos Nitrogenados	0,4
Graxa e Cera	0,2
Pectinas, gomas e mucilagem	0,2
Ácidos Livres	0,08
Ácidos combinados	0,12

1.2. Características das Variedades de Cana-de-açúcar:

As características que devem ser apresentadas pelas variedades de cana utilizadas no decorrer de uma safra, mudam todos os anos de acordo com o tipo de solo, se a colheita é mecanizada, qual o potencial da safra, se ocorre irrigação ou não nas áreas plantadas, etc.

Algumas das atribuições de variedades desejáveis são: alta qualidade do suco, alto potencial de cultivo, alto teor de sacarose, falta de florescimento ou pouco florescimento, dentre outros (UDOP, 2011).

Com a finalidade se obter máxima produtividade, cada produtor seleciona qual variedade atende melhor às necessidades da região. Segundo Mello *et al.*, 2006, é importante diversificar as variedades e que estas possuam um pequeno grau de parentesco a fim de procurar diminuir os riscos em relação às doenças apresentadas ou não, no solo utilizado.

As variedades utilizadas no estado de São Paulo possuem semelhanças entre si, pois a temperatura e o solo influenciam no desenvolvimento da cultura e desta forma quanto mais semelhantes às características regionais, maior proximidade genética pode ocorrer nas variedades escolhidas.

Algumas características físicas das variedades estudadas neste trabalho estão apresentadas na **Tabela 2**.

Tabela 2: Características agrônômicas das variedades estudadas (Udop, 2011; Coplana, 2011; Aneel, 2011)

	SP84-2025	RB86-7515	RB85-5536	SP81-3250	SP83-2847	SP84-1431
Destaque	Produtiva	Rústica e produtiva	Rica em sacarose	Rica em sacarose e produtiva	Rústica e pobre em sacarose	Rica em sacarose e produtiva
Exigência de solo	Média	Não	Exigente	Muito	Não	Muito
Maturação	Média	Tardia	Média	Rápida	Média	-
Rendimento de transporte	Bom	Bom	Bom	Bom	-	-
Colheita mecânica	-	Boa	Excelente	Boa	Excelente	-
Brotação de soca	-	Boa	Sem restrição	Sem restrição	Sem restrição	-
Brotação de soca com palha	-	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	-
Fechamento de entrelinhas	-	Regular	Bom	Bom	-	-
Sensibilidade a herbicidas	Sim	Não	Não	-	Não	-
Nematóides	-	Pouco resistente	Sucetível	Sucetível	Tolerante	-
Florescimento	-	Raro	Não floresce	Regular	Todos os anos	-
Maturadores	Não	Excelente	Excelente	Instável	-	-
Tolerância a seca	-	Sim	Sim	Não	Sim	-
Exigentes em água	-	Não	Sim	Sim	Não	-

- não citados na bibliografia.

As Figuras de 4 a 9 representam as variedades estudadas: SP84-2025, RB86-7515, RB85-5536, SP81-3250, SP83-2847 e SP84-1431, respectivamente:



Figura 4: SP84-2025



Figura 5: RB86-7515



Figura 6: RB85-5536



Figura 7: SP81-3250



Figura 8: SP83-2847



Figura 9: SP84-1431

Estas variedades possuem como características específicas (Udop, 2011):

1- Variedade **SP84-2025**: Pode apresentar amarelinho, doença que entope os vasos condutores de alimentos das plantas, provocando a queda na produção.

2- Variedade **RB86-7515**: É suscetível às estrias vermelhas, responsável pelo aparecimento de estrias finas e longas nas folhas e podridão do topo do colmo; e quebra facilmente os ponteiros com ventos fortes.

3- Variedade **RB85-5536**: Perde peso durante a safra e é sensível à cigarrinha da raiz da cana-de-açúcar que “queima” a planta diminuindo o teor de sacarose. Trata-se de uma cana de pouca espessura.

4- Variedade **SP81-3250**: Recomendada para colheita no início da safra, por apresentar grande quantidade de sacarose.

5- Variedade **SP83-2847**: Suscetível ao carvão, doença que gera folhas estreitas e curtas e colmos mais finos que o normal.

6- Variedade **SP84-1431**: É sensível a ferrugem, doença que encobre parte das folhas diminuindo a área fotossintética; e em solos fracos, afina demais e tomba com facilidade.

1.3. Parâmetros utilizados nas usinas para avaliar a qualidade das variedades de cana-de-açúcar.

Os laboratórios das usinas sucroalcooleiras são responsáveis pela determinação da qualidade das variedades de cana-de-açúcar que dão entrada nas usinas. As análises dos principais indicadores de qualidade de cana são: P.B.U, Brix, Fibra, Leitura Sacarimétrica, POL, Pureza e ART (EMBRAPA, 2011).

Peso do bolo úmido (P.B.U) é a parte fibrosa resultante da prensagem que extrai o caldo pelo uso de uma prensa hidráulica. A análise de Brix (símbolo °Bx) é realizada por refratômetro, instrumento usado para medir a quantidade de sólidos solúveis em uma solução de sacarose. A percentagem da fibra da cana reflete na eficiência da extração da moenda, ou seja, quanto mais alta a fibra da cana, menor será a eficiência de extração. Por outro lado, é necessário considerar que variedades de cana com baixos teores de fibra são mais susceptíveis a danos mecânicos ocasionados no corte e transporte, o que favorece a contaminação e as perdas na indústria. O valor de percentagem de fibra deve estar compreendido entre 11 e 13 % (CONSECANA, 2011).

A Pol é a percentagem em massa de sacarose aparente em uma solução obtida a partir da leitura sacarimétrica do caldo previamente clarificado. Um sacarímetro é um polarímetro calibrado para fornecer a leitura de 100°Z (Zucker) para uma solução contendo 26 gramas de sacarose dissolvidas em 100 mL de solução. Portanto, para se obter a pol do caldo a partir da leitura sacarimétrica deve-se conhecer a densidade do caldo, que pode ser obtido a partir do valor do brix, ou seja, $pol = (Leit. Sac. \times 0,26) / \text{densidade}$.

A pureza é determinada pela relação Pol / Brix x 100, devendo ser superior a 85 %. Quando maior a pureza da cana, melhor a qualidade da matéria-prima para se recuperar açúcar. ATR (Açúcares Redutores Totais) é o indicador que representa a quantidade total de açúcares da cana (sacarose, glicose e frutose), determinado pela relação Pol / 0,95 mais o teor de açúcares redutores. A concentração de açúcares na cana varia, em geral, dentro da faixa de 14 a 17,5%.

1.4. A co-geração de energia.

Nas décadas de 70-80, a legislação vigente impedia a venda de energia elétrica para a rede a fim de proteger a usinas hidroelétricas responsáveis pela produção de energia suficiente para abastecimento geral, gerando, portanto uma inibição do desenvolvimento do setor de co-geração (MACEDO, 2005). Contrariando essa política, em 2004 a ANEEL estabeleceu a Convenção de Comercialização de Energia Elétrica (Resolução Normativa nº 109, de 26.10.2004), que prevê o *autoprodutor*, titular de concessão, permissão ou autorização para produzir energia elétrica para seu uso exclusivo; o *consumidor livre*, aquele que tenha exercido a opção de compra de energia elétrica; e o *produtor independente*, pessoa jurídica ou consórcio de empresas titulares de concessão, permissão ou autorização para produzir energia elétrica destinada ao comércio de toda ou de parte da energia produzida por sua conta e risco (EMBRAPA, 2011). A partir de então se inicia no Brasil uma política de apoio de incentivos governamentais à produção de energia via co-geração. Esta política estabeleceu-se no mesmo período de implantação em larga escala de usinas sucroalcooleiras, isto é, de 2004 até os dias atuais.

A queima do bagaço libera energia suficiente para evaporar a água que está presente nas serpentinas da caldeira, este vapor é utilizado como energia térmica nos processos de aquecimento, evaporação e cozimento. Através de turbinas o vapor é transformado em energia

mecânica que movimenta o maquinário da moenda e/ou difusor e do tratamento de caldo; e com a utilização de geradores ocorre a geração de energia elétrica, que movimenta os laboratórios e a iluminação da usina. Portanto o vapor gerado nas caldeiras, pela queima do bagaço é responsável pela geração de energia térmica, mecânica e elétrica.

Além do bagaço; o bagacilho, a palhada e os ponteiros da cana podem ser utilizados na produção de energia elétrica por co-geração. O vinhoto das destilarias de álcool também pode ser utilizado se necessário.

O bagaço, a palhada e os ponteiros somam 55% da energia acumulada no canavial e possui poder calorífico médio de 14 GJ/t. Este potencial pode até triplicar a quantidade de energia que se obtém da cana, porém é muito pouco aproveitado e, na maioria dos casos, é queimado no campo. Isto ocorre devido às dificuldades de retirada do material do solo e de transporte deste às usinas.

Até a safra de 2010 era economicamente inviável a retirada dessa matéria-prima, pois a quantidade de bagaço excedente que se mantinha armazenado era muito grande. O mesmo fato não se deu na safra de 2011, pois em algumas regiões dos estados de São Paulo e Minas Gerais, ocorreram grandes alterações climáticas (EMBRAPA, 2011) ocasionando uma significativa diminuição na quantidade de bagaço produzido.

A queda na quantidade de bagaço apresentada no ano de 2011 foi devido ao excesso de chuvas e a algumas características específicas de clima que além de induzir o florescimento, causaram um fenômeno conhecido por “isoporização”. Esta combinação segundo Sordi & Braga Junior (1994) é altamente prejudicial à produção de açúcar, álcool e energia, pois diminui o peso e a quantidade de açúcar na cana.

Caputo et al.,2007, define a isoporização como uma desidratação dos tecidos no colmo que, ao perderem água, vão adquirindo a coloração branca. Esse fenômeno se inicia nas partes internas do colmo, podendo evoluir do centro para a periferia e, ao longo do comprimento, essa evolução se dá da ponta para a base, podendo variar conforme o cultivo.

Apesar das perdas ocorridas na safra atual, a Embrapa mantém a meta de processamento nacional de 610 milhões de toneladas de cana para a safra 2012/2013, além da oferta de 36,5 milhões de toneladas de açúcar e 27,4 bilhões de litros de álcool e mais de 160 milhões de toneladas de bagaço. Com a queima de todo bagaço, o Brasil pode gerar 16,5 GWh de energia durante as 4 mil horas médias anuais de safra. Esses números poderiam ser triplicados se considerado o aproveitamento da biomassa deixada no canavial (EMBRAPA,

2011). Para que este aproveitamento seja viável para as usinas, o excedente de bagaço armazenado deve obter um novo mercado consumidor, além dos produtores rurais que o utilizam para alimentação de gado de corte confinado.

Além da queima na geração de energia e como insumo volumoso de ração animal, o bagaço pode ser utilizado na fabricação de papel, na fabricação de elementos estruturais, como por exemplo, no isolamento e purificação de lignina, e até na produção de álcool combustível adicional, por hidrólise, técnica que se encontra em desenvolvimento e poderá atingir estágio comercial em 5 a 10 anos (EMBRAPA, 2011). Neste contexto encontram-se mais atrativos ao estudo dos componentes do bagaço e dos métodos de retirada da biomassa da lavoura, levando em consideração o seu valor de mercado e seu custo econômico, redução dos impactos ambientais e desenvolvimento de novas tecnologias.

1.5. Biomassa Energética:

A biomassa é a matéria orgânica de origem animal ou vegetal apta a gerar eletricidade, com a vantagem de ser uma fonte renovável, sendo o bagaço a biomassa brasileira mais representativa em relação a co-geração energética. A quantidade de bagaço produzida a cada safra representa 30% do volume da cana moída, permitindo que as usinas se tornem auto-suficientes em termos de energia, podendo vender a eletricidade excedente (NOGUEIRA, 2005). Estima-se que o potencial da cana-de-açúcar seja equivalente à metade da produção gerada em Itaipu, o que a torna a principal biomassa energética do País.

Entre 1985 e 1992, a geração por biomassa respondia por 3,6% da energia elétrica produzida no Brasil (WALTER, 1994), em 2011, pela análise do Balanço Energético Nacional (B.E.N, 2011), a co-geração atinge 5,4 % da produção de energia elétrica no país.

A auto-suficiência de geração de energia elétrica do setor sucroalcooleiro brasileiro foi conquistada logo nos primeiros anos do PROALCOOL, porém, àquela época, inexistiam incentivos para viabilizar a negociação com as concessionárias. Essa modalidade de geração de energia elétrica despertou ainda mais o interesse de grupos econômicos estrangeiros em investir no Brasil, focados no crédito de carbono, na medida em que a cana-de-açúcar funciona como uma das alternativas de redução dos níveis de poluição do planeta.

Em 2002, na Conferência Mundial sobre Desenvolvimento Sustentável, na África do Sul, a proposta da delegação brasileira foi de que “em 2012, a participação de fontes

renováveis seja de 10% nas matrizes energéticas dos países”. No Brasil, atualmente as fontes renováveis são responsáveis por 9,8% da oferta de energia do país. Vários eventos internacionais de cunho ambientalista estão acontecendo com frequência nos últimos anos. Seus reflexos indicam as fontes renováveis de energia como a solução para o problema da grande dependência de combustíveis fósseis das matrizes energéticas dos países.

A biomassa que é composta por cerca de 220 bilhões de toneladas de matéria seca anual – parece ser a maior e mais sustentável fonte de energia renovável pronta para uso. Alguns cientistas, como Hall e Rao (1999), estimam que ela possa produzir aproximadamente 4.500 EJ (exajoule) de energia.

Dentre as biomassas, o bagaço de cana agrupa as maiores vantagens econômicas para ser industrializado e competir com o óleo combustível até mesmo com a energia hidrelétrica, porque possui uma lavoura organizada, cujos custos são debitados no produto nobre: açúcar e/ou álcool; o sistema de transporte campo-indústria é organizado; a produção ocorre em larga escala e é concentrada em pontos específicos próximos às usinas sucroalcooleiras.

Nas próximas décadas, a biomassa deverá ser base da energia renovável e insumos para a indústria química. Especialistas acreditam que ela movimentará o maior volume de recursos das transações agrícolas internacionais, a partir de 2050. A biomassa apresenta em sua composição estrutural, três componentes principais (celulose, hemicelulose e lignina), os quais estão representados na **Figura 10**.

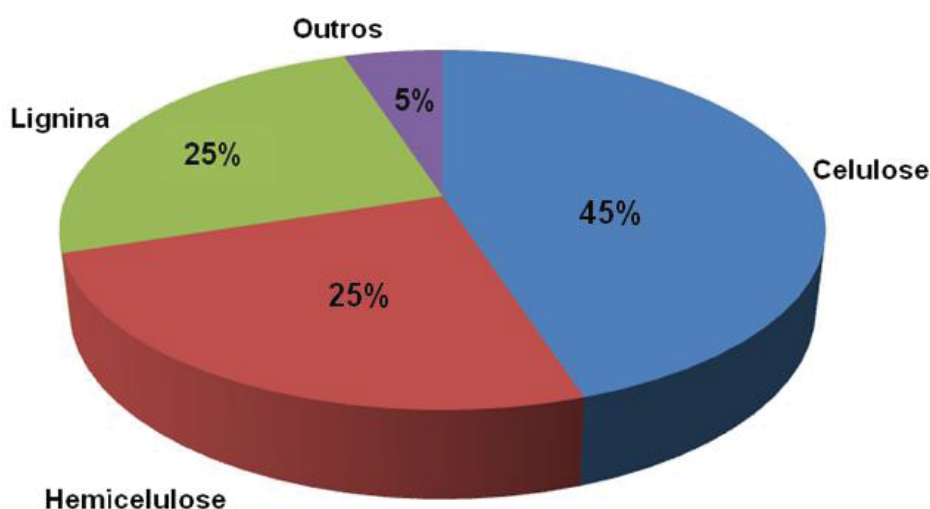


Figura 10: Composição estrutural da biomassa (SELVAM et al., 2006).

1.6. Ligninas

A denominação de lignina foi dada por Anselme Payen em 1838 a fim de designar o resíduo solúvel obtido no tratamento da madeira com ácido nítrico concentrando. Em 1917, Peter Klason propôs que a lignina poderia ser classificada como uma substância macromolecular constituída de unidades do álcool coniferílico, mantidas juntas através de ligações do tipo éter. Apenas em 1940, foram realizados estudos em reações clássicas da química orgânica que foram responsáveis pela definição atual de que a lignina é constituída de unidades fenilpropanóides, unidas por ligações éter e carbono, **Figura 11**. Lange, 1954, sugere que a lignina é composta principalmente por unidades aromáticas, a p-hidroxifenila, guaiacila e siringila, **Figura 12** (CAMARGO, 2003).

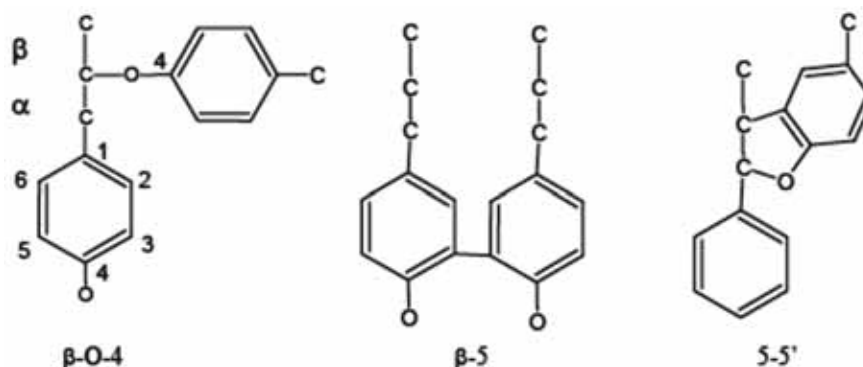


Figura 11: Principais tipos de ligações entre unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina (CAMARGO, 2003).

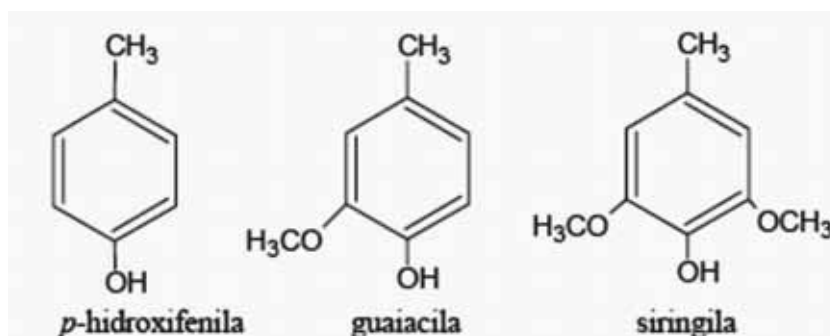


Figura 12: Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina (CAMARGO, 2003).

As ligninas são substâncias de estruturas complexas, macromoléculas tridimensionais de origem fenilpropanóidica (C₉ ou C₆C₃), constituídas de unidades básicas de p-hidroxifenilpropano, guaiacilpropano e siringilpropano (**Figura 13**), atuam como uma substância cimentante (de adesão) dos polissacarídeos da parede celular, tanto química como

fisicamente, dando maior resistência mecânica aos vegetais bem como proteção contra agentes patogênicos externos (LACERDA, 2001).

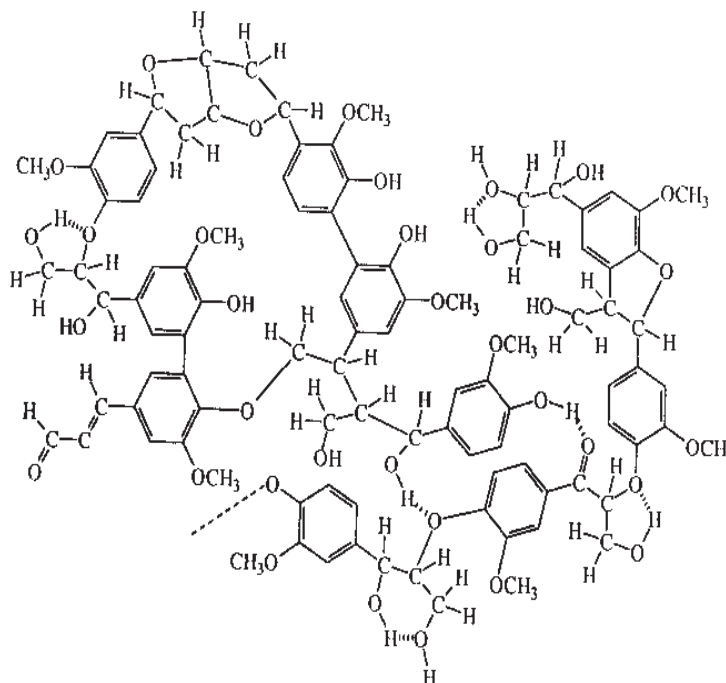


Figura 13: Seção do polímero lignina (LACERDA, 2001).

O principal tipo de ligação existente na lignina é do aril-aril do tipo éter. Contudo, existem outros diferentes tipos de ligação presentes na estrutura da lignina. Lignina parece ser particularmente associada com polissacarídeos e hemicelulose; sendo esta, um amplo grupo de polissacarídeos estabelecidos na parede celular das plantas (XIAO, SUN; SUN, 2001). Enquadram-se entre as substâncias naturais mais abundantes da face da terra, ocupando cerca de 30% dos carbonos da biosfera (ROHELLA *et al.*, 1996).

Dependendo da relação entre as quantidades de p-hidroxifenilpropano, guaiacilpropano e siringilpropano, a lignina pode ser do tipo G (lignina guaiacólica), G-S (lignina guaiacil-siringólica), H-G-S (lignina 4-hidroxifenil-guaiacil-siringólica) ou H-G (lignina 4-hidroxifenil-guaiacólica). Estas quantidades relativas podem ser determinadas a partir de estudos de degradação da lignina (PILÓ-VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS, 1993).

Entre os diversos métodos laboratoriais de mensuração, está o método espectrofotométrico, que se baseia no fato de a lignina ser solúvel em solução de brometo de

acetila a 25% em ácido acético glacial, sendo, em seguida, lida a absorvência da mesma no comprimento de onda a 280 nm (MORRISON, 1972). Entretanto, existe um entrave, a ausência de um padrão de referência, pois todo método espectrofotométrico pressupõe a existência de um padrão (FENGEL; WEGENER, 1989).

FUKUSHIMA e DEHORITY (2000) propuseram um padrão, a lignina extraída com brometo de acetila, quantificando o teor de lignina presente em quatro amostras de forrageiras. Para a análise, utilizaram o método da “lignina solúvel em brometo de acetila - LSBA”, e compararam os dados obtidos com outros dois métodos de determinação da lignina (lignina em detergente ácido - LDA e lignina permanganato de potássio - LPer). A partir da revisão da literatura, encontrou-se um método de extração de lignina com dioxano, também pesquisado por FUKUSHIMA e HATFIELD (2003), o qual demonstrou ser mais eficiente que o método de brometo de acetila (FUKUSHIMA; DEHORITY, 2000). As espectroscopias por RMN ^1H revelaram que as ligninas extraídas com brometo de acetila continham apreciáveis teores de carboidratos contaminantes, enquanto as extraídas com dioxano apresentam menor contaminação.

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*. Há, ainda, trabalhos utilizando acetona ou mistura dioxano/solução aquosa de HCl, para extração da lignina sem que ocorra mudanças na estrutura da molécula (FUKUSHIMA; HATFIELD, 2003; KHAN; ASHRAF; MALHOTRA, 2004; ABREU *et al.*, 2006).

Na atualidade, há grande interesse em se substituir qualquer produto derivado de petróleo, seja pelo seu maior custo ou impacto ambiental. Um produto derivado do petróleo, o fenol, é utilizado em resina fenol-formaldeído, para fabricação de compensados e aglomerados de madeira, entretanto, o fenol encarece a resina, limitando o alcance de mercado. No intuito de baixar o valor acarretado à resina, estudos buscando substituir parte do fenol por ligninas extraídas de madeira ou bagaço de cana. Estudos têm mostrado que a nova resina, Lignina-fenol-formaldeído, apresenta propriedades como força de adesão e resistência à água melhores que a resina fenol-formaldeído (MATHIAS, 2004; KHAN, 2004).

Há inúmeras aplicações para a lignina, como por exemplo, a obtenção de óleos com características similares as do petróleo, a produção de fenol, de ácido acético e vanilina como produtos principais, que estimulam o interesse das indústrias químicas. As ligninas podem

ainda ser utilizadas com vantagem na produção de resinas fenol-formaldeído e adequadas para gaseificação com oxigênio, fornecendo gás de síntese, que é essencial na produção de metanol (SCHUCHARDT; RIBEIRO; GONÇALVES, 2001). Alguns dos principais componentes extraídos das ligninas são apresentados na **Figura 14**.

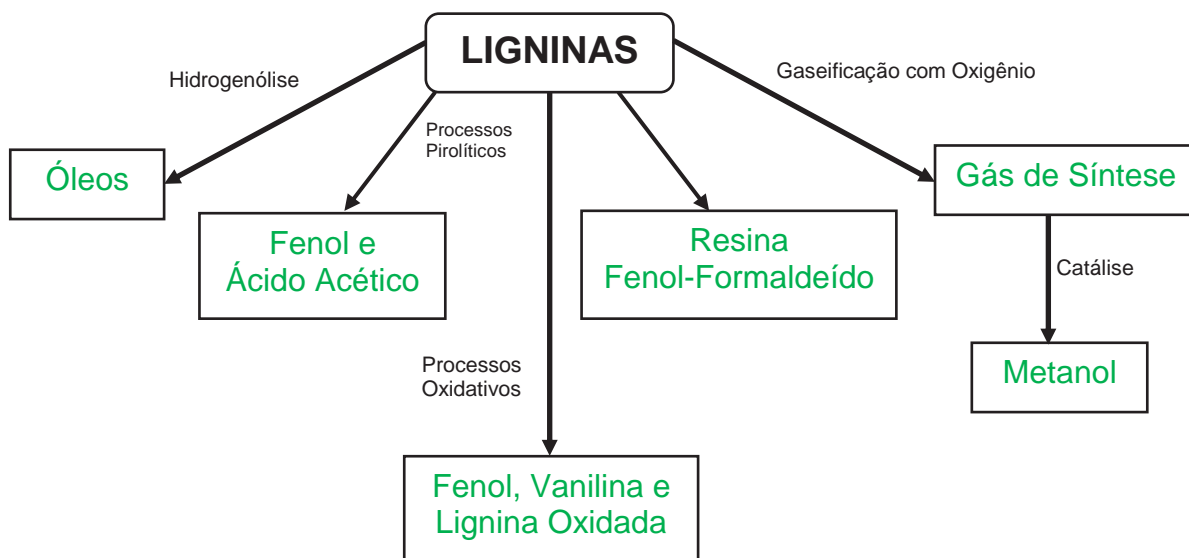


Figura 14: Componentes extraídos das ligninas (Adaptado de SCHUCHARDT; RIBEIRO; GONÇALVES, 2001).

1.7. Celulose e Hemicelulose

A celulose foi descoberta por Anselm Payen, em 1838 e definida como estrutura constituinte de células de plantas. A celulose se apresenta na forma de fibras puras de algodão, combinada com outros materiais, por exemplo, a lignina e/ou a hemicelulose, combinação presente em madeiras, folhas, bagaço de cana, etc (KLEMM, 2005).

A celulose possui fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, com um valor mínimo de $n=200$ e possui uma grande cadeia polimérica, linear, com repetições de unidades de β -glicose, **Figura 15** (SJÖSTRÖM, 1993). Na cadeia da celulose, as unidades de glicoses são formadas por membros com seis ligações, chamadas de piranoses, que estão ligadas por átomos de oxigênio entre o C-1 da piranose e o C-4 do próximo anel (CELLULOSE, 2007). A celulose tem uma estrutura linear, fibrosa, na qual se estabelecem múltiplas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das distintas cadeias juxtapostas de glicose, que as tornam impenetráveis a

água e, portanto, insolúveis, fornecendo adesão aos vegetais, pois as fibras ficam compactas; fato responsável pela constituição da parede celular dos vegetais.

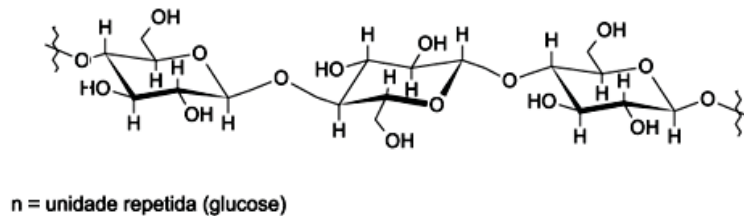


Figura 15: Estrutura da celulose (SJÖSTRÖM, 1993).

As hemiceluloses são uma mistura de polímeros ramificados e amorfos baseados em hexoses, pentoses e ácidos urônicos, apresentam baixos graus de polimerização (50 - 300) e são facilmente hidrolizáveis (RESENDE, 2003). As hemiceluloses encontram-se intercaladas às microfibrilas de celulose responsáveis pela elasticidade destas fibras e impedem que elas se toquem. A estrutura está representada na **Figura 16**.

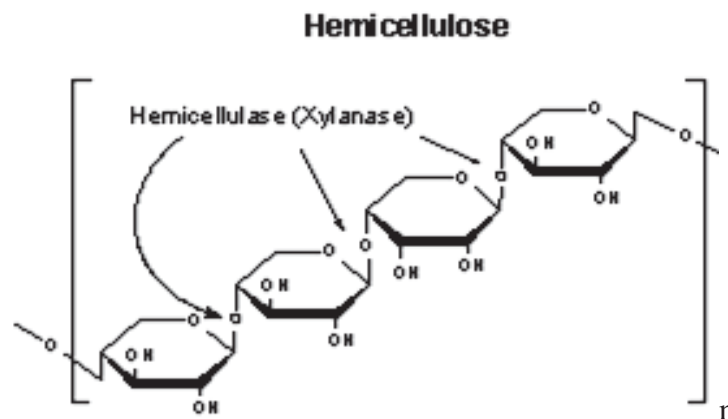


Figura 16: Estrutura da hemicelulose (BOUDET et al., 2003).

Para realização da separação da celulose e da lignina, método conhecido como delignificação, pode-se utilizar bissulfito de cálcio ou sulfato de sódio. Tal processo pode resultar em produtos de pesos moleculares menores como vanilina, dimetilsulfóxido, fenóis e

seus derivados, benzeno e seus derivados, catecóis e metilmercaptanas, dentre outros. A vanilina, por exemplo, pode ser utilizada na produção de resinas termorrígidas.

A disposição de celulose, lignina e hemicelulose na parede celular secundária lignificada, evidenciando o entrelaçamento existente entre estas fibras em células vegetais estão apresentadas na **Figura 17**.

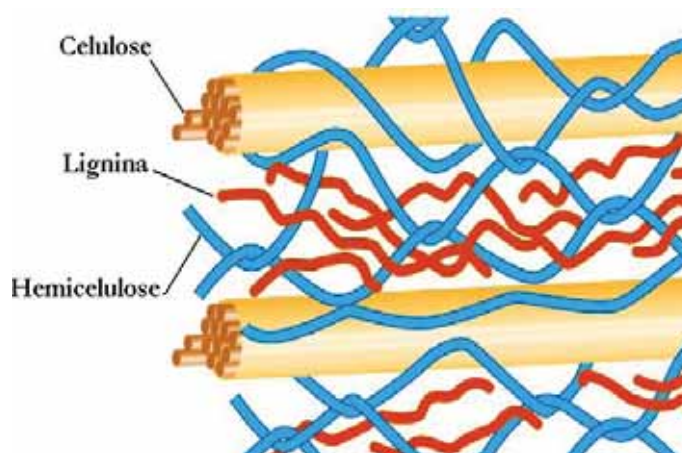


Figura 17: Representação esquemática da parede celular secundária lignificada. Adaptado de BOUDET ET al., 2003.

1.8. Caldeiras:

Caldeira ou Gerador de vapor é um equipamento que se destina a gerar vapor através de uma troca térmica entre o combustível e a água, sendo que isto é feito por este equipamento construído com chapas e tubos cuja finalidade é fazer com que água se aquece e passe do estado líquido para o gasoso, aproveitando o calor liberado pelo combustível que faz com as partes metálicas da mesma, se aqueçam e transfiram calor à água produzindo o vapor.

A geração de vapor tornou-se importante com a revolução industrial, mas o vapor no início serviu para mover máquinas e turbinas gerando energia para as locomotivas, com advento da necessidade industrial se fez necessário à necessidade de cozimentos e higienização e fabricação de alimentos, se fez necessário à evolução das caldeiras.

Desta forma iniciou-se a utilização do vapor em curtumes, laticínios, fábricas de alimentos, frigoríficos, indústrias de vulcanização, usinas de açúcar e álcool, tecelagem, fabricas de papel e celulose entre outras.

As caldeiras ou geradores de vapor são equipamentos destinados a transformar água em vapor, a energia necessária à operação é dada pela queima de um combustível, no caso das usinas de açúcar e álcool, este combustível é o bagaço.

As caldeiras podem ser classificadas em: Flamotubulares e Aquotubulares.

Nas caldeiras flamotubulares, os gases quentes passam por dentro de tubos, ao redor dos quais está a água a ser aquecida e evaporada. Os tubos são montados à maneira dos feixes de permutadores de calor, com um ou mais passos dos gases quentes através do mesmo. As caldeiras flamotubulares são empregadas apenas para pequenas capacidades e quando se quer apenas vapor saturado de baixa pressão. Nas caldeiras aquotubulares, que é o mais empregado, como o próprio nome indica, tem circulação de água por dentro dos tubos e os gases quentes envolvendo-os. São usados para instalações de maior porte e na obtenção de vapor superaquecido.

As caldeiras geralmente são compostas pelos principais equipamentos: Câmara de combustão, tubos, coletores, tubulão, superaquecedor, pré-aquecedor, dentre outros.

A câmara de combustão é a região onde se dá a queima do combustível, com produção dos gases de combustão que fornecem calor à água pelos tubos que são utilizados para a circulação de vapor e água dentro da caldeira, a fim de permitir a troca de calor entre os gases quentes de combustão e a água ou vapor.

Os coletores são peças cilíndricas, às quais chegam e saem conjuntos de tubos, cuja finalidade, como o próprio nome indica, é coletar água ou vapor. O tubulão é um tambor horizontal, situado no ponto mais alto do corpo principal da caldeira, ao qual encontram-se conectados, através de tubos, os coletores, que se encontram em níveis diferentes dentro da caldeira. A água circula várias vezes através do conjunto tubulão-coletores descendo pelos tubos externos e retornando pelos internos. Essa circulação natural é provocada pela diferença de pressão exercida pelas colunas líquidas e pelas correntes de convecção formadas. A coluna externa contendo somente água é mais pesada do que a coluna interna contendo água e vapor, promovendo então a circulação. A parte vaporizada vai se armazenando no tubulão, enquanto o líquido volta a circular. Além de acumular o vapor, o tubulão recebe também a água de alimentação, que vem do economizador. O espaço acima do nível de água no tubulão é chamado de espaço de vapor. Para evitar o arraste de gotículas de líquido junto ao vapor no espaço de vapor existem chicanas com a finalidade de separar o líquido arrastado.

O vapor saturado separado no tubulão passa a outro conjunto de serpentinas, o superaquecedor, onde é obtido o seu superaquecimento. As serpentinas do superaquecedor têm suas extremidades ligadas a dois coletores de vapor. O superaquecedor pode situar-se na zona de radiação ou convecção, conforme o grau de superaquecimento para o qual as caldeiras são projetadas.

O pré-aquecedor de ar é utilizado para aproveitar parte do calor dos gases residuais de combustão aquecendo o ar de alimentação das chamas. No economizador, a água de alimentação passa por uma serpentina ou feixe tubular, a fim de aproveitar também o calor dos gases residuais da combustão, para depois ir ao tubulão pré-aquecido, o que representa uma economia de energia.

As paredes da caldeira são revestidas internamente de tijolos refratários, resistentes a altas temperaturas, que protegem as partes metálicas estruturais da caldeira contra deterioração por alta temperatura e produzem homogeneização da temperatura por reflexão do calor das chamas. Os maçaricos das caldeiras são semelhantes aos dos fornos.

Os sopradores de fuligem são tubos providos de orifícios, inseridos transversalmente aos tubos das serpentinas, em diversos locais da caldeira. São ligados, externamente à caldeira, ao sistema de vapor. Durante a operação da caldeira, há deposição de fuligem nos tubos, o que dificulta a transferência de calor. De tempos em tempos, então, é injetado vapor através deste sistema com a finalidade de remover a fuligem. Para melhorar a atuação dos mesmos, os sopradores geralmente têm movimento de rotação, atuando assim em maior área.

Os ventiladores têm a finalidade de movimentar o ar de combustão até os queimadores na câmara de combustão e os gases da câmara de combustão até a chaminé. Existem dois tipos funcionais de ventiladores: de tiragem forçada, que apanha o ar atmosférico e o envia através dos dutos da caldeira para os queimadores e o de tiragem induzida, instalado na saída da caldeira, que succiona os gases de combustão de dentro da câmara e os conduz à chaminé.

A chaminé é a parte que conduz os gases de combustão à atmosfera (em altura suficientemente grande para que não venham a ser danosos ao meio ambiente). As válvulas de segurança são válvulas especiais, instaladas no tubulão, cuja finalidade é dar saída ao vapor no caso deste atingir uma pressão superior a um máximo admitido pelas condições de segurança operacional.

A caldeira é considerada como o “coração” das usinas sucroalcooleiras, pois produz energia que movimenta a usina e gera lucro com o excedente de produção de eletricidade, e

possui como matéria-prima o bagaço que é abundante e mantido armazenado na usina como excedente. A partir destas considerações, o trabalho busca uma abordagem analítica de forma qualitativa e quantitativa do potencial energético total do bagaço *in natura* e previamente preparado considerando as diferentes variedades de cana-de-açúcar que dão entrada nas usinas, no sentido de investigar as potencialidades comerciais de cada componente em termos energéticos e de geração de novos mercados.

2. OBJETIVOS

O projeto enfatizou: a determinação dos parâmetros de qualidade da cana-de-açúcar, para a geração de sacarose (PBU, Brix, Leit. Sac., Fibra, Pol Cana, Pol Caldo, Pureza e ART); a investigação do processo de extração parcial dos produtos que compõem o bagaço; a análise dos componentes extraídos, em cada passo do processo, empregando as técnicas TG-DTG e TG/DTA simultâneos; a extração, purificação e análise térmica da lignina.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de bagaço de cana-de-açúcar utilizadas foram obtidas em usinas da região e analisadas inicialmente, dentro dos próprios laboratórios, seguindo os métodos analíticos das empresas, que são realizados a fim de obter o valor do “Pagamento de cana pelo teor de sacarose” (PCTS). Caracterizou-se e avaliou-se o comportamento térmico do bagaço de diferentes variedades de cana-de-açúcar: **SP84-2025**, **RB86-7515**, **RB85-5536**, **SP81-3250**, **SP83-2847** e **SP84-1431**. **Aplicaram-se** os procedimentos de extração e avaliação removendo-se, seletivamente, os materiais presentes no bagaço. Primeiramente, foram removidos os sólidos solúveis (RSS), em seguida os lipídios (RLip) e por fim a lignina (RLig). O método de extração foi realizado de duas formas distintas a fim de verificar se ocorrem diferenças nos resultados das extrações: 1- primeiramente as extrações foram realizadas com intervalos de tempo de armazenamento, sob refrigeração, entre uma etapa de extração e outra; 2- em outro procedimento as extrações foram realizadas sequencialmente sem armazenamento. Posterior as extrações das diferentes frações as amostras eram submetidas a caracterização térmica, inclusive as amostras de ligninas extraídas.

3.1. Amostragem:

As variedades utilizadas foram amostras extraídas diretamente da produção de açúcar e álcool: bagaço desfibrado. As amostras foram coletadas por um canhão de uma sonda oblíqua, representada na **Figura 18**, em seguida, inseridas em desfibrador (**Figura 19**), conforme Norma **N-025** (CONSECANA, 2011), para a obtenção de amostras desfibradas (desintegradas e homogeneizadas) o que permite uma melhor extração do caldo. Coletaram-se amostras das variedades listadas na **Tabela 3**. Uma parte das massas foi analisada no “Laboratório de PCTS” da Usina, e o restante no Laboratório de Fotoquímica da UNESP-Rio Preto/IBILCE e no Laboratório de Análise Térmica do DQA-IQ-UNESP, Câmpus de Araraquara.

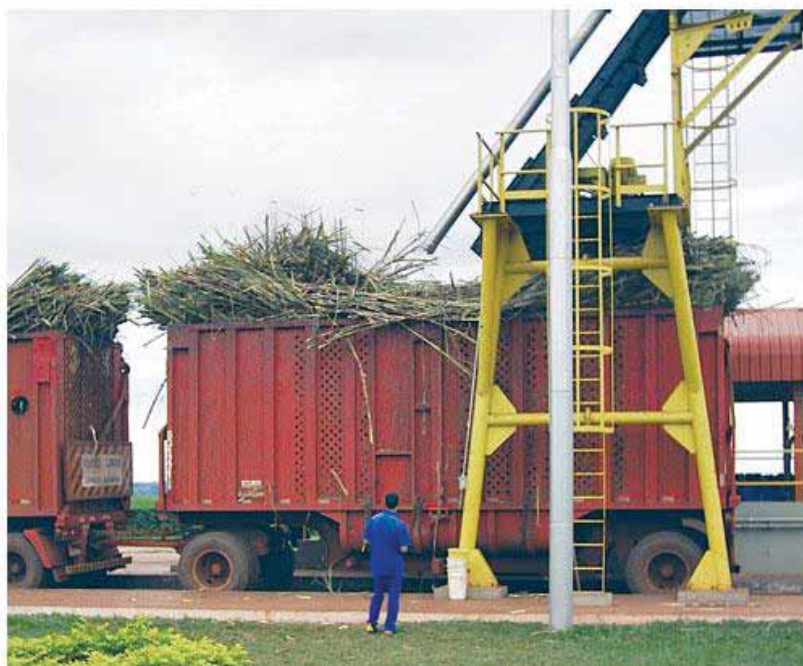


Figura 18: Sonda Obliqua (CONSECANA, 2011).



Figura 19: Conjunto desintegrador – homogeneizador (CONSECANA, 2011).

Tabela 3: Variedades das amostras de bagaço coletadas.

Amostras	Variedades
1	SP84-2025
2	RB86-7515
3	RB85-5536
4	SP81-3250
5	SP83-2847
6	SP84-1431

3.2. Análise segundo os critérios utilizados na usina:

Pesou-se 500 g das amostras previamente desfibradas que foram colocadas em uma prensa hidráulica, e submetidas à pressão de 250 kg/cm² durante 1 minuto (CONSECANA, 2011), **Figura 20**, para se extrair o caldo presente. No caldo extraído pesou-se em balança semi-analítica o bagaço resultante, denominado de “Bolo Úmido”. Uma pequena alíquota do caldo extraído foi enviada ao refratômetro, **Figura 21**, para a realização das leituras de Brix (CONSECANA, 2011), ao restante do caldo foi adicionado “octapol”, para a clarificação do caldo, necessário para a realização das medidas sacarimétricas, realizadas em um sacarímetro, **Figura 22**, o que permitiu a medição de açúcares nas soluções (CONSECANA, 2011).



Figura 20: Fotografia da prensa hidráulica, utilizada para a prensagem das amostras de bagaço.

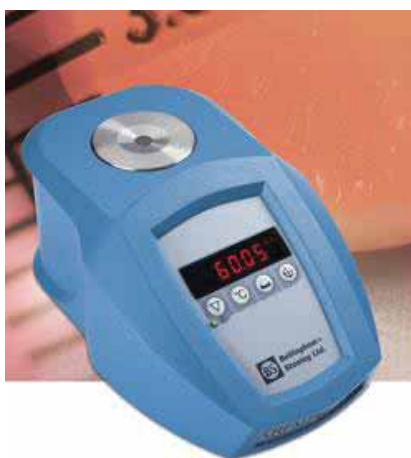


Figura 21: Refratômetro utilizado nas medições de Brix.



Figura 22: Sacarímetro utilizado nas análises de açúcares presentes nas soluções.

3.3. Extração de Sólidos Solúveis:

As amostras foram colocadas em Soxhlet, utilizando 20 g de bagaço e 350 mL de água, para a remoção dos açúcares e dos demais sólidos solúveis presentes no bagaço. No intervalo de 2 horas, foram realizados os testes para a verificação da presença/ausência de carboidratos, a fim de se obter um bagaço isento de açúcares; as amostras permaneceram 10 horas sob extração.

3.4. Verificação do teor de carboidrato (açúcar total):

A metodologia oficial para determinação do teor de açúcar total emprega o método de Eynon e Lane (1934); indicado pelo Ministério da Agricultura e Abastecimento. Neste método, o cobre do reativo de Fehling (solução alcalina de sulfato de cobre em tampão de tartarato duplo de sódio e potássio) é reduzido a óxido cuproso.

3.5. Extração Lipídica:

O bagaço residual seco, proveniente da extração de sólidos solúveis foi colocado em Soxhlet, com uma massa inicial de 5g juntamente com 200 mL de clorofórmio e 100 mL de metanol para a remoção dos lipídios por 4 horas a 60 °C e após a extração, as amostras foram colocadas em estufa por 4 horas a 105 °C.

3.6. Extração da lignina:

O resíduo sólido obtido na extração lipídica foi colocado em balão de fundo redondo (250 mL) com 20 mL de HCl (2 mol L^{-1}) e 180 mL de dioxano. A mistura foi mantida em refluxo por 40 minutos e filtrada em papel de filtro quantitativo. O sólido obtido foi lavado e seco em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas e separado para realizar as análises de celulose e hemicelulose. Ao filtrado, adicionou-se em torno de 5 g de bicarbonato de sódio e filtrou-se em papel de filtro Whatman 41.

A solução foi submetida à rota-evaporador até que o volume fosse reduzido a 10 mL. Ao extrato, adicionou-se 400 mL de água destilada e 5 g de sulfato de sódio anidro. O sulfato apresenta-se como interferente na Análise Gravimétrica, portanto foi retirado da solução com 20 ml de BaCl_2 e aquecimento a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ até a total precipitação da lignina, seguida de centrifugação e colocada em estufa por 5 minutos a $105 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.7. Análise Termogravimétrica (TG) / Análise Térmica Diferencial (DTA)

Para a obtenção das curvas TG/DTA simultânea foram empregadas massas provenientes de diferentes amostras de bagaço de cana, obtidas *in-natura* após cada extração, ou seja, após a retirada dos sólidos solúveis, dos lipídios e da lignina. A massa empregada foi de 20 mg, para todos os casos. Foram utilizadas atmosferas de ar sintético, de vazão igual a 100 mL min^{-1} e intervalo de temperaturas de 20 a $640 \text{ }^\circ\text{C}$, com razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. A partir dos resultados foi possível avaliar a presença de umidade residual presente; as etapas de perda de massa das amostras; etapas de evolução/absorção de calor para as amostras secas e úmidas e sua relação com a variedade da cana; a intensidade dos sinais de evolução e absorção do calor.

As curvas termogravimétricas (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas utilizando-se o equipamento SDT 2960, Simultaneous TGA – DTA, TA Instruments.

Na obtenção das curvas TG/DTA simultânea foram empregadas massas, dos bagaços secos a $105 \text{ }^\circ\text{C}$, das ligninas e celulosas extraídas dos bagaços, em torno de 2 mg. As curvas foram obtidas com cadinho para a amostra e cadinho de referência, ambos de α -alumina.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES:

4.1. Dados de caracterização das variedades obtidos no laboratório da usina:

As amostras foram analisadas segundo os métodos utilizados no laboratório da própria usina tendo sido obtidos os resultados apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4: Resultados das análises da qualidade das diferentes variedades de cana-de-açúcar.

Variedades	Parâmetros			da	Qualidade*			
	PBU(g)	Brix(%)	Leit. Sac(%)		Fibra(%)	Pol cana(%)	Pol Caldo(%)	Pureza(%)
SP84-2025	142,9	18,34	71,07	12,31	14,58	17,32	94,44	142,04
RB86-7515	143,5	19,43	71,15	12,36	14,52	17,26	88,83	142,89
RB85-5536	157,2	20,16	75,45	13,45	15,45	18,72	92,86	150,65
SP81-3250	138,0	21,47	80,33	11,92	16,37	19,31	89,94	160,26
SP83-2847	139,4	18,04	65,76	12,03	13,56	16,05	88,97	133,92
SP84-1431	146,7	20,04	72,23	12,61	14,64	17,48	87,23	144,45

*Análises realizadas no laboratório de "Pagamento de cana pelo teor de sacarose- PCTS".

A partir da avaliação dos resultados das análises das diferentes variedades de cana-de-açúcar (**Tabela 4**) foi possível sugerir, num primeiro momento, que:

1- a variedade **SP81-3250** se apresenta com uma maior leitura sacarimétrica e conseqüentemente, um elevado teor de Açúcares Totais Redutores (ART), o que está atrelado ao fato desta variedade de cana ser classificada como muito produtiva e, portanto muito rica em açúcares;

2- a variedade **SP83-2847**, por se tratar de uma variedade muito pobre em sacarose e com alto índice de florescência, apresentou a menor quantidade de Açúcares Redutores Totais, ART, que indicam a quantidade total de açúcares presentes na cana. A florescência é a época reprodutora da planta, que faz com que esta necessite de uma demanda maior de energia, o que diminui satisfatoriamente o índice de açúcares.

3- a variedade **SP84-2025** mostra-se como a variedade que apresenta o maior valor relativo de pureza, o que está atrelado ao fato de esta variedade ter sido colhida em início de safra, o que impediu uma maior degradação da planta, que é muito rica em açúcares, porém frágil aos ataques sofridos por microorganismos na lavoura.

Por outro lado, no que tange a quantidade de fibras, as variedades **RB86-7515** e **RB85-5536**, deveriam possuir maior índice de fibras. No entanto, a variedade **RB86-7515** não apresentou tal característica. Esta variedade provavelmente sofreu quebra dos ponteiros devido ao mal tempo, no período próximo a colheita. A ocorrência da quebra das pontas é esperada a considerar que esta variedade apresenta-se frágil a ação das intempéries climáticas, logo com a presença de ventos fortes e chuvas ocorre à desintegração de fibras na variedade citada.

4.2. Extração dos subprodutos do bagaço de cana:

4.2.1 As extrações foram efetuadas com resfriamento das amostras, por um tempo total de 24 h, entre um processo e outro na seqüência de extrações (sólidos totais; lipídeos; lignina).

4.2.2 As extrações foram realizadas de forma seqüencial sem intervalos de armazenamento a baixa temperatura.

Os diferentes procedimentos foram efetuados a fim de se verificar a ocorrência de diferenças, consideráveis, nos produtos resultantes das diferentes etapas de extrações.

a) Sólidos Solúveis, Lipídios e Lignina:

Para levar a cabo o processo de extração dos componentes do bagaço da cana-de-açúcar, das diferentes variedades investigadas, foi empregado como massa de partida 20 g, para cada uma das variedades previamente desfibrada (desintegrada e homogeneizada). Inicialmente, as amostras apresentavam-se úmidas, característica natural das mesmas devido ao processo de preparação; desta forma as amostras foram utilizadas *in-natura* para a etapa de extração dos sólidos solúveis. Para as etapas seguintes as mesmas foram secas em estufa a 105 °C por 4 horas a fim de minimizar o erro relativo à presença de umidade (método ASTM-E 1756). As diferentes variedades tiveram sua massa consideravelmente reduzida, de modo que para os experimentos de extração de lipídios e de lignina, foram utilizadas massas de partida variando de 4 a 7 g (**Tabela 5**, item **4.2.1** e **Tabela 6**, item **4.2.2**). Os resultados referentes ao valor das massas das amostras após cada etapa de extrações estão apresentados nas **Tabelas 5 e 6**.

Tabela 5: Resultados do processo de extração dos sólidos solúveis, lipídios e lignina para amostras com intervalo de conservação / resfriada.

Variedade	Ms* após extração de Sol. Solúveis	Ms* após a extração Lipídica(g)	Massa extraída de Lipídio	% de Lipídios	Ms** após a extração da Lignina	Ms* da Lignina	% de Lignina extraída
1-SP84-2025	6,5152	6,2454	0,2698	4,1	4,2382g	0,6612	10,59
2-RB86-7515	5,9064	5,5177	0,3887	6,5	3,8857g	0,5836	10,58
3-RB85-5536	4,0101	3,7961	0,214	5,3	2,4332g	0,5762	15,18
4-SP81-3250	6,1434	5,9727	0,1707	2,7	4,2637g	0,5905	9,89
5-SP83-2847	6,0217	5,6591	0,3626	6,0	4,2229g	0,7078	12,50
6-SP 84-1431	5,0644	4,6952	0,3692	7,2	4,0781g	0,5257	11,20

* Massa seca expressa em: g; procedimento de secagem: Norma ASTM-E1756; ** Celulose + hemicelulose

Tabela 6: Resultados do processo de extração dos sólidos solúveis, lipídios e lignina para amostras sem intervalo de conservação.

Variedade	Ms* após extração de Sol. Solúveis	Ms* após a extração Lipídica(g)	Massa extraída de Lipídio	% de Lipídios	Ms** após a extração da Lignina	Ms* da Lignina	% de Lignina extraída
1-SP84-2025	6,4117	6,3027	0,1090	1,70	2,2320	0,7064	11,21
2-RB86-7515	5,2658	5,1188	0,1470	2,79	2,7892	0,5106	9,98

* Massa seca expressa em: g; procedimento de secagem: Norma ASTM-E1756; ** Celulose + hemicelulose

A massa seca após a extração de sólidos solúveis, a massa seca após a extração de lipídios, a massa seca após a extração de lignina e a massa seca de lignina foram obtidas pelo procedimento de secagem seguindo as normas da ASTM, apenas a massa extraída de lipídios foi calculada através da diferença entre a massa seca após extração de sólidos solúveis e a massa seca após a extração de lipídios.

A partir dos dados fornecidos pelas **Tabelas 5 e 6**, pode-se observar que a somatória das massas de lipídios, ligninas e da massa após a remoção da lignina, não reproduz a massa inicial, fato ocorrido devido às perdas no processo, ocorrentes entre uma extração e outra. No entanto, os valores em % são relativos às massas medidas ao início de cada etapa, assim, mesmo que ocorram perdas na transferência da massa de uma etapa do processo para outro, o valor relativo é confiável.

Para a **Tabela 5**, verifica-se uma maior extração de lignina para a amostra 3, variedade **RB85-5536**, o que está atrelado as características desta variedade: muito espessa, rústica, com baixos teores de açúcares e muitas estruturas de sustentação, o que pode ser validado pelo

alto valor de fibras (13,45%) apresentado pela variedade e descrito na **Tabela 4**; na **Tabela 5** também pode ser observado que a amostra 4, variedade **SP81-3250**, apresenta-se com menor percentagem de extração de lignina, considerando que esta variedade possui como principal característica a alta produtividade, grande quantidade de açúcares e com poucas estruturas de sustentação, fato também confirmado a partir **Tabela 4**, para qual a variedade **SP81-3250** apresenta-se com o menor teor de fibras (11,92%).

A partir da comparação dos dados fornecidos nas **Tabelas 5 e 6** verifica-se que a utilização do método de extração seqüencial não apresentou alteração significativa para a etapa de extração de lignina, pois as porcentagens extraídas pelos diferentes métodos foram muito próximas. No entanto, para a extração lipídica, pelo método de extração original (4.2.1), se extraiu 2,5 vezes mais lipídios que no método de extração seqüencial das amostras. A significativa variação da temperatura sugere uma possível desestruturação do bagaço, resultando em uma melhor extração lipídica.

Estes dados experimentais serão comparados, mais adiante, com os resultados obtidos a partir das curvas TG / DTG, DTA.

4.3. Análise Termogravimétrica (TG/DTG) / Análise Térmica Diferencial (DTA).

O ensaio empregando-se análise térmica foi realizado com: 1- os bagaços *in natura*; 2- bagaços provenientes dos processos de extração (Sólidos Solúveis- RSS; Lipídios- RLip; Lignina- RLig); e 3- das ligninas extraídas das diferentes variedades.

4.3.1 Análise das curvas TG:

4.3.1.1: Curvas TG das amostras de bagaço *in natura* e dos subprodutos extraídos em todas as extrações.

As curvas TG foram obtidas para os bagaços de cana-de-açúcar provenientes de todas as variedades investigadas. As amostras encaminhadas para os ensaios térmicos eram constituídas do bagaço com posterior redução do tamanho das partículas: **1-** da amostra *in natura*; **2-** após a extração da fração constituída de sólidos solúveis (RSS); **3-** após a extração da fração de lipídios (RLip) e **4-** após a extração da fração lignina (RLig). Todas as curvas foram realizadas para as amostras preparadas segundo os métodos descritos no item **4.2.1** (Resfriadas) e **4.2.2** (Extração contínua).

Nas **Figuras 23 a 25** estão representadas as curvas TG para as amostras das variedades: **SP84-2025 (Figura 23)**; **RB86-7515 (Figura 24)**; e **SP83-2847 (Figura 25)**, obtidas pelo processo de extração com resfriamento prévio da amostra (**4.2.1**). Nas **Tabelas 6 a 11** estão apresentados os dados referentes às perdas de massas por etapas e respectivos intervalos de temperatura para todas as análises realizadas.

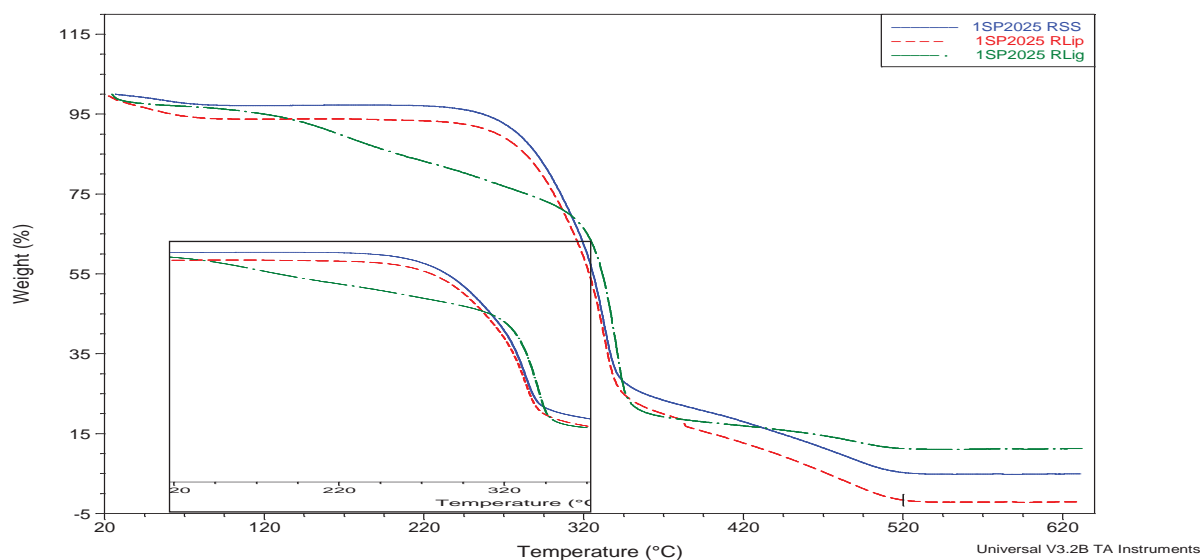


Figura 23: Curva TG da amostra **SP84-2025** posterior a extração dos sólidos solúveis (—), de lipídios (---) e da lignina (— . —). No detalhe a primeira etapa de decomposição térmica.

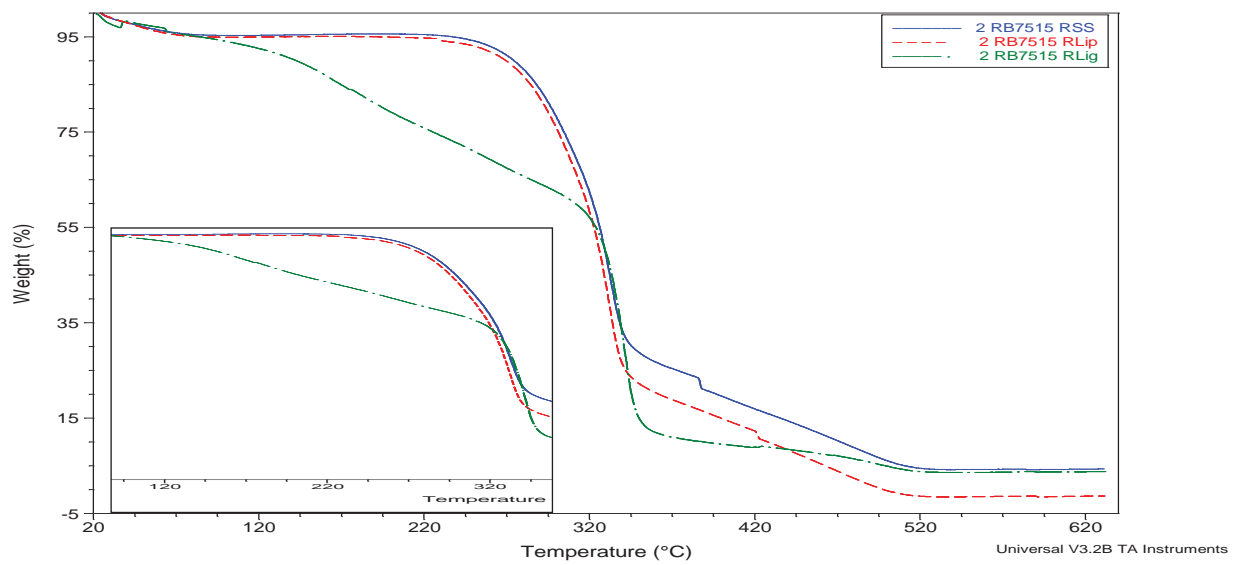


Figura 24: Curva TG obtida para a amostra **RB86-7515**, posterior a extração dos sólidos solúveis (—), de lipídios (---) e da lignina (-.-.). No detalhe a primeira etapa de decomposição térmica.

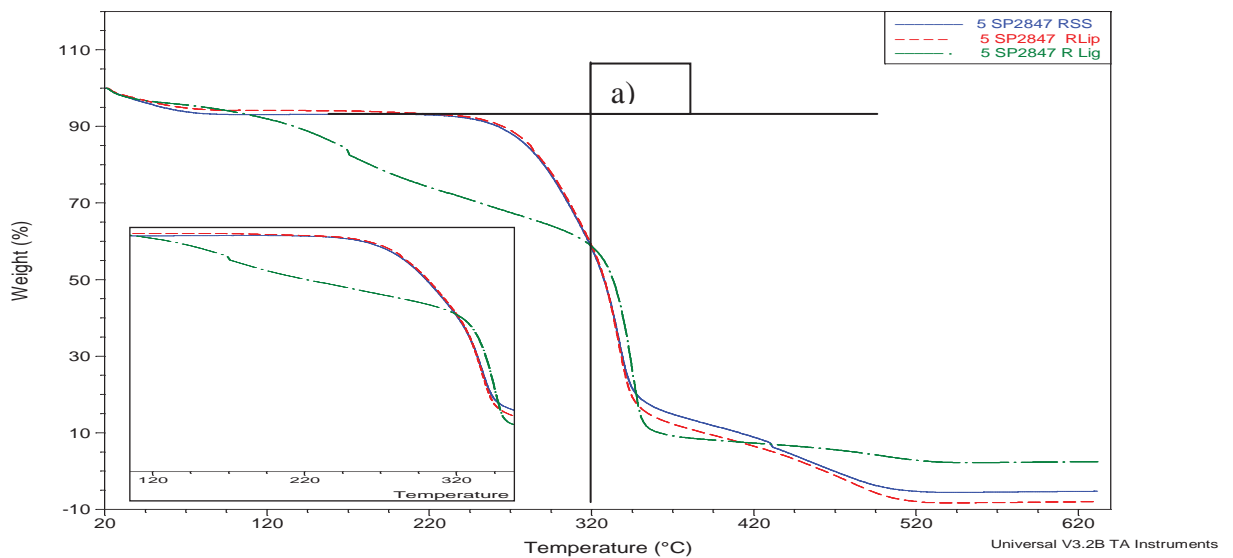


Figura 25: Curva TG obtida para a amostra **SP83-2847**, posterior a extração dos sólidos solúveis (—), de lipídios (---) e da lignina (-.-.). No detalhe a primeira etapa de decomposição térmica.

As curvas TG, **Figura 23 a 25**, apresentam quatro etapas de perda de massa no intervalo de temperatura de 20 até 600 °C, independente da variedade ensaiada. A primeira etapa de perda de massa ocorreu no intervalo de 20 a 145 °C, com uma perda de massa entre 3

e 8% em massa e foi atribuída à remoção da umidade presente na amostra, para as amostras *in natura* (vide **Figura 26**, curva verde) e para as amostras posterior a remoção dos sólidos solúveis; e de solvente para as demais extrações (lipídios e lignina). Deve ser observado que todas as amostras foram secas, anterior a obtenção das curvas TG-DTG e TG/DTA em atendimento a norma ASTM - E 1756, 1995b. A presença da umidade, possivelmente, tem sua origem na umidade do ar, pois a manipulação da amostra foi conduzida no ambiente do laboratório e na oportunidade a umidade relativa do ar encontrava-se da ordem de 80 %. A diferença no teor de umidade pode ser atribuída à diferença no tamanho das partículas da amostras.

Deve ser observado que posterior a remoção da lignina as amostras apresentaram-se mais quebradiças. Tal observação é concordante com o fato de que a lignina apresenta-se, na estrutura do colmo, como uma substância de adesão dos polissacarídeos na parede celular, tanto química como fisicamente, dando maior resistência mecânica aos vegetais bem como proteção contra agentes patogênicos externos (LACERDA, 2001, SALIBA *et al.*, 2001).

A segunda etapa de perda de massa ocorre no intervalo de temperaturas de 220 a 387 °C e, de acordo com BERNABÉ, 2008, pode ser atribuído à decomposição de compostos alifáticos, os quais apresentam menor estabilidade térmica (início da perda de massa), podendo a perda de massa ser atribuída à degradação da celulose e hemicelulose.

No entanto, os resultados experimentais obtidos neste trabalho, para as diferentes variedades, em condição de repetitividade, permitiram constatar que, com a remoção dos lipídios, não há variações consideráveis no perfil de perda de massa da curva TG.

Por outro lado, ao se remover a lignina, as curvas TG apresentam um perfil diferente, como se “fosse removida a segunda etapa da curva de perda de massa”; o que é previsível se for considerado o fato da remoção prévia da lignina.

Assim, a segunda etapa da curva TG (detalhe, a) **Figura 25**), pode ser atribuída à remoção da fração lignina, o que, também, está em acordo com o fato descrito anteriormente, a respeito da amostra se tornar quebradiça posterior a etapa de extração desta fração. Outro aspecto importante, a ser observado refere-se ao fato de que as moléculas que compõem a lignina são ricas em átomos de oxigênio (**Figura 13**).

A terceira etapa de perda de massa ocorre no intervalo de temperaturas de 320 a 370 °C e estaria associado à decomposição térmica da fração celulose, restante, posterior a

extração da lignina. É importante observar que, após a remoção da fração lignina, são verificadas três etapas de perda de massa, devido à ausência da fração lignina.

Assim, a etapa de decomposição referente à terceira etapa de perda de massa, presente na curva TG das amostras **SP** anterior (**Figura 23**) e posterior a remoção da lignina é mantida (**Figura 23 a 25**). Esta etapa, no entanto, apresenta-se de maneira geral, para as variedades **SP**, mais estáveis (**Figuras 23 e 25, curva verde**), apresentando temperaturas de decomposição superiores aquelas observadas para as variedades **RB** (**Figura 24, curva verde**). As curvas DTG, apresentadas na **Figuras 34 a 36**, permitem evidenciar claramente o deslocamento das temperaturas de decomposição da celulose frente à amostra anterior a extração da fração lignina (vide seta em destaque na **Figura 35**).

Para as amostras investigadas, posterior a extração da lignina, verificou-se a presença de uma etapa de perda de massa no intervalo de temperaturas de 125 a 255 °C, anterior a decomposição da celulose. Esta etapa de perda de massa, visível nas curvas TG e DTG, foram atribuídas à decomposição da fração hemicelulose a qual não foi removida durante a extração da lignina. Esta hemicelulose aparece na estrutura do colmo como estrutura de sustentação e com a remoção da lignina, cuja função é a de adesão, esta permaneceria associada à fração celulose. Todas as variedades apresentaram picos nesta faixa de temperatura, que puderam ser atribuídos à degradação da hemicelulose no intervalo de temperatura entre 200 – 260 °C em concordância com a literatura (XIAO; SUN; SUN, 2001).

A quarta etapa da curva TG, por sua vez, ocorre no intervalo de temperatura de 370 a 500 °C. Nesta etapa, ocorre a decomposição térmica das estruturas convertidas em material carbonizado (carbono fixo). O material carbonizado foi constatado interrompendo-se a varredura de temperatura em 380 °C, retirando-se o cadinho de alumina e observando a amostra.

Nas **Tabelas 7 a 11** estão apresentados os valores de percentagem de perda de massa referente a cada etapa da curva TG, para as diferentes variedades, *in natura*, e posterior ao processo de extração das fases, sólidos solúveis, lipídios e lignina, respectivamente; onde o Δm_1 representa a variação de massa de solventes, Δm_2 é referente às etapas de perda de massa de celulose e hemicelulose e o Δm_3 é a percentagem de perda de massa do material carbonáceo.

Tabela 7: Percentagens de perda de massa e resíduo obtidos a partir das curvas TG para as diferentes variedades *in natura*.

Variedade	Etapas de perda de massa (Δm / %)			
	$\Delta m1$	$\Delta m2$	$\Delta m3$	Resíduo
SP84-2025	6,6960	68,70	18,90	5,812
RB86-7515	6,5720	64,85	26,82	1,750
RB85-5536	7,8370	61,58	30,82	-0,210
SP81-3250	3,2900	75,68	24,37	-1,645
SP83-2847	1,727	63,99	31,56	2,717
SP84-1431	1,7620	67,83	27,76	2,628

Tabela 8: Percentagens de perda de massa e resíduo obtidos a partir das curvas TG para as diferentes variedades, posterior a extração da fração de sólidos solúveis (RSS), método 4.2.1.

Variedade	Etapas de perda de massa (Δm / %)			
	$\Delta m1$	$\Delta m2$	$\Delta m3$	Resíduo
SP84-2025	3,062	74,00	18,22	4,870
RB86-7515	5,030	71,56	19,39	3,960
RB85-5536	4,499	63,15	24,09	7,694
SP81-3250	6,637	68,37	21,56	3,404
SP83-2847	6,896	75,76	22,65	5,450
SP84-1431	6,632	60,61	18,78	10,52

Tabela 9: Percentagens de perda de massa e resíduo obtidos a partir das curvas TG para as diferentes variedades posterior a extração da fração lipídios (RLip), método 4.2.1.

Variedade	Etapas de perda de massa (Δm / %)			
	$\Delta m1$	$\Delta m2$	$\Delta m3$	Resíduo
SP84-2025	6,349	74,57	20,59	-1,658
RB86-7515	5,813	72,75	23,4	-2,031
RB85-5536	7,905	76,32	17,23	-1,278
SP81-3250	6,713	77,81	23,34	-7,98
SP83-2847	6,41	79,67	21,73	-8,127
SP84-1431	5,677	65,31	19,2	9,757

Tabela 10: Percentagens de perda de massa e resíduo obtidos a partir das curvas TG para as diferentes variedades posterior a extração da fração lignina (RLig), método 4.2.1.

Variedade	Etapas de perda de massa (Δm / %)			
	$\Delta m1$	$\Delta m2$	$\Delta m3$	Resíduo
SP84-2025	7,12	73,32	7,39	11,12
RB86-7515	7,25	82,11	6,60	3,96
RB85-5536	7,56	76,88	9,14	6,39
SP81-3250	5,97	80,52	7,10	6,24
SP83-2847	7,35	82,93	7,37	2,23
SP84-1431	5,87	84,72	7,41	2,18

Tabela 11: Percentagens de perda de massa e resíduo obtidos a partir das curvas TG para as diferentes variedades, posterior a extração da fração de sólidos solúveis (RSS), método 4.2.2.

Variedade	Etapas de perda de massa (Δm / %)			Resíduo
	$\Delta m1$	$\Delta m2$	$\Delta m3$	
SP84-2025	2,987	65,21	24,81	6,928
RB86-7515	2,176	64,39	25,11	8,169

Tabela 12: Percentagens de perda de massa e resíduo obtidos a partir das curvas TG para as diferentes variedades posterior a extração da fração lipídios (RLip), método 4.2.2.

Variedade	Etapas de perda de massa (Δm / %)			Resíduo
	$\Delta m1$	$\Delta m2$	$\Delta m3$	
SP84-2025	1,781	66,97	25,17	6,114
RB86-7515	1,448	70,04	23,95	4,501

Tabela 13: Percentagens de perda de massa e resíduo obtidos a partir das curvas TG para as diferentes variedades posterior a extração da fração lignina (RLig), método 4.2.2.

Variedade	Etapas de perda de massa (Δm / %)			Resíduo
	$\Delta m1$	$\Delta m2$	$\Delta m3$	
SP84-2025	1,085	64,48	18,47	15,97
RB86-7515	1,813	71,94	21,12	5,050

As curvas TG para as amostras *in natura* e após a extração de lignina (RLig) foram colocadas em gráficos superpostos de modo a possibilitar a comparação: **1-** das porcentagens extraídas dos subprodutos; **2-** das temperaturas de cinética máxima (T_{cm}) da etapa. Tais curvas estão representadas pelas **Figuras de 26 a 31** e as temperaturas T_{cm} na **Tabela 14**.

Fica evidente a partir da coluna dos ΔT , **Tabela 14**, que a remoção da fração lignina provoca o aumento da estabilidade térmica da celulose (em média 44 °C), ou por outro lado, a não remoção da fração lignina antecipa a degradação da celulose.

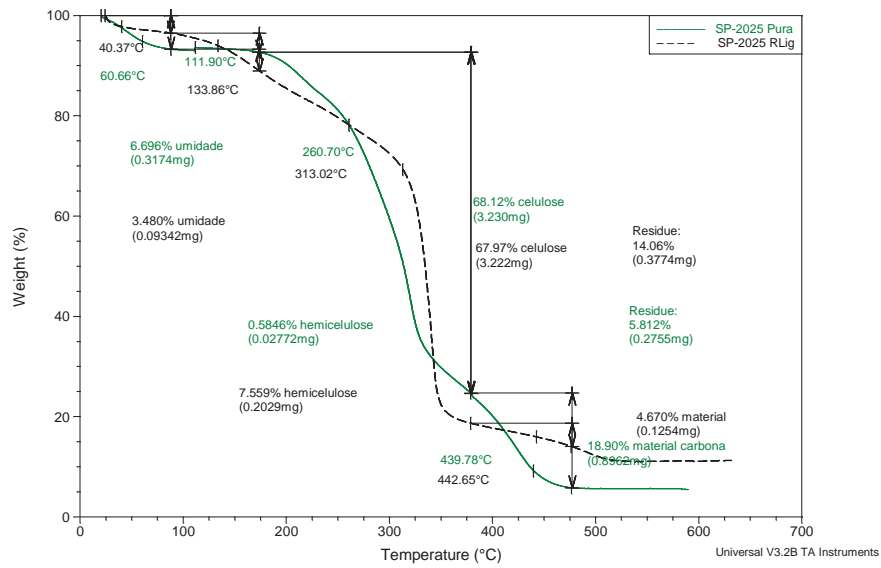


Figura 26: Curva TG obtida para a variedade SP84-2025 *in natura* (—) e posterior a extração da lignina (---).

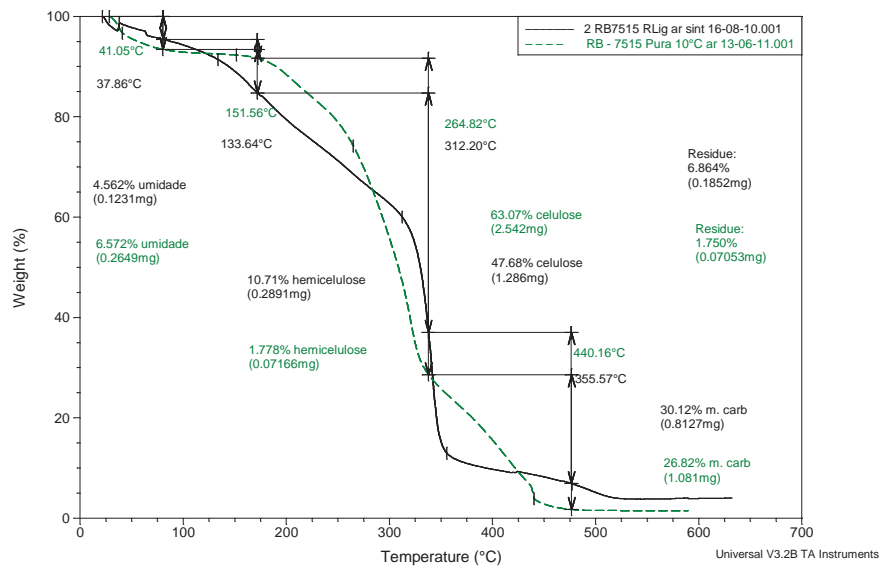


Figura 27: Curva TG obtida para a variedade RB86-7515 *in natura* (—) e posterior a extração da lignina (---).

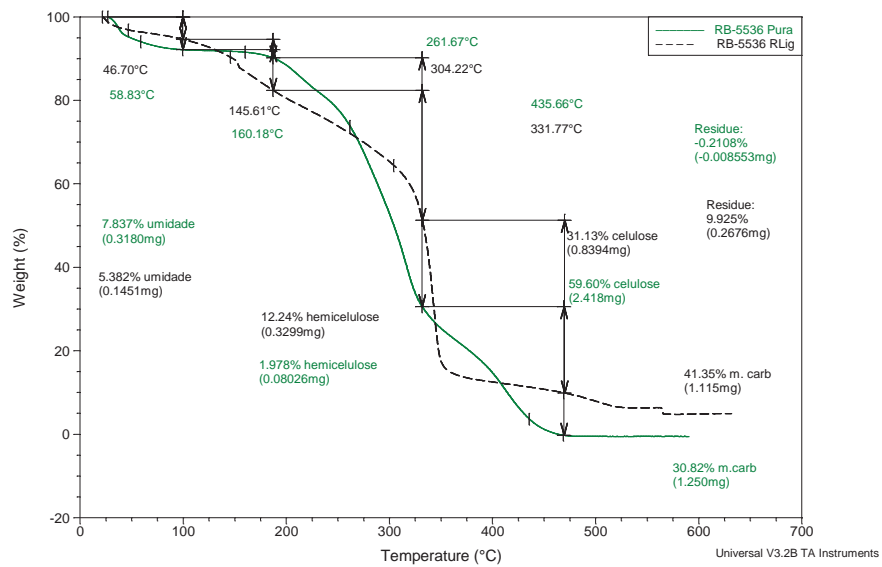


Figura 28: Curva TG obtida para a variedade **RB85-5536** *in natura* (—) e posterior a extração da lignina (----).

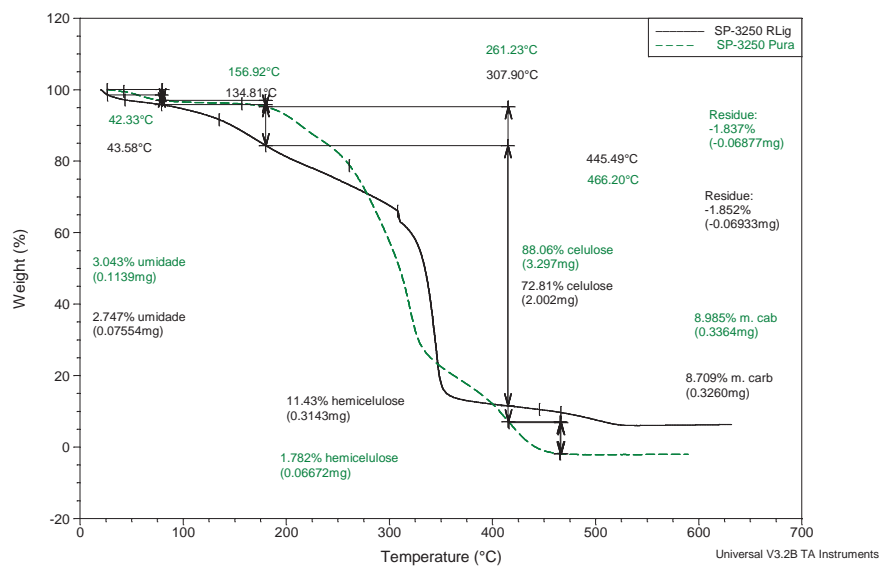


Figura 29: Curva TG obtida para a variedade **SP81-3250** *in natura* (—) e posterior a extração da lignina (----).

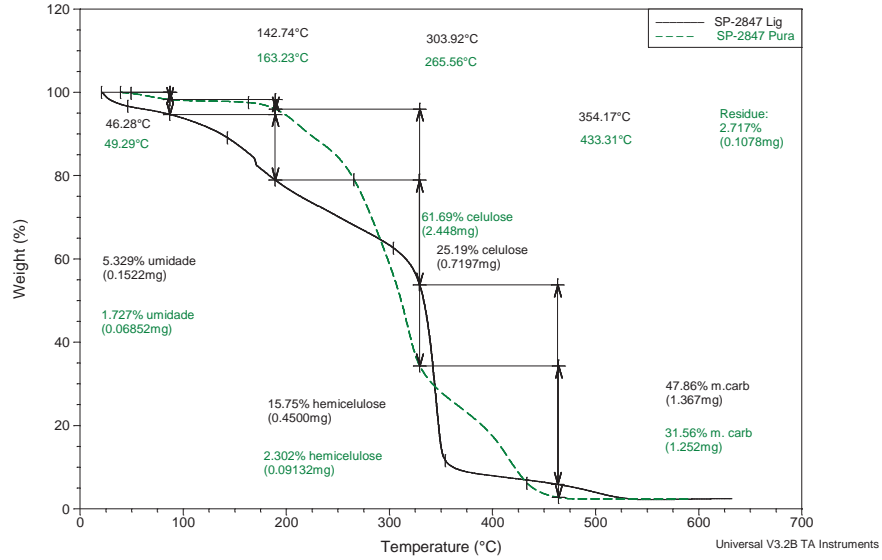


Figura 30: Curva TG obtida para a variedade **SP83-2847** *in natura* (— . —) e posterior a extração da lignina (----).

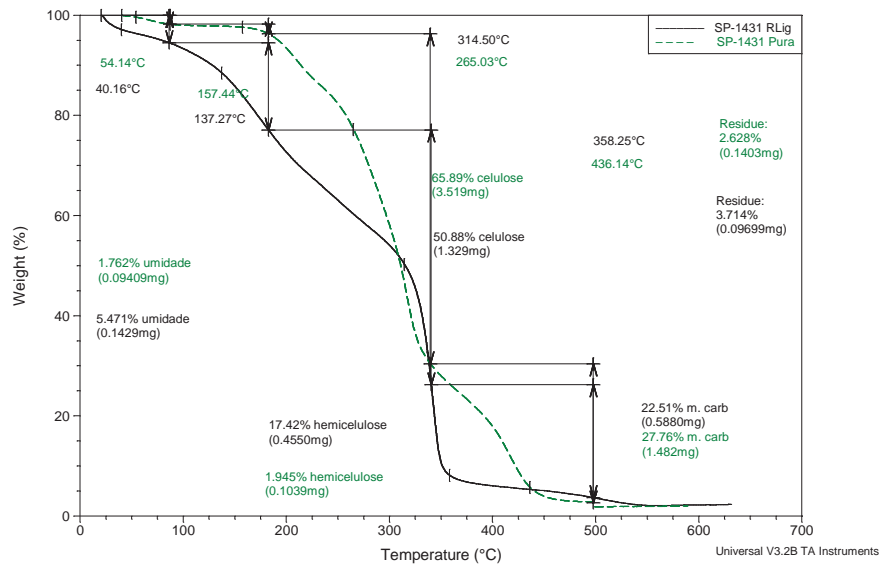


Figura 31: Curva TG obtida para a variedade **SP84-1431** *in natura* (— . —) e posterior a extração da lignina (----).

Tabela 14: Temperaturas T_{cm} das amostras puras e após a retirada da lignina.

		T_{cm} (Solvente)	T_{cm} (Hemicelulose)	T_{cm} (Celulose)	ΔT	T_{cm} (Material carbonáceo)
SP84-2025	Pura	60,66	111,90	260,70		439,78
	RLig	40,37	133,86	303,02	42,32	442,65
RB86-7515	Pura	41,05	151,56	264,82		440,16
	RLig	37,86	133,64	312,20	47,38	355,57
RB85-5536	Pura	46,70	160,18	261,67		435,66
	RLig	58,83	145,61	304,22	42,55	331,77
SP81-3250	Pura	42,33	156,92	261,23		446,20
	RLig	43,58	134,81	307,90	46,67	439,69
SP83-2847	Pura	49,29	163,23	265,56		433,31
	RLig	46,28	142,74	303,92	38,36	354,17
SP84-1431	Pura	54,14	157,44	263,03		436,14
	RLig	40,16	137,27	314,50	51,47	358,25

4.3.2 Análise das curvas DTG:

De forma análoga as curvas TG, as curvas DTG foram preparadas considerando todas as variedades investigadas e cada fase do processo de extração realizada. Na **Figura 32**, encontra-se a representação das curvas DTG referente as variedades de cana-de-açúcar investigadas, posterior a extração dos sólidos solúveis totais, empregando-se o método descrito no item **4.2.1**. Deve ser observado que os sinais agudos anterior e posterior aos picos principais constituem-se em ruídos provenientes da rede elétrica e foram descartados nos cálculos para a determinação das áreas abaixo das curvas DTG, para a determinação da perda de massa em cada etapa.

As curvas DTG apresentadas na **Figura 32**, foram obtidas após a extração aquosa, para a remoção dos sólidos solúveis; período de extração de 10 h. Nesta etapa, para garantir a máxima, se não total, remoção dos sólidos solúveis, houve a renovação do volume (total) da água empregada no extrator, a cada 2h de refluxo, e a subsequente análise química para a constatação da presença e, ou ausência de sacarose (teste de Eynon e Lane).

A partir das curvas apresentadas na **Figura 32** pôde ser estabelecido, independente da variedade, um perfil de decomposição térmica semelhante para todas as variedades de cana-de-açúcar investigadas, em concordância com o observado a partir das curvas TG. No entanto, fica notório, observando o perfil das curvas DTG que estas permitem uma melhor definição das etapas de perda de massa. Tal definição, possibilita, assim, a determinação exata das temperaturas iniciais e finais para cada etapa de perda de massa, das temperaturas de pico (T_{pico}) e das massas referentes a cada etapa.

Nas **Tabelas 15** (item 4.2.1) e **16** (item 4.2.2), representadas pelas **Figuras 33 e 34 e Figuras 35 e 36**, respectivamente, são apresentados os resultados em % (m/m) do teor de lignina, calculado a partir da diferença de área (ΔA) obtidas para as curvas DTG após a extração dos sólidos solúveis e da fração lignina e os respectivos valores das temperaturas de pico. A área abaixo do pico, presente na curva DTG, foi calculada pelo método da integração do sinal do pico. Para comparação, foram apresentados nas tabelas os valores de % (m/m) para a extração da lignina efetivada em laboratório, método gravimétrico clássico, medida a partir das diferenças de massa obtida em balança analítica, ao dmg, após a extração e secagem da amostra. Observa-se a partir dos dados das tabelas, para os valores determinados por DTG e gravimétrico, que ambos tem a mesma ordem de grandeza. As diferenças entre os valores pode ser atribuída ao fato de que no processo gravimétrico clássico ocorrem perdas por manipulação.

Pode-se observar a partir dos dados da **Tabela 15** que a variedade **RB** apresenta um maior teor de lignina (**RB85-5536**, 21,4 % m/m), seguido pelas variedades **SP** que apresentaram em média um teor de lignina de $13,7 \pm 1,3$ % m/m. Este teor maior em lignina está associado às características da variedade: Possuir maior quantidade de fibras e menor índice de açúcares.

A variedade **RB86-7515**, no entanto, conforme discutido anteriormente (item 4.1, **Tabela 4**), apresenta comportamento distinto do observado para a variedade da **RB85-5536**, no que tange a quantidade de lignina. Esta variedade apresentou % m/m inferior a observada para a sua correspondente. Tal comportamento pode estar associado ao fato desta variedade ser muito quebradiça, o que pode ser explicado por esta ter sido colhida em época de chuva e ventos fortes.

Tabela 15: Valores de temperatura de pico (T_p), área abaixo da curva DTG (% m/m) e variação de massa (Δm), obtida pela diferença de áreas calculada para a remoção dos sólidos solúveis e remoção da lignina (para método **4.2.1**).

Variedade	T_{pico}		% m/m curva DTG			
	T_{pRSS}	T_{pRLig}	% m/m _{RSS} *	% m/m _{RLig} *	Δ % m/m**	Lab.***
SP84-2025	331,8	339,1	62,98	50,18	12,80	10,59
SP81-3250	337,4	343,3	56,44	44,14	12,30	9,89
SP83-2847	336,0	344,0	63,12	48,04	15,08	12,50
SP84-1431	336,6	342,0	54,00	39,60	14,40	11,20
RB86-7515	332,0	340,1	55,72	44,90	10,82	10,58
RB85-5536	338,0	342,2	59,68	38,26	21,42	15,18

* Valores de % em massa determinados a partir da integral abaixo das curvas DTG; **Valores obtidos a partir da diferença de massa % m/m_{RSS} - % m/m_{RLig}; *** valores determinados em laboratório.

Tabela 16: Valores de temperatura de pico (T_p), área abaixo da curva DTG (% m/m) e variação de massa (Δm), obtida pela diferença de áreas calculada para a remoção dos sólidos solúveis e remoção da lignina (para método **4.2.2**).

Variedade	T_{pico}		% m/m curva DTG			
	T_{pRSS}	T_{pRLig}	% m/m _{RSS} *	% m/m _{RLig} *	Δ % m/m**	Lab.***
SP84-2025	316,44	310,85	60,30	51,30	9,00	11,21
RB86-7515	314,52	315,74	56,82	51,85	4,97	9,98

* Valores de % em massa determinados a partir da integral abaixo das curvas DTG; **Valores obtidos a partir da diferença de massa % m/m_{RSS} - % m/m_{RLig}; *** valores determinados em laboratório.

Os dados de % (m/m) obtidos para a extração de lignina, apresentados na **Tabela 16**, não são concordantes com os da **Tabela 15**, para as variedades **SP84-2025** e **RB86-7515**, sendo os valores da **Tabela 16** inferiores. Tal discordância pode estar relacionada a ausência da etapa de resfriamento principal diferença entre os métodos utilizados.

Nas **Figuras 35** e **36** estão representadas as curvas DTG obtidas para as amostras **SP84-2025** e **RB86-7515**, preparadas pelo método sequencial (ausência de resfriamento). A avaliação destas figuras em comparação com as **Figuras 33** e **34** revela principalmente a antecipação da etapa de decomposição da celulose (curva verde). Tal antecipação pode estar atrelada a decomposição de parte da lignina não extraída associada a hemicelulose e celulose. A sugestão da presença de parte da lignina, não extraída está em concordância com a os baixos valores de extração da lignina apresentados na **Tabela 16**.

No que tange ao processo térmico as curvas DTG (**Figura 32**), semelhante ao observado para as curvas TG, ocorre primeiramente a etapa de remoção dos solventes e posterior decomposição de uma fração da hemicelulose, da fração lignina, da fração hemicelulose / celulose e a decomposição oxidativa do material carbonizado, conforme discutido anteriormente.

Na **Figura 32**, em comparação com as **Figuras 23 e 24**, é possível observar a ausência de perda de massa no intervalo de temperaturas de 90 a 200° C e que a temperatura de estabilidade térmica está ao redor de (200 ± 5) °C para as diferentes variedades. Ainda, fica evidente, no detalhe da figura, o deslocamento das T_{pico} , em concordância com a terceira etapa da curva TG, associado à decomposição térmica da fração celulose. Tal comportamento permite evidenciar que as variedades apresentam diferentes temperaturas de decomposição térmica para a terceira etapa de perda de massa: **SP84-2025 ~ RB86-7515 < SP84-1431~RB85-5536 < SP81-3250 < SP83-2847** (método 4.2.1) e **SP84-2025 < RB86-7515** (método 4.2.2); tal comportamento está atrelado às características intrínsecas da variedade, concebendo a mesma uma estrutura mais resistente fisicamente.

As curvas DTG, **Figura 33 e 34**, no entanto, permitiram observar com clareza, a ocorrência de um pico na região de 125 a 250 °C, concordante com as curvas TG e ausente na **Figura 25**. Este sinal, com máximo em 180 °C, curva DTG, se faz presente tanto para as variedades **SP** quanto **RB**, somente após a extração da fração lignina e pode ser atribuída a decomposição térmica da fração hemicelulose que permaneceu aderida a fração celulose, conforme descrito anteriormente (XIAO; SUN; SUN, 2001).

Outro aspecto importante a ser destacado é o deslocamento da temperatura de pico observado para a variedade **SP84-2025** quando se compara as curvas DTG obtidas para esta amostra antes e depois da extração da fase lignina (**Figura 35**); o mesmo não foi observado para as variedades **RB** (**Figura 36**). Este deslocamento de pico colabora com a idéia descrita acima de que as variedades com temperatura de pico maiores, para a terceira etapa de perda de massa, atrelada a decomposição térmica da fração celulose, permite sugerir a presença de uma estrutura física mais resistente para o colmo da cana-de-açúcar.

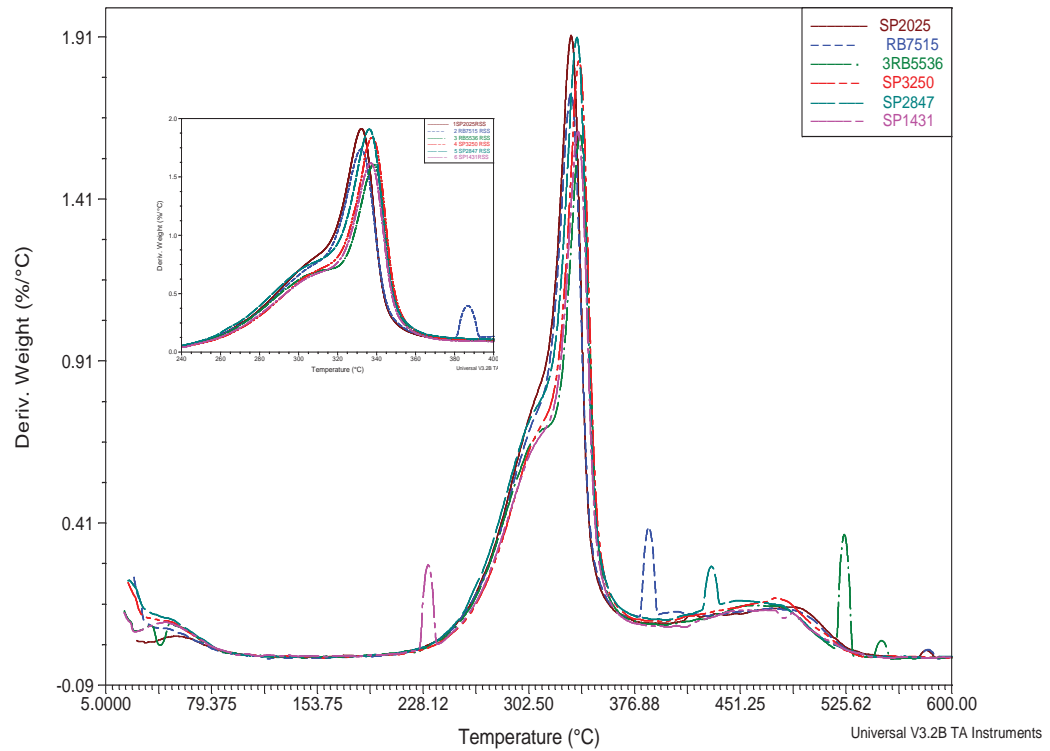


Figura 32: Curvas DTG obtida para todas as variedades de cana-de-açúcar amostras, posterior a retirada de sólidos solúveis. No detalhe: ampliação dos picos principais para melhor visualização; item 4.2.1.

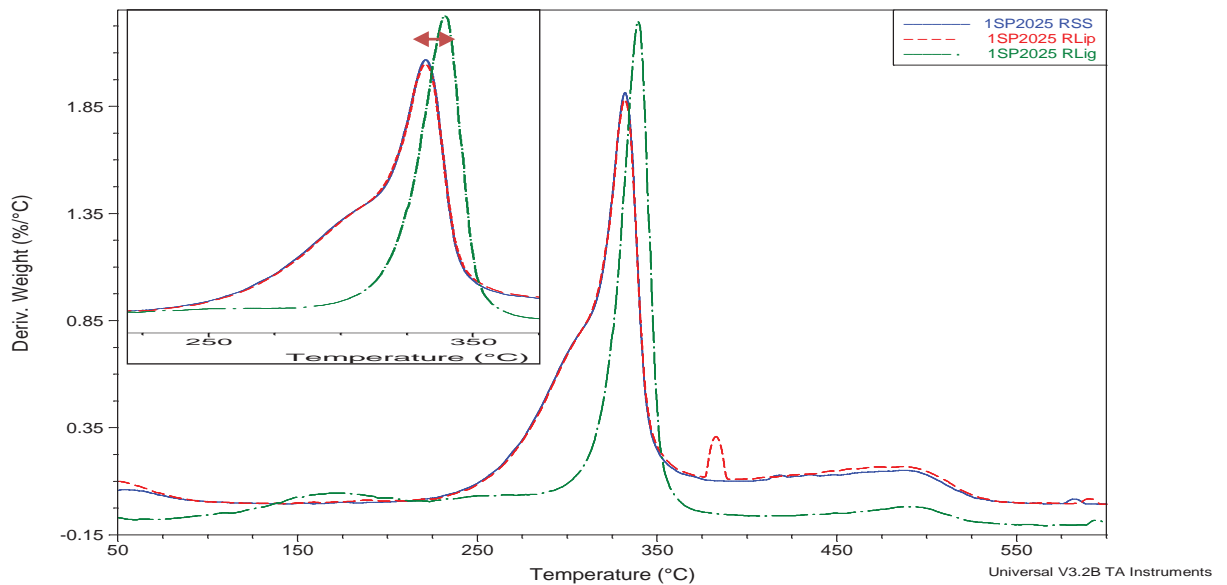


Figura 33: Curvas DTG obtida para a variedade SP84-2025, após a extração das frações sólidos solúveis (—), lipídios (---) e lignina (-.-.); item 4.2.1. No detalhe: ampliação dos picos principais para melhor visualização da região utilizada na determinação do Δm a partir do cálculo da integral abaixo da curva. A seta inserida na figura destaca o deslocamento da T_{pico} .

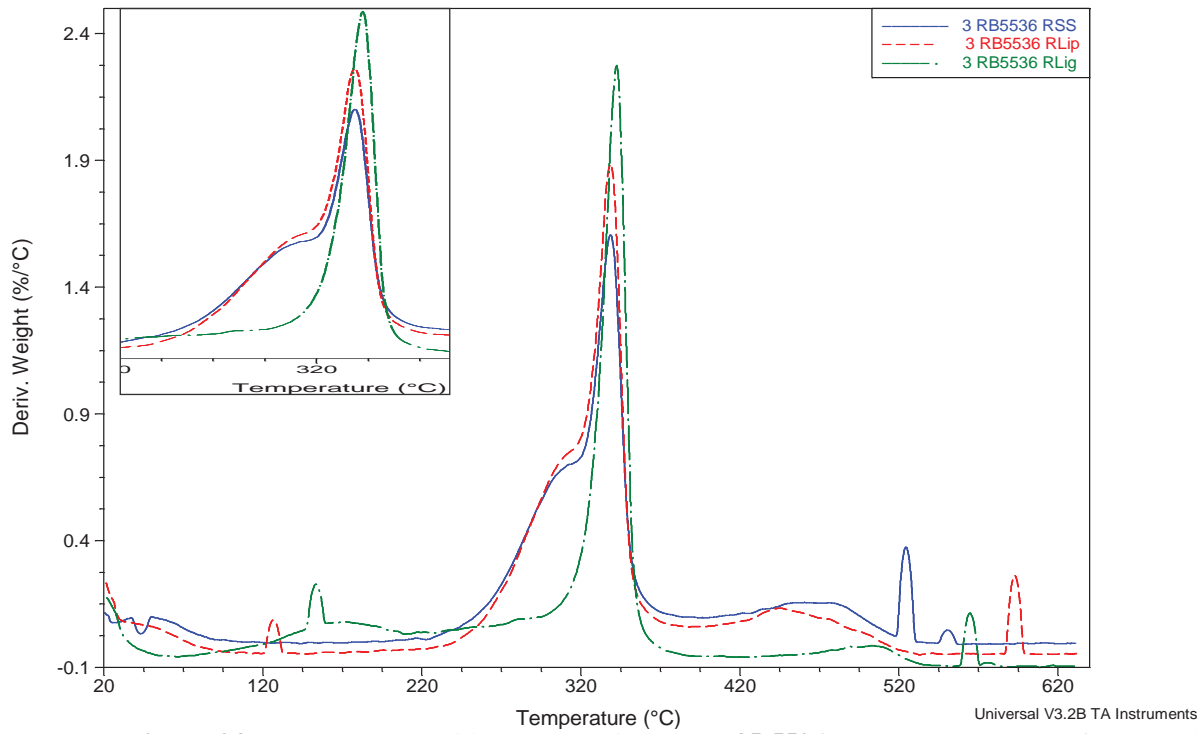


Figura 34: Curvas DTG obtida para a variedade **RB85-5536**, após a extração das frações sólidos solúveis (—), lipídios (---) e lignina (-.-.); item 4.2.1. No detalhe: idem a **Figura 33**.

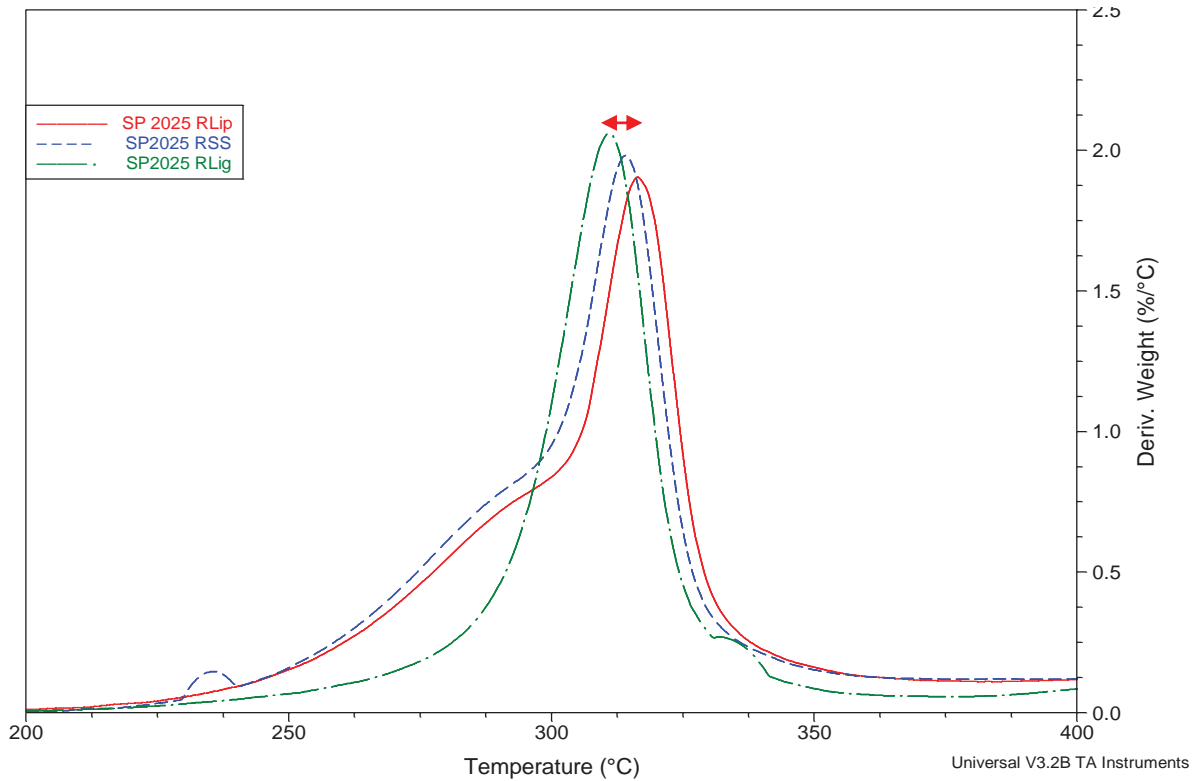


Figura 35: Curvas DTG obtida para a variedade **SP84-2025**, após a extração das frações sólidos solúveis (—), lipídios (---) e lignina (-.-.); item 4.2.2.

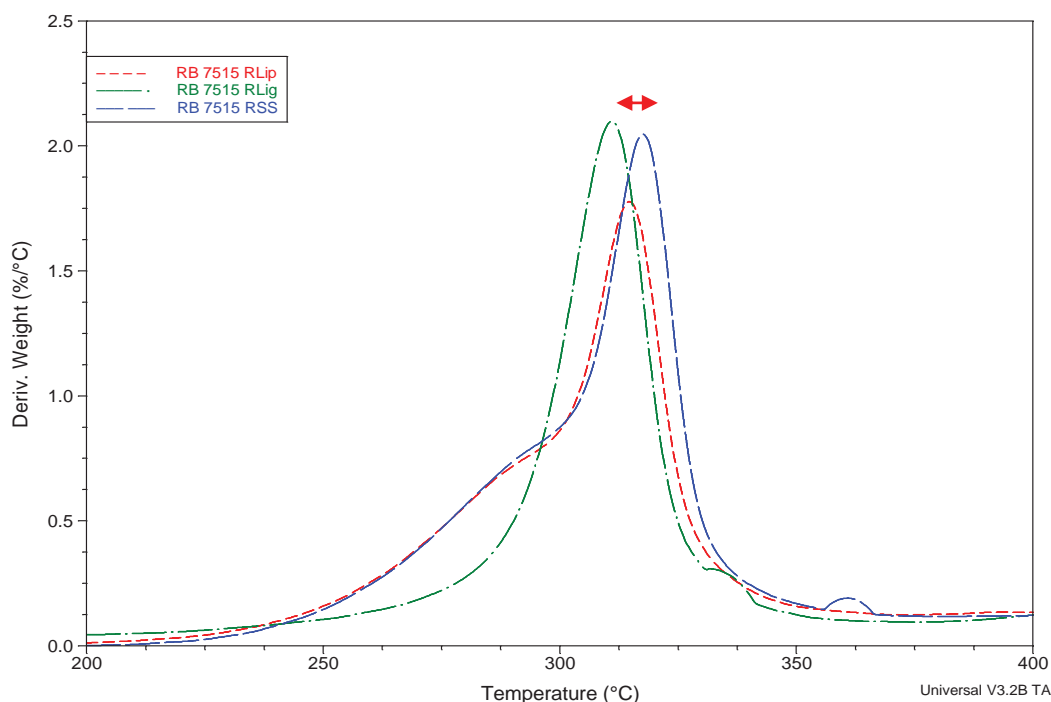


Figura 36: Curvas DTG obtida para a variedade **RB85-5536**, após a extração das frações dos sólidos solúveis (—), lipídios (---) e lignina (-.-.); item **4.2.2**.

4.3.3 Análise das curvas DTA:

As curvas DTA, apresentadas nas **Figuras 37 e 38**, foram obtidas para as amostras das variedades de cana-de-açúcar, **SP84-2025**, **RB85-5536**, **SP84-1431**, preparadas pelo método descrito no item **4.2.1**, e **SP84-2025** e **RB86-7515** método descrito no item **4.2.2**. Estas amostras são representativas das demais variedades estudadas. A avaliação das curvas DTA permitiu comparar a variação do poder calorífico, em termos percentuais, dos subprodutos do bagaço, resultantes das fases de extração.

Numa primeira avaliação do perfil das curvas DTA, **Figura 37**, em concordância com as **Figuras 33 e 34**, considerando-se as amostras, posterior a extração dos sólidos solúveis, observou-se a presença de dois eventos exotérmicos bem definidos. O primeiro pico exotérmico ocorre no intervalo de temperaturas de $(250 \leq T \leq 420)$ °C, com máximo em 350 °C, apresentando um ombro no intervalo de $(250 \leq T \leq 325)$ °C. Este pico, no intervalo de temperaturas de $(250 \leq T \leq 420)$ °C está atrelado à decomposição térmica das frações lignina (ombro) e celulose. A decomposição da hemicelulose, por sua vez, não fica

evidente a partir das curvas DTA, no entanto é possível observar a decomposição da mesma a partir das curvas DTG, no intervalo de temperaturas, ($125 \leq T \leq 220$) °C, com pico em 170 °C.

Com a extração da fração lignina o ombro observado para o ($250 \leq T \leq 325$) °C desaparece, em concordância com o observado a partir das curvas DTG (**Figura 33 e 34**). Assim, a exotérmica com indícios de picos compreendido entre ($325 \leq T \leq 440$) °C pode ser sugerida como sendo devido à decomposição térmica da fração celulose.

Na **Figura 38** estão representadas as curvas DTA obtidas para as variedades **SP84-2025** e **RB86-7515**, posterior a remoção das frações, sólidos solúveis, lipídeos e lignina, na ausência da etapa de resfriamento (item **4.2.2**). Observa-se a partir da avaliação das curvas um comportamento térmico semelhante ao descrito para as curvas apresentadas na **Figura 37**. No entanto, observa-se uma considerável diminuição na extração da lignina, em corroboração com o observado a partir das curvas DTG (**Figuras 35 e 36**). Outro aspecto importante, atrelado ao processo de remoção da lignina, é a presença de um pico exotérmico em 440 °C, não observado na **Figura 37**. Este pico pode ser atribuído a antecipação da decomposição do pico observado em 480° C para as variedades apresentadas na **Figura 37**.

O segundo pico exotérmico, presente nas curvas DTA, obtidas para ambos os métodos de extração empregados, ocorre no intervalo de temperaturas de ($385 \leq T \leq 580$) °C. Esta etapa encontra-se em concordância com perdas de massas observadas a partir das curvas DTG e pode ser atribuída a decomposição oxidativa do material carbonizado, resultante das etapas anteriores.

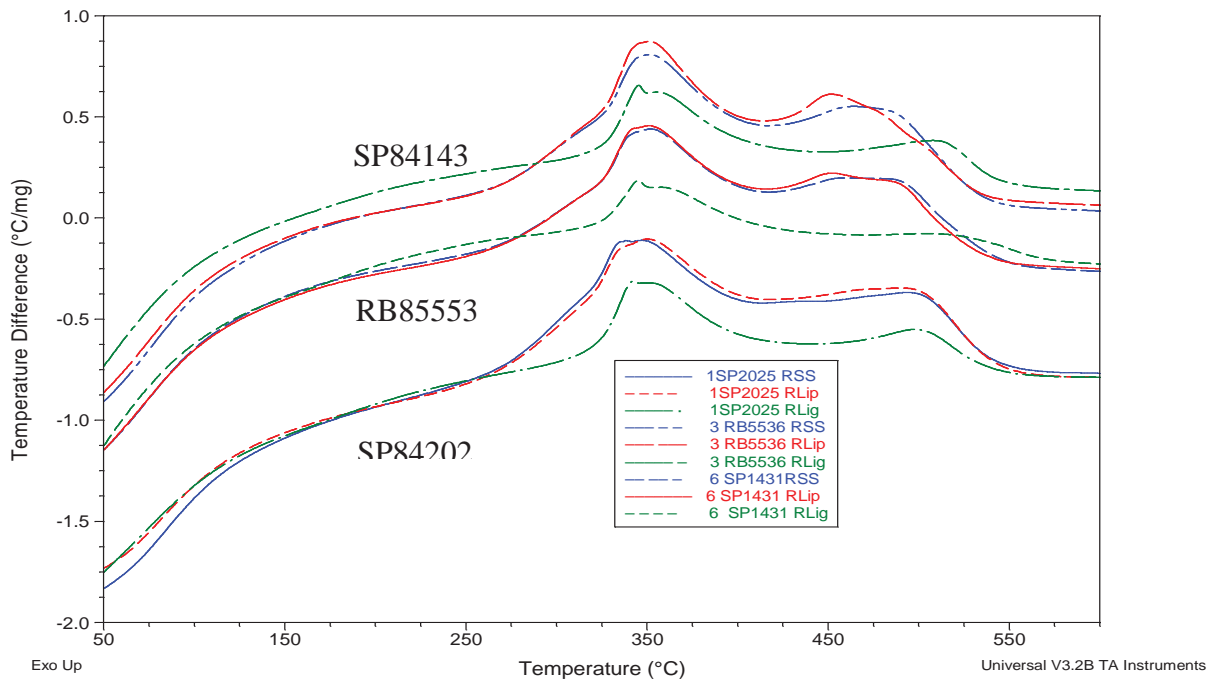


Figura 37: Curvas DTA obtidas para as amostras das variedades **SP84-2025**, **RB85-5536** e **SP84-1431**, posterior a extração de sólidos solúveis (—), lipídios (- - -) e lignina (- . -), item 4.2.1.

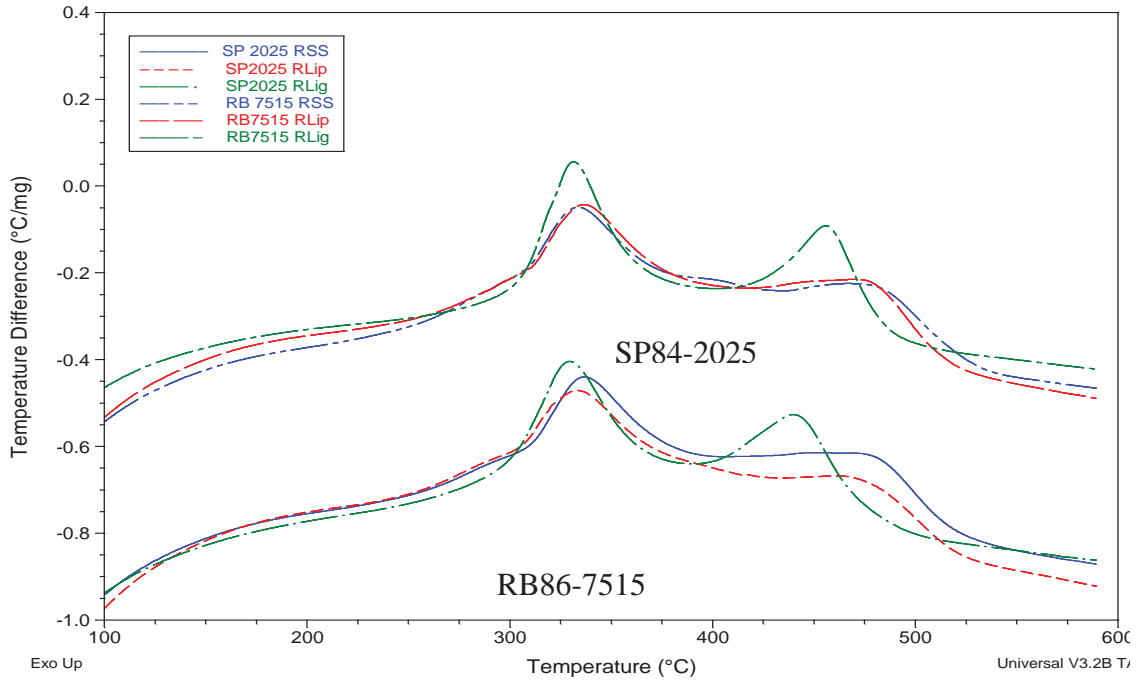


Figura 38: Curvas DTA obtidas para as amostras das variedades **SP84-2025** e **RB86-7515**, posterior a extração de sólidos solúveis (—), lipídios (- - -) e lignina (- . -), item 4.2.2.

A partir das curvas DTA, obtidas para as variedades **SP84-2025** e **SP84-1431** e **RB 85-5536**, preparadas pelo método descrito no item **4.2.1**, e **SP84-2025** e **RB86-7515** método descrito no item **4.2.2**, foram calculadas as áreas abaixo das curvas, para as amostras obtidas após a remoção dos sólidos solúveis e da fração lignina. Os valores de área foram convertidos em porcentagem e comparados entre si, tomando o calor total, liberado pelas amostras cujos sólidos solúveis foram removidos, **Tabela 17 e 18**, tomadas como exemplos dos demais sistemas; foi possível verificar que:

- 1-** para as curvas obtidas após a extração de lipídios as diferenças entre as áreas calculadas, abaixo das curvas DTA, não se diferenciam significativamente – as curvas do processo de extração de sólidos solúveis e de lipídios praticamente são superponíveis;
- 2-** para as curvas de extração de lignina, comparada com as curvas de extração de sólidos solúveis, verifica-se a maior diferença, refletindo numa considerável perda calorífica.

A variedade **RB86-7515** apresentou em ambos os casos (**Tabelas 17 e 18**) a menor porcentagem de perda calorífica, devido ao fato desta variedade possuir grande quantidade de estruturas de sustentação, pois se trata de uma cana rustica, com grau de pureza considerado baixo (88,83%) e quantidade relativamente alta de fibras (12,36%) existentes na amostra, **Tabela 4**. No entanto, as variedades **SP** apresentaram maior perda calorífica por tratar-se de variedades ricas em sólidos solúveis, finas em espessuras, resistentes e com menor quantidade de estruturas de sustentação.

Tabela 17: Porcentagem de perda calorífica calculada a partir da diferença entre as áreas determinadas abaixo das curvas DTA, obtidas para as diferentes variedades de cana-de-açúcar, após a extração dos sólidos solúveis e da lignina.

Variedade	Área abaixo das curvas DTA			Perda calorífica		
	A _{RSS}	A _{RLig}	ΔA^*	%*	% _{massaLig.}	% _{pc} / % _{pm} **
SP84-1431	4,44	1,69	2,76	62,2	14,4	4,32
SP84-2025	4,72	2,63	2,09	44,3	12,8	3,46
SP83-2847	5,16	2,21	2,95	57,2	15,1	3,79
SP81-3250	4,89	2,37	2,53	51,7	12,3	4,20
RB85-5536	4,71	2,21	2,5	53,1	21,4	2,48
RB86-7515	3,54	2,23	1,31	37,0	10,8	1,72

* perda calorífica, refere-se a diferença entre as áreas abaixo das curvas expressa em %; as áreas abaixo das curvas DTA foram corrigidas pela massa das amostras; ** relação: % perda de calor devido a lignina / % de massa de lignina.

Tabela 18: Percentagem de perda calorífica calculada a partir da diferença entre as áreas determinadas abaixo das curvas DTA, obtidas para as diferentes variedades de cana-de-açúcar, após a extração dos sólidos solúveis e da lignina.

Variedade	Área abaixo das curvas DTA			Perda calorífica		
	A _{RSS}	A _{RLig}	ΔA^*	%*	% _{massa} Lig.	% _{pc} / % _{pm} **
SP84-2025	5,10	4,28	0,82	16,1	9,00	1,79
RB86-7515	4,93	4,79	0,14	2,84	4,97	0,58

* perda calorífica, refere-se a diferença entre as áreas abaixo das curvas expressa em %; as áreas abaixo das curvas DTA foram corrigidas pela massa das amostras; ** relação: % perda de calor devido a lignina / % de massa de lignina.

4.3.4: Análise térmica (DTG/DTA) das ligninas extraídas no processo:

Nas **Figuras 39 e 40** estão representadas as curvas DTG e DTA, respectivamente, para as amostras de ligninas extraídas e purificadas das diferentes variedades de cana-de-açúcar estudadas neste trabalho.

Verifica-se, a partir da análise das curvas, que as frações de lignina apresentam comportamento térmico distinto, tanto para as curvas DTG quanto DTA. Esta constatação permite sugerir que as ligninas extraídas das diferentes variedades possuem estruturas diferentes. Desta forma, o perfil das curvas pode ser considerado como a assinatura de cada variedade.

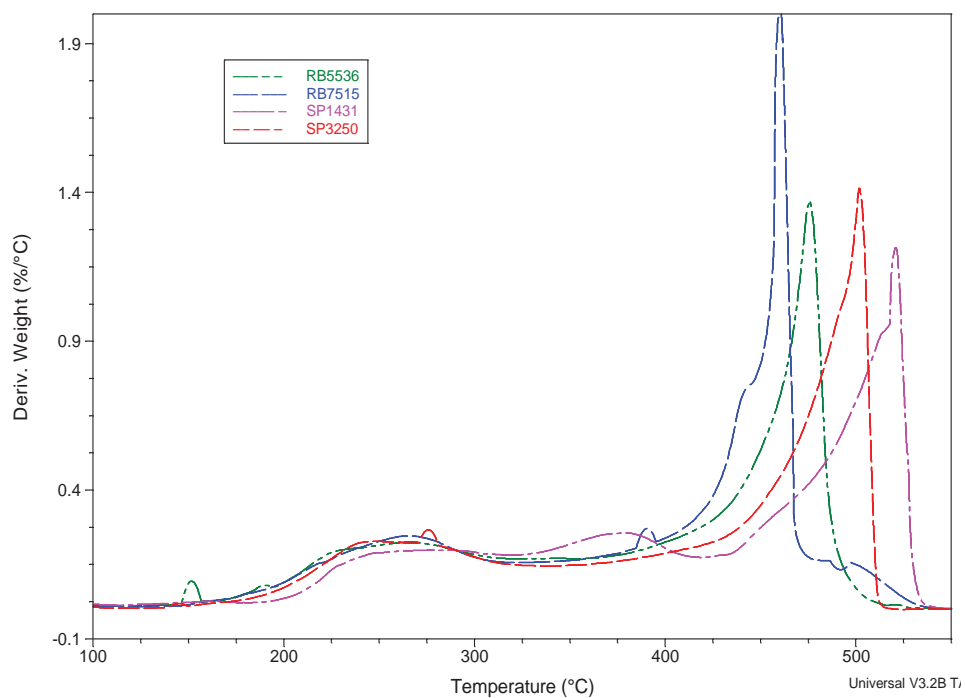


Figura 39: Curvas DTG das ligninas extraídas e purificadas obtidas para as variedades estudadas. As variedades estudadas estão apresentadas na caixa de texto inserida na figura.

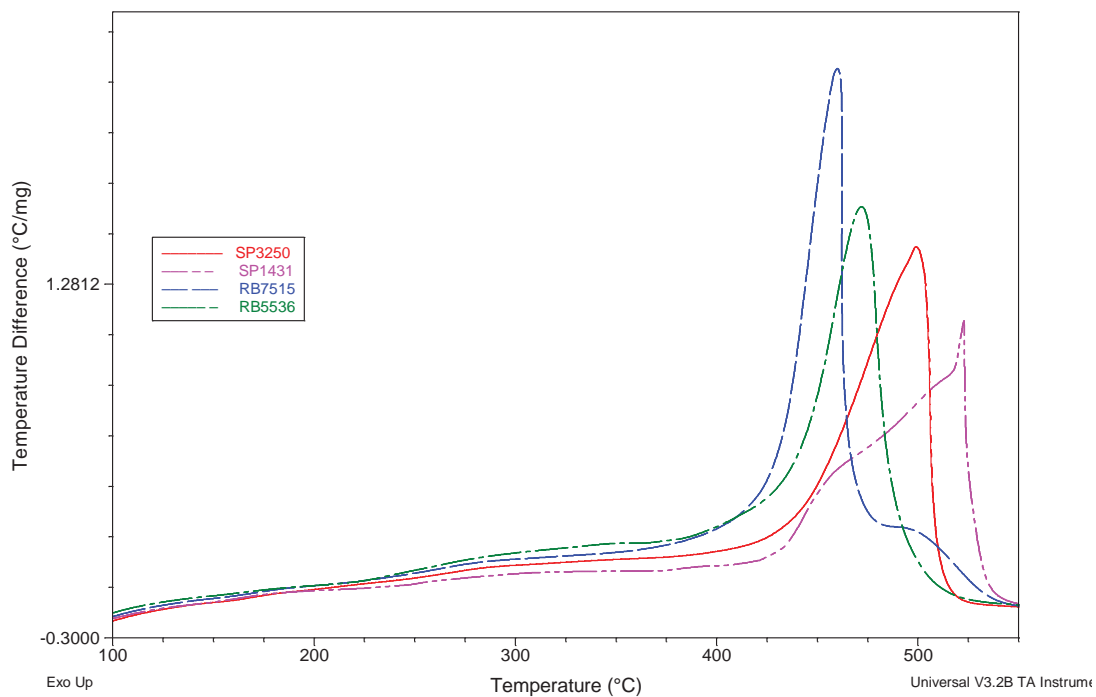


Figura 40: Curvas DTA das ligninas extraídas e purificadas obtidas para as variedades estudadas. As variedades estudadas estão apresentadas na caixa de texto inserida na figura.

5. CONCLUSÃO:

Pela diferenciação dos métodos utilizados, com e sem resfriamento prévio das amostras, nota-se uma grande diferença em termos de extração. Com o resfriamento das amostras é possível que ocorra uma desestruturação do bagaço, pois além de extrair maior quantidade, as extrações são facilitadas. O método de extração seqüencial, ou seja, sem resfriamento das amostras leva a extração de uma quantidade menor de lignina; permanecendo, parte da lignina aderida a celulose/hemicelulose, responsável pela antecipação da queima das amostras.

Nos diferentes métodos a extração lipídica é insignificante em termos caloríficos, apenas a lignina apresenta perda calorífica significativa.

Apesar das perdas caloríficas da fração lignina ser representativa ao processo, a sua extração se apresenta viável, pois o bagaço sem lignina (celulose/hemicelulose) queima mais lentamente fornecendo calor por mais tempo à caldeira e a lignina extraída proporciona um novo mercado promissor que pode fornecer vários subprodutos como, por exemplo, óleos e resinas de formaldeído.

A Análise Térmica das amostras de variedades de cana-de-açúcar estudadas indicam que a extração da lignina provoca o aumento da estabilidade térmica da celulose, ou a não remoção da lignina antecipa a degradação da celulose.

6. REFERÊNCIAS:

ABREU, H. S.; CARVALHO, A. M.; MONTEIRO, M. B. O.; PEREIRA, R. P. W.; ROCHA E SILVA, H.; SOUZA, K. C. A.; AMPARADO, K. F.; CHALITA, D. B. Métodos de análise em química de madeira: métodos de análise química utilizados no Laboratório de Química da Madeira do Departamento de Produtos Florestais do Instituto de Florestas da UFRRJ. Serie Técnica Floresta e Ambiente, 2006. p. 1-20.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Matriz de energia elétrica, 2011. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil>>.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E 1755: standard test method for ash in biomass. West Conshohocken, 1995a. 3 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E 1756: standard method for determination of total solids in biomass. West Conshohocken, 1995b. 3p.

BOUDET, A. M.; KAJITA, S.; GRIMA-PETTENATI, G.; GOFFNER, D. Lignins and lignocellulosics: a better control of synthesis for new and improved uses. *TRENDS in Plant Science*, v. 8, n. 12, p. 576-581, 2003.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Balanço energético nacional. Disponível em: <<http://ftp.mme.gov.br/Pub/Balanco/BEN/Portugues/Benp99.pdf>>.

CAMARGO, F. A. de. Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de poli(3-hidroxi-butirato-co-valerato)/(PHBV) com lignina de bagaço de cana de açúcar. 2003. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

CAPUTO, M. M.; SILVA, M. A.; BEAUCLAIR, E. G. F.; GAVA, G. J. C. Acúmulo de sacarose, produtividade e florescimento de cana-de-açúcar sob reguladores vegetais. *Interciência*, Caracas, v.32, n. 2., p. 834-849, 2007.

CELLULOSE. The Chemistry of Cellulose. Disponível em: <<http://www.fibersource.com/f-tutor/cellulose.htm>>.

CONSECANA. *Manual de Instruções*. 5 ed Piracicaba: Conselho dos produtores de cana-de-açúcar, açúcar e álcool do Estado de São Paulo, 2011.

COPLANA: Cooperativa dos Plantadores de cana da Zona de Guariba. Disponível em: <<http://www.coplana.com>>.

EMBRAPA - PLANO NACIONAL DE AGROENERGIA (2006-2011) / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Produção e Agroenergia. 2. ed. rev. - Brasília, DF, 2011.

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

FUKUSHIMA, R. S.; DEHORITY, B. A. Feasibility of using lignin isolated from forages by solubilization in acetyl bromide as a standard for lignin analyses. *Journal of Animal Science*, v. 78, p. 3135-3143, 2000.

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, abr. 2003

HALL. D. O.; RAO, K. K. Photosynthesis. 6 th ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. 214 p.

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, Dec. 2004.

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

LACERDA, R. S. Teores de lignina estimados através do método espectrofotométrico “Lignina solúvel em brometo de acetila” de alguns cultivares de aveia. 2001. 93 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2001.

LANE, J. H.; EYNON, L. Determination of reducing sugars by Fehling's solution with methylene blue indicator, Normam Rodge, London, 8p., 1934.

MACEDO, I. C. A energia da cana-de-açúcar: doze estudos sobre a agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil e na sua sustentabilidade. São Paulo: ÚNICA, 2005. 237p. cap.1, p. 51-64.

MORRISON, I. M. A semi-micro method for the determination of lignin and its use in predicting the digestibility of forage crops. *Journal Science Food Agricultural*, v. 23, p. 455-463, 1972.

NETO A. J. O. de. Energia alternativa processo de desenvolvimento tecnológico, econômico e ambiental. III Encontro da ANPPAS - 23 a 26 de maio de 2006; Brasília – DF.

- NOGUEIRA, M. F. M. Desenvolvimento científico, tecnológico e inovação. 2005.
- OLIVEIRA, E. R. de. Fiscalização de laboratórios de análise da qualidade da cana-de-açúcar. Piracicaba: ORPLANA, 2006. 1 CD – ROM.
- PELLEGRINI, M. C. Inserção de Centrais Co-geradoras a Bagaço de Cana no Parque Energético do Estado de São Paulo: Exemplo de Aplicação de Metodologia para Análise dos Aspectos Locacionais e de Integração Energética. Dissertação (Mestrado) – São Paulo. 2002. 187p.
- PILO-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. *Química Nova*, v. 16, p. 435-448, 1993.
- REZENDE, F. L. P. de. Comparação entre as técnicas de análise termogravimétrica e leito fluidizado para pirólise de biomassa. 2003. 135 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- RIPOLI, T. C. C.; RIPOLI, M. L. C. *Biomassa de cana-de-açúcar: colheita, energia e ambiente*. Piracicaba: Barros & Marques Ed. Eletrônica, 2004. 302 p.
- ROHELLA, R. S.; SAHOO, N.; PAUL, S. C.; CHOUDHURY, S.; CHAKRAVORTTY, V. Thermal studies on isolated and purified lignin. *Thermochimica Acta*, v. 287, p. 131-138, 1996.
- SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? *Química Nova*, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.
- SELVAM, P. V. P., et al. Biocombustível: biogás. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia – Departamento de Engenharia Química; 2006.
- SJÖSTRÖM, E. *Wood chemistry: fundamentals and application*. London: Academic Press, p. 293, 1993.
- SORDI, R. A.; BRAGA JUNIOR R. L. C. Florescimento, isoporização e peso médio dos colmos de novos clones e variedades de cana-de-açúcar no decorrer da safra. In: Anais Seminário Copersucar de Tecnologia Agrônômica. 6. 1994., *Anais...* Piracicaba: Copersucar, 1994, p. 137-149.
- SOUZA, R. R. de. Panorama, oportunidades e desafios para o Mercado Mundial de Álcool Automotivo. 2006. 129 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

TRENTO FILHO, A. J. Produção de cana-de-açúcar e qualidade da cachaça em morretes, PR. 2008. 91f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

UNIÃO DOS PRODUTORES DE BIOENERGIA. Variedades de Cana. 2011. Disponível em: <<http://www.udop.com.br>>.

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.