



UNESP - Universidade Estadual Paulista

INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

Programa de Pós-Graduação em Química

Caracterização Térmica do Bagaço da Cana-de-Açúcar

Visando Aproveitamento Energético

VÍVIAN APARECIDA RICARDO TEIXEIRA ERNESTO

**Dissertação de Mestrado
2009**

Vívian Aparecida Ricardo Teixeira Ernesto

**Caracterização Térmica do Bagaço da Cana-de-Açúcar Visando
Aproveitamento Energético**

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

ORIENTADOR: Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro

CO - ORIENTADOR: Prof. Dr. Fernando Luis Ferttonani

Araraquara

2009

DADOS CURRICULARES

Vívian Aparecida Ricardo Teixeira Ernesto

1. DADOS PESSOAIS

1.1 Nascimento: 02 de Julho de 1983

1.2 Nacionalidade: Brasileira

1.3 Naturalidade: Araraquara - SP

1.4 Estado civil: solteira

1.5 Filiação: Pai: Adenilson José Ernesto

Mãe: Renata Aparecida Ricardo Teixeira

1.6 Profissão: Licenciada em Química

1.7 Endereço Residencial: Rua Américo Brasiliense, 174 - Centro

1.8 Endereço Profissional: Rua Prof. Degni, s/n. Instituto de Química Unesp –
Araraquara, SP - Departamento de Química Analítica.

1.9 e-mail: vivian_ernesto@yahoo.com.br

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.

ARTIGOS PUBLICADOS

“Comparação metodológica entre mufla convencional e automática para análise de umidade e cinzas em bagaço de cana”.

Autores: ERNESTO, V. A. R. T.; RIBEIRO, C. A.; FERTONANI, F. L., HOJO, O.; FISCARELLI, P.

Revista ALCOOLbrás – Editora Valete, Ano X, nº 117, p. 60-65, 2008.

“Investigação da Interface Metal-Porcelana da Liga Ni-Cr-Mo Soldada a LASER”.

Autores: ERNESTO, V. A. R. T.; GUASTALDI, A. C.

Revista Soldagem & Inspeção – São Paulo, v. 13, nº 2, p. 111-117, abr./jun. 2008.

TRABALHOS E PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS

“Análise dos resíduos de cana-de-açúcar gerados durante a queima do bagaço”.

Autores: ERNESTO, V. A. R. T.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; FERTONANI, F. L., HOJO, O.

Evento: XXXI CONGRESO INTERAMERICANO AIDIS (Painel)

Data e Local: 12 – 15 de Outubro de 2008 – Centro de Eventos Casa Piedra, Santiago – Chile.

“Thermal characterization lignocellulosic residue from varieties of sugarcane for energy resources”.

Autores: ERNESTO, V. A. R. T.; RIBEIRO, C. A.; FERTONANI, F. L., HOJO, O.

Evento: 14th ICTAC – International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry and VI CBRATEC – Brazilian Congress on Thermal analysis and Calorimetry (Painel).

Data e Local: 14 – 18 de Setembro de 2008 – Centro de Eventos Hotel Colina Verde, São Pedro – São Paulo.

“Comparação metodológica entre mufla convencional e automática para análise de umidade e cinzas em bagaço de cana”.

Autores: ERNESTO, V. A. R. T.; RIBEIRO, C. A.; FERTONANI, F. L., HOJO, O.; FISCARELLI, P.

Evento: ENQUALAB-2008 – Congresso da Qualidade em Metrologia: Rede Metrológica do Estado de São Paulo – REMESP (Painel).

Data e Local: 09 – 12 de Junho de 2008 – Centro de Eventos Anhembi, São Paulo – S.P.

“Estudo eletroquímico e metalográfico da liga Ni-Cr-Mo submetida à soldagem laser para aplicação odontológica”.

Autores: ERNESTO, V. A. R. T.; SOUSA, L. R.; GUASTALDI, A. C.

Evento: IV Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais (Painel).

Data e Local: 08 – 11 de Agosto de 2006 – Hotel Glória, Caxambu – Minas Gerais.

“Investigação da interface metal-porcelana da liga Ni-Cr-Mo soldada a LASER”.

Autores: ERNESTO, V. A. R. T.; SOUSA, L. R.; GUASTALDI, A. C.

Evento: XXXII CONSOLDA – Congresso Nacional de Soldagem (Apresentação Oral).

Data e Local: 02 – 05 de Outubro de 2006 – Belo Horizonte – Minas Gerais.

“Efeito da soldagem laser na microdureza e comportamento eletroquímico de uma liga de Ni-Cr-Mo aplicada em próteses sobre implante”.

Autores: ERNESTO, V. A. R. T.; SOUSA, L. R.; GUASTALDI, A. C.

Evento: XXXI CONSOLDA – Congresso Nacional de Soldagem (Apresentação Oral).

Data e Local: 29 de Novembro de 2005 – São Paulo – S.P.

“Investigação da interface metalocerâmica da junta soldada por laser utilizando-se uma liga de Ni-Cr-Mo aplicada em próteses sobre implante”.

Autores: ERNESTO, V. A. R. T.; SOUSA, L. R.; GUASTALDI, A. C.; CELIBERTO, F. S.; FRANCHI, S. J. S.

Evento: XVII Congresso de Iniciação Científica da UNESP – CIC (Painel).

Data e Local: 08 – 09 de Novembro de 2005 – Campus da UNESP de Araraquara – S.P.

“Caracterização química e microestrutural de filmes de óxidos crescidos anodicamente sobre a superfície da liga Ti-6Al-7Nb em meio de fosfato para aplicação como biomaterial”.

Autores: CELIBERTO, F. S.; ERNESTO, V. A. R. T.; SOUSA, L. R.; PELÁEZ-ABELLÁN, E.; GUASTALDI, A. C.; FRANCHI, S. J. S.

Evento: XVII Congresso de Iniciação Científica da UNESP – CIC (Painel).

Data e Local: 08 – 09 de Novembro de 2005 – UNESP - Campus de Araraquara – S.P.

“Estudo microestrutural e eletroquímico da liga odontológica Ni-Cr-Mo soldada por LASER”.

Autores: ERNESTO, V. A. R. T.; SOUSA, L. R.; GUASTALDI, A. C.

Evento: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - (SBQ) (Painel).

Data e Local: 02 de Junho de 2005 – Poços de Caldas – Minas Gerais.

“Caracterização microestrutural de uma liga de Ni-Cr soldada por TIG”.

Autores: ERNESTO, V. A. R. T.; GUASTALDI, A. C.

Evento: XVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP – CIC (Painel).

Data e Local: 04 – 10 de Dezembro de 2004 – Campus da UNESP de Ilha Solteira – São Paulo.

“Análise microestrutural do cordão de solda da junta soldada por laser utilizando-se uma liga de Ni-Cr”.

Autores: ERNESTO, V. A. R. T.; SOUSA, L. R.; BEATRICE, C. R. S.; GUASTALDI, A. C.

Evento: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – Cbecimat (Painel).

Data e Local: 28 de Novembro – 02 de Dezembro de 2004 – Porto Alegre – Rio Grande do Sul.

“Caracterização microestrutural de uma liga de ni-cr utilizada na odontologia fundida por plasma skull empregando-se soldagem por laser”.

Autores: ERNESTO, V. A. R. T.; SOUSA, L. R.; BEATRICE, C. R. S.; GUASTALDI, A. C.; FOOK, M. V. L.

Evento: XV Congresso de Iniciação Científica da UNESP – CIC (Painel).

Data e Local: 18 – 24 de Novembro de 2003 – Campus da UNESP de Marília – São Paulo.

“Microestrutura de uma liga de Ni-Cr odontológica fundida por plasma skull e soldada a laser”.

Autores: ERNESTO, V. A. R. T.; BEATRICE, C. R. S.; GUASTALDI, A. C.

Evento: 11º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP – SIICUSP (Painel).

Data e Local: 05 – 07 de Novembro de 2003 – Campus da USP de São Carlos – São Paulo.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus queridos e amados avós: Mirtes Piló Ricardo Teixeira e Álvaro Ricardo Teixeira (in memoriam).

Muito obrigada pelo carinho, paciência, incentivo e amor durante todos esses anos!

AGRADECIMENTOS

A DEUS por iluminar a minha vida, colocando em meu caminho pessoas especiais, e por sempre me estender as mãos em todos os momentos de dificuldades, dando-me força e coragem para seguir.

Aos meus avós Mirtes e Álvaro (*in memoriam*) que me conduziram durante todos esses anos com muito amor, carinho, paciência, apoio e ensinamentos, mostrando-me a importância da vida. À minha família por todos os momentos de felicidade e união, em especial ao meu tio Álvaro Jr. que me acompanha desde criança.

Ao meu noivo, Everton Gustavo, que sempre esteve ao meu lado (desde o colégio, cursinho, faculdade... até hoje), pela força, carinho, incentivo, paciência, companheirismo, respeito e principalmente por todo amor dedicado durante esses anos de convivência.

Aos meus professores (a), Drs. Clóvis A. Ribeiro, Fernando L. Fertonani, Ossamu Hojo e Dra. Marisa S. Crespi, pelas valiosas idéias, atenção, apoio, confiança e ensinamentos.

Ao CNPq pela bolsa cedida para o desenvolvimento deste estudo.

À Associação dos Fornecedores de Cana de Araraquara – Canasol, por sempre me receber de portas abertas e pelas amizades conquistadas, e também à Usina Santa Cruz, pelo fornecimento de amostras.

Ao Professor Dr. Antonio Carlos Guastaldi, pelos ensinamentos durante os cinco anos de Iniciação Científica, pelo apoio, confiança e amizade dedicados.

À todos os meus colegas de Graduação pela amizade e horas estudando para provas de Cálculo, Física, Química Orgânica, Química Inorgânica... e, aos colegas de laboratório pelo indispensável apoio.

A toda a minha família, muito obrigada!

RESUMO

Com os avanços tecnológicos da agroindústria no Brasil, o bagaço passou a ser valorizado como fonte de energia, respondendo pelas necessidades energéticas da própria usina. A caracterização da biomassa deve fornecer informações sobre as propriedades determinantes, particulares a cada aplicação.

Neste estudo, foi determinado o comportamento térmico do bagaço da cana-de-açúcar, com e sem sacarose, empregando diferentes variedades de cana (SP 81-3250, RB 815113, RB 855156 e RB 867515), e realizada a extração de lignina e celulose. Foram realizados ensaios empregando mufla convencional e automática, para a análise de umidade e cinzas, a fim de quantificar os teores dessas e avaliar a precisão e exatidão entre os dois métodos, a considerar a importância da validação metodológica.

A caracterização e avaliação do bagaço, lignina, celulose e hemicelulose das diversas variedades de cana foram realizadas por meio de técnicas de análise térmica (TG-DTG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectrometria de absorção na região do infravermelho (IV).

As curvas DSC, tais como os espectros de absorção de IV para as ligninas extraídas dos bagaços são como uma impressão digital das ligninas presentes em cada variedade de cana-de-açúcar. As curvas DSC para o bagaço com e sem sacarose em atmosfera oxidante sugerem que as variedades RB 855156 e RB 867515 são aquelas que apresentam alta capacidade de geração de energia calorífica. As ligninas presentes nos bagaços são as responsáveis pelo maior potencial energético gerado durante a queima nas caldeiras das usinas.

Palavras-chave: co-geração de energia, bagaço de cana-de-açúcar, resíduo lignocelulósico.

ABSTRACT

With the technological progresses of the sugarcane agroindustry in Brazil, the bagasse started to be more valued as source of energy, responsible for the one needs of the own plant. The characterization of the biomass should supply information on the decisive properties, matters to each application.

In this study, it was certain the thermal behavior of the sugarcane bagasse, with and without sucrose, using different cane varieties (SP 81-3250, RB 815113, RB 855156 and RB 867515), and accomplished the lignin extraction and cellulose coming of each variety. They were also accomplished, analysis using conventional muffle and automatic, for the humidity analysis and ashes, in order to quantify the amount of those and to evaluate the precision and accuracy between the two methods, to consider the importance of the methodological validation.

The characterization and evaluation of the bagasse, lignin, cellulose and hemicellulose of the several cane varieties were accomplished through techniques of thermogravimetric analysis (TG-DTG), differential thermal analysis (DTA), differential scanning calorimetry (DSC) and infrared analysis (IV).

The DSC curves like IR ones of lignin shown a finger print of the extracted lignin from each sugarcane variety. DSC curves from bagasse with and without sucrose under oxidative atmosphere allow suggesting that the varieties RB 855156 and RB 867515 are those present high capacity to generation of calorific energy. The existent lignins in the bagasse are the responsible for the largest energy potential generated during it burns in the boilers of the plants.

Keywords: co-generation, sugarcane bagasse, lignocellulosic residue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) constituição morfológica da cana-de-açúcar; (b) localização do parênquima no colmo; (c) cana-de-açúcar.	26
Figura 2. Composição estrutural da biomassa.	35
Figura 3. Principais tipos de ligações entre unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina.	36
Figura 4. Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina.	36
Figura 5. Seção do polímero lignina.	37
Figura 6. Componentes extraídos das ligninas.	39
Figura 7. Estruturas da celulose e hemicelulose.	40
Figura 8. Representação esquemática da parede celular secundária lignificada	41
Figura 9. Oferta interna de energia correspondente ao ano de 2007.	46
Figura 10. Sonda horizontal utilizada para amostragem de cana-de-açúcar e fotografias do canhão amostrador tiradas na Usina Santa Cruz.	50
Figura 11. Conjunto desintegrador – homogeneizador.	50
Figura 12. Equipamento prepASH utilizado na determinação de umidade e cinzas para as amostras de bagaço de cana com sacarose.	52

Figura 13. Fotografia da prensa hidráulica existente na Associação dos Fornecedores de Cana de Araraquara, utilizada para a prensagem das amostras de bagaço.	56
Figura 14. Determinação de umidade e cinzas dos bagaços úmidos e com sacarose (n = 5).	59
Figura 15. Distribuição percentual média do teor de cinzas em bagaço de cana-de-açúcar a 900°C em relação à massa úmida e seca.	61
Figura 16. Gráfico comparativo da distribuição percentual média do teor de cinzas em bagaço de cana-de-açúcar obtido em mufla convencional e no prepASH.	65
Figura 17. Curvas TG/DTG do bagaço com sacarose da variedade SP 81-3250 obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).	71
Figura 18. Curvas TG/DTG do bagaço com sacarose da variedade RB 855113 obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).	71
Figura 19. Curvas TG/DTG do bagaço com sacarose da variedade RB 855156 obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).	72
Figura 20. Curvas TG/DTG do bagaço com sacarose da variedade RB 867515 obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).	72
Figura 21. Curvas DTA dos bagaços com sacarose de todas as variedades a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).	73
Figura 22. Curvas TG/DTG do bagaço sem sacarose da variedade SP 81-3250 obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).	74

Figura 23. Curvas TG/DTG do bagaço sem sacarose da variedade RB 855113 obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).	74
Figura 24. Curvas TG/DTG do bagaço sem sacarose da variedade RB 855156 obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).	75
Figura 25. Curvas TG/DTG do bagaço sem sacarose da variedade RB 867515 obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).	75
Figura 26. Curvas DTA dos bagaços sem sacarose de todas as variedades a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).	76
Figura 27. Curvas TG/DTG da lignina extraída da variedade SP 81-3250 obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).	77
Figura 28. Curvas TG/DTG da lignina extraída da variedade RB 855113 obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).	78
Figura 29. Curvas TG/DTG da lignina extraída da variedade RB 855156 obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).	78
Figura 30. Curvas TG/DTG da lignina extraída da variedade RB 867515 obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).	79
Figura 31. Curvas DTA das ligninas extraídas de todas as variedades a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).	80
Figura 32. Curvas TG/DTG da celulose e hemicelulose extraídas da variedade SP 81-3250 obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).	81

Figura 33. Curvas TG/DTG da celulose e hemicelulose extraídas da variedade RB 855113 obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).	81
Figura 34. Curvas TG/DTG da celulose e hemicelulose extraídas da variedade RB 855156 obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).	82
Figura 35. Curvas TG/DTG da celulose e hemicelulose extraídas da variedade RB 867515 obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).	82
Figura 36. Curvas DTA das celuloses e hemiceluloses extraídas de todas as variedades a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).	83
Figura 37. Curvas DSC obtidas para os bagaços com sacarose; m = 2,00 mg, vazão do gás N ₂ = 50 mL min ⁻¹ , β = 20°C/min, cadinho de alumina tampado e perfurado (φ=1 mm).	85
Figura 38. Curvas DSC dos bagaços com sacarose de todas as variedades a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min), cadinho de alumina tampado e perfurado (φ=1 mm).	86
Figura 39. Curvas DSC dos bagaços sem sacarose de todas as variedades a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min), cadinho de alumina tampado e perfurado (φ=1 mm).	88
Figura 40. Curvas DSC das ligninas extraídas de todas as variedades a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min), cadinho de alumina tampado e perfurado (φ=1 mm).	90

Figura 41. Curvas DSC das celulosas e hemicelulosas extraídas de todas as variedades a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min), cadinho de alumina tampado e perfurado ($\phi=1$ mm).	92
Figura 42. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de bagaço com sacarose de diferentes variedades de cana-de-açúcar.	94
Figura 43. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de bagaço sem sacarose de diferentes variedades de cana-de-açúcar.	95
Figura 44. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de lignina extraída do bagaço de diferentes variedades de cana-de-açúcar.	97
Figura 45. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de celulose e hemicelulose extraídas do bagaço de diferentes variedades de cana-de-açúcar.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição Química da cana-de-açúcar	27
Tabela 2. Características físico-químicas da variedade de cana-de-açúcar SP 81-3250	29
Tabela 3. Características físico-químicas da variedade de cana-de-açúcar RB 855113	30
Tabela 4. Características físico-químicas da variedade de cana-de-açúcar RB 855156	31
Tabela 5. Características físico-químicas da variedade de cana-de-açúcar RB 867515	32
Tabela 6. Variedades e características das amostras de cana-de-açúcar coletadas na usina	49
Tabela 7. Tabela de ANOVA	53
Tabela 8. Resultados de umidade e de cinzas obtidas a partir da análise termogravimétrica para as diferentes variedades de cana-de-açúcar, tratadas em conformidade com a norma ASTM - E 1756*	60
Tabela 9. Parâmetros estatísticos (média = \bar{X}) e (desvio padrão = s) para umidade e cinzas calculados a partir dos dados da Tabela 8	60
Tabela 10. Resultados de ANOVA dos ensaios para teor de umidade para todas as variedades de cana	62

Tabela 11. Resultados de ANOVA dos ensaios para teor de cinzas para todas as variedades de cana estudadas	62
Tabela 12. Resultados umidade e cinzas obtidas em mufla convencional para o bagaço com sacarose, tratadas em conformidade com as normas ASTM - E 1756* e ASTM - E 1755**	64
Tabela 13. Parâmetros estatísticos (média = \bar{X}) e (desvio padrão = s) para umidade e cinzas calculados a partir dos dados da Tabela 12	64
Tabela 14. Resultados de ANOVA dos ensaios para teor de umidade em mufla para todas as variedades de cana com sacarose	66
Tabela 15. Resultados de ANOVA dos ensaios para teor de cinzas em mufla para todas as variedades de cana com sacarose	66
Tabela 16. Resultados umidade e cinzas obtidas em mufla convencional para o bagaço sem sacarose, tratadas em conformidade com as normas ASTM - E 1756* e ASTM - E 1755**	67
Tabela 17. Parâmetros estatísticos (média = \bar{X}) e (desvio padrão = s) para umidade e cinzas calculados a partir dos dados da Tabela 16	68
Tabela 18. Resultados de ANOVA dos ensaios para teor de umidade em mufla para todas as variedades de cana sem sacarose	69
Tabela 19. Resultados de ANOVA dos ensaios para teor de cinzas em mufla para todas as variedades de cana sem sacarose	69
Tabela 20. Intervalos de temperaturas e energia de oxidação obtida para os bagaços com sacarose	86

Tabela 21. Intervalos de temperaturas e energia de oxidação obtida para os bagaços sem sacarose	88
Tabela 22. Intervalos de temperaturas e energia de oxidação obtida para a lignina extraídas do bagaço de cana-de-açúcar	90
Tabela 23. Intervalos de temperaturas e energia de oxidação obtida para a celulose e hemicelulose extraídas do bagaço de cana-de-açúcar	92
Tabela 24. Quantidades de lignina, celulose e hemicelulose extraídas do bagaço das variedades de cana-de-açúcar estudadas	100
Tabela 25. Potencial energético aproximado das frações de lignina, celulose e hemiceluloses extraídas do bagaço de cada variedade de cana-de-açúcar estudadas antes e depois da conversão energética	101
Tabela 26. Potencial energético aproximado do bagaço com e sem sacarose, das frações de lignina, celulose e hemicelulose de cada variedade de cana-de-açúcar estudadas	101

LISTA DE ABREVIATURAS

ANEEL:	Agência Nacional de Energia Elétrica
BEN:	Balanco Energético Nacional
MME:	Ministério de Minas e Energia
IIE:	Instituto Internacional de Economia
OIE:	Oferta Interna de Energia
Embrapa:	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Inmet:	Instituto Nacional de Meteorologia
MEB:	Matriz Energética Brasileira
G:	guaiacilica
G-S:	guaiacil-siringilica
H-G-S:	4-hidroxifenil-guaicil-siringila
H-G:	4-hidroxifenil-guaiacilica
I.V.:	Infravermelho
TG:	Termogravimetria
DTA:	Análise Térmica Diferencial
DSC:	Calorimetria Exploratória Diferencial
RMN:	Ressonância Magnética Nuclear
ASTM:	American Society for Testing and Materials
GW:	gigawatt
MW:	megawatt
kW:	quilowatt
Mpa:	Megapascal

GJ/t:	Giga Joule por tonelada
J/g	Joule por grama
tep:	toneladas equivalentes de petróleo
bar:	barômetro
\bar{X} :	média amostral
s:	desvio padrão amostral
ΔH_{ox}:	Intervalo de Entalpia de oxidação
$T_p/^\circ C$:	Temperatura de pico em graus Celsius
$\Delta T/^\circ C$:	Intervalo de Temperatura em graus Celsius
ANOVA:	Análise de Variância
SQ:	Soma de Quadrados
gl:	graus de liberdade
MQ:	Médias Quadráticas
MO:	Matéria Orgânica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
1.1 A cana-de-açúcar	26
1.1.1 Características das Variedades de Cana-de-açúcar	28
1.2 Biomassa Energética	33
1.3 Ligninas	36
1.4 Celulose e Hemicelulose	40
1.5 Co-geração de Energia	41
2. OBJETIVOS	48
3. MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 Variedades de cana-de-açúcar	49
3.2 Amostragem	49
3.3 Determinação Termogravimétrica de Umidade e Cinzas Empregando Analisador Térmico PrepASH® 129	51
3.4 Determinação de Umidade e Cinzas empregando Mufla Convencional	52
3.5 Análise de Variância (ANOVA)	53
3.6 Determinação de Ligninas	54
3.6.1 Extração Aquosa e Lipídica	54
3.6.2 Extração de Lignina e Celulose	55
3.7 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) / Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	56
3.8 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	57

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1 Determinação de Umidade e Cinzas em Bagaços de Cana-de-açúcar	58
4.1.1 Determinação Termogravimétrica empregando Analisador Térmico PrepASH® 129	58
4.1.2 Determinação de Umidade e Cinzas empregando Mufla Convencional	63
4.1.2.1 Bagaço de cana-de-açúcar com sacarose	63
4.1.2.2 Bagaço de cana-de-açúcar sem sacarose	66
4.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	69
4.2.1 Bagaço de cana com e sem sacarose	69
4.2.2 Lignina extraída de bagaço de cana-de-açúcar	76
4.2.3 Celulose e hemicelulose extraídas de bagaço de cana-de-açúcar	80
4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	84
4.3.1 Bagaço de cana com e sem sacarose	84
4.3.2 Lignina extraída dos bagaços de cana-de-açúcar	89
4.3.3 Celulose e hemicelulose extraídas dos bagaços de cana-de-açúcar	91
4.4 Espectros de Infravermelho (IV)	93
4.4.1 Espectros de Infravermelho do bagaço de cana com e sem sacarose	93
4.4.2 Espectros de Infravermelho da lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar	95
4.4.3 Espectros de Infravermelho da celulose e hemicelulose extraídas do bagaço de cana-de-açúcar	98
4.5 Potencial Energético do Bagaço de Cana-de-açúcar	100
5. CONCLUSÕES	102
REFERÊNCIAS	104

1. INTRODUÇÃO

O aumento da cultura da cana-de-açúcar é algo notório e contínuo, ao longo de toda a história, sendo que o Brasil é atualmente o principal produtor de cana-de-açúcar do mundo. A cana-de-açúcar é utilizada na produção de açúcar, álcool combustível, biodiesel e na co-geração de energia a partir do bagaço.

O bagaço de cana tem sido usado como combustível nas usinas sucroalcooleiras, pelo menos desde o início deste século, quando passou a substituir a lenha nas caldeiras. A maioria das usinas vende o bagaço excedente a um preço variável entre R\$ 4,00 e 14,00 por tonelada, dependendo da localização da usina em relação aos potenciais compradores. O mercado, de um modo geral, paga pela tonelada do bagaço *in natura* o mesmo preço por tonelada de cana. Isso equivale a agregar ao bagaço um valor comercial inicial proporcional a $\frac{1}{4}$ do custo da matéria prima (PELLEGRINI, 2002).

A posição geográfica das usinas e o período de safra são pontos positivos que reforçam a viabilidade dos investimentos em co-geração de energia elétrica. As usinas de cana estão localizadas na área de maior consumo de cana-de-açúcar do país e o período de colheita coincide com a seca, poupando os reservatórios das hidrelétricas (PELLEGRINI, 2002).

Uma das características fundamentais do bagaço de cana-de-açúcar é o seu poder calorífico, o qual é função do grau de umidade (50%) e do teor de açúcar residual. Como o teor de açúcar é normalmente baixo, tem-se a umidade como principal fator limitante do poder calorífico. No Estado de São Paulo e, em menor escala, no restante do país, praticamente todas as indústrias do setor sucroalcooleiro são auto-suficientes em energia elétrica em virtude da grande quantidade de bagaço gerado (ANEEL, 2006).

1.1 A Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar pertence à família das Poáceas, segundo a nova classificação, e ao gênero *Saccharum*, recebendo o nome botânico *Saccharum* spp. Compõe-se essencialmente de duas partes: uma subterrânea constituída pelos rizomas e pelas raízes e, outra, aérea, pelo colmo, folhas e flores (**Figura 1a**).

Segundo OLIVEIRA (2006), o colmo – o mais importante componente, sob o ponto de vista industrial – é constituído pelos gomos (também chamados entrenós, internódios ou meritalos), pelos nós e pelas gemas. O tecido fundamental do colmo é chamado de parênquima ou tecido suporte (**Figura 1b**), é neste que se encontram as células com a principal função de armazenar o suco açucarado da planta. A **Figura 1c** ilustra a cana-de-açúcar e os respectivos colmos.

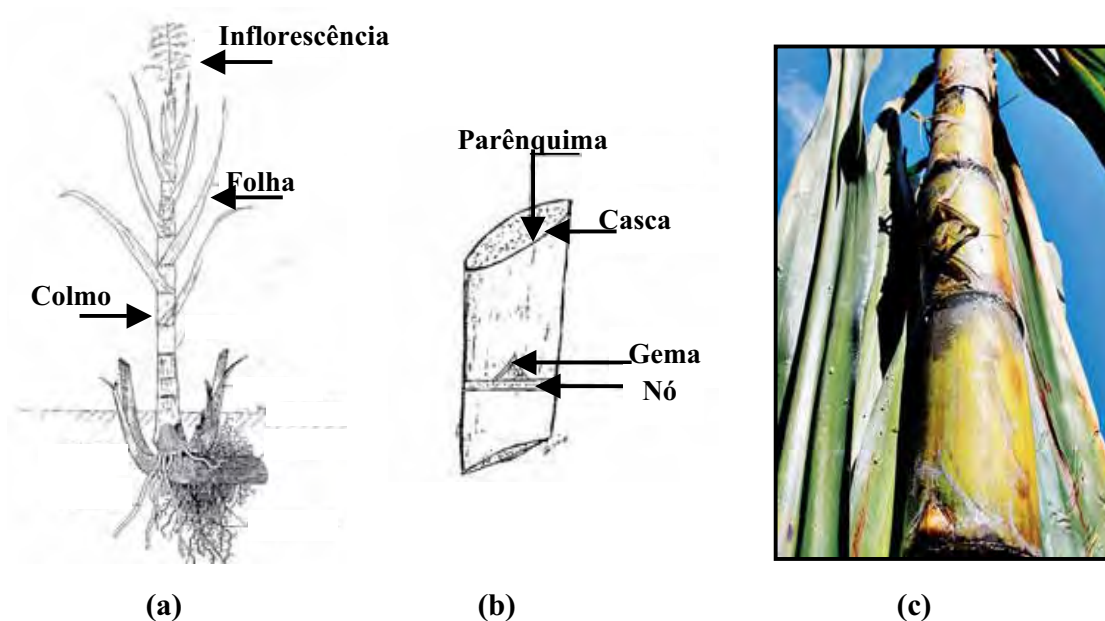


Figura 1. (a) constituição morfológica da cana-de-açúcar; (b) localização do parênquima no colmo; (c) cana-de-açúcar (OLIVEIRA, 2006).

Aproximadamente 200 países cultivam a cana-de-açúcar para produzir 1,324 milhões de toneladas de açúcar (mais de seis vezes a quantidade de açúcar de beterraba produzido). Desde 2005, o maior produtor do mundo de cana-de-açúcar é sem dúvida o Brasil. Os usos da cana-de-açúcar incluem a produção de açúcar, melados, rum, cachaça e etanol para combustível. O bagaço que resta da cana-de-açúcar é esmagado e usado para produzir energia em forma de calor, usado no moinho e gerando eletricidade para o consumo (BROSSARD; CORTEZ; BRAUNBECH, 2007).

A composição química da cana depende da interação de vários fatores: variedade, clima, solo (propriedades físicas e químicas), adubação, irrigação, florescimento, sistema de despalha (manual ou a fogo), tempo decorrido após a última colheita, condições e tempo de armazenamento. Uma referência da composição química da cana-de-açúcar está apresentada na

Tabela 1.

Tabela 1. Composição Química da cana-de-açúcar (OLIVEIRA, 2006)

FIBRA.....	10,0-16,0%
CALDO.....	84,0-90,0%
Água.....	75,0-82,0%
Sólidos solúveis.....	18,0-25,0%
Açúcares.....	15,5-24,0%
Sacarose.....	4,5-24,0%
Glicose.....	0,2- 1,0%
Frutose.....	0,0- 0,5%
Não-açúcares.....	1,2- 2,5%
Orgânicos.....	0,8- 1,8%
(Aminoácidos, gorduras, ceras, materiais corantes, ácidos,etc.)	
Inorgânicos.....	0,2- 0,7%
(Sílica, potássio, fósforo, cálcio, magnésio, sódio, ferro, enxofre e cloro)	

1.1.1 Características das Variedades de Cana-de-açúcar

Algumas das considerações importantes ao escolher uma variedade apropriada incluem produção de cana, qualidade do suco, faixa etária, adaptação às condições de cultivo, tipo de solo, regime de irrigação, potencial de safra, resistência a pestes e doenças e condições de cultivo adversas (UDOP, 2008).

Entre as atribuições de variedades desejáveis se encontram: o alto potencial de cultivo, o alto conteúdo de sacarose, a boa aparência do campo, a grande capacidade de perfilhamento, os talos médio-grossos a grossos e longos, os internódios longos, o hábito de crescimento ereto, o não-alojamento de detritos, a falta de florescimento ou o pouco florescimento, a boa capacidade de safra, a ausência de espinhos na bainha da folha, a ausência de divisões nos talos, o menor espalhamento da gema e a resistência a problemas locais prevalentes (UDOP, 2008).

Para se ter máxima produtividade, é importante que cada produtor selecione, dentre as variedades ofertadas pelas instituições de melhoramento, aquelas que atendem melhor aos requisitos locais. Se o potencial de produtividade não difere muito entre elas, a escolha deve ser feita priorizando a minimização de custos de manejo e de colheita, ao mesmo tempo em que atenda aos requisitos relacionados à maturação e ao volume de matéria-prima a ser entregue na indústria em cada período de safra. É importante procurar diminuir os riscos em relação a potenciais de doenças, até mesmo aquelas que ainda não ocorreram, sempre que possível diversificando com variedades de menor parentesco entre si (MELLO *et al.*, 2006). Algumas características físicas das variedades estudadas neste trabalho estão apresentadas nas **Tabelas 2 - 5**.

Tabela 2. Características físico-químicas da variedade de cana-de-açúcar SP 81-3250 (Adaptado de UDOP, 2006)

Características	Doenças e Pragas
<p style="text-align: center;">Brotação</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cana-planta: boa - Cana-soca - colheita manual queimada: boa - Cana-soca - colheita mecânica crua: regular Velocidade de crescimento: regular Porte:... médio Hábito de crescimento:... ereto Fechamento entrelinhas:... bom Tombamento:... raro Produção agrícola:... alta Maturação:... média/tardia Teor de açúcar:... alto Teor de fibra:... médio Floração:... eventual Adaptabilidade:... ampla Estabilidade:... boa Resistência à seca:... alta Herbicidas:... tolerante Época de corte:... set. a nov. Densidade do colmo:... alta 	<ul style="list-style-type: none"> Carvão:... intermediária Escaldadura:... resistente Ferrugem:... resistente Estrias vermelhas:... suscetível Falsa estrias vermelhas:... intermediária Mosaico:... intermediária Podridão abacaxi:... suscetível Nematóides:... suscetível Complexo broca-podridão:... intermediária <p style="text-align: center;">Destaques</p> <ul style="list-style-type: none"> - Boas respostas a maturadores. - Rendimento de corte manual e densidade de carga altos. - Boa adaptação a espaçamento reduzido. - Resposta ao melhor ambiente e produção em regiões sem limitações térmicas.
<p style="text-align: center;">Observações para manejo</p> <div style="display: flex; align-items: flex-start;">  <ul style="list-style-type: none"> - Evitar solos com alta infestação de nematóides ou adequar procedimentos de controle - Realizar colheita da cana-planta antes de julho com auxílio de maturadores, se necessário. - Má brotação das socas por pisoteio em solos argilosos úmidos. - Colheita das socas sempre após agosto quando manejada em ambientes de baixo potencial de produção. - Ocorrência de podridão abacaxi em plantio tardio (abril a junho), principalmente em solos argilosos. - Evitar corte em julho/agosto nos solos argilosos e ressecados. - Falhas eventuais em plantio mecanizado de toletes. </div>	

Tabela 3. Características físico-químicas da variedade de cana-de-açúcar **RB 855113** (Adaptado de UDOP, 2006)



Características	Doenças e Pragas
<p style="text-align: center;">Brotação</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cana-planta: muito boa - Cana-soca - colheita manual queimada: boa - Cana-soca - colheita mecânica crua: boa Velocidade de crescimento:... lento Porte:.... médio/baixo Hábito de crescimento:... ereto Fechamento entrelinhas:... bom Tombamento:... raro Produção agrícola:... alta Maturação:... média Teor de açúcar:... alto Teor de fibra:... baixo Floração:... raro Adaptabilidade:... alta Estabilidade:... boa Resistência à seca:... média Herbicidas:... sensível Época de corte:... jul/ago Densidade do colmo:... alta 	<p>Carvão:... resistente</p> <p>Escaldadura:... resistente</p> <p>Ferrugem:... resistente</p> <p>Estrias vermelhas:... suscetível</p> <p>Falsa estrias vermelhas:... suscetível</p> <p>Mosaico:... resistente</p> <p>Podridão abacaxi:... resistente</p> <p>Nematóides:... suscetível</p> <p>Complexo broca-podridão:... resistente</p> <p style="text-align: center;">Destaques</p> <ul style="list-style-type: none"> - Boas respostas a maturadores. - Rendimento de corte manual e densidade de carga altos. - Boa adaptação a espaçamento reduzido. - Resposta ao melhor ambiente e produção em regiões sem limitações térmicas.
	<p style="text-align: center;">Observações para manejo</p> <ul style="list-style-type: none"> - Utilizar em ambientes de regular a bom potencial de produção de preferência com média textura de solo. - Seca muito prolongada em solos pesados pode prejudicar a brotação das socas. - Cuidado na aplicação de herbicida em pós-emergência da cana, embora tenha boa capacidade de recuperação. - Fazer controle de nematóides em áreas infestadas. - Comprometimento da safra posterior quando colhida tardiamente

Tabela 4. Características físico-químicas da variedade de cana-de-açúcar **RB 855156** (Adaptado de UDOP, 2006)

Características	Doenças e Pragas
<p style="text-align: center;">Brotação</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cana-planta: boa - Cana-soca - colheita manual queimada: boa - Cana-soca - colheita mecânica crua: boa Velocidade de crescimento:... regular Porte:... médio Hábito de crescimento:... semi-decumb. Fechamento entrelinhas:... bom Tombamento:... freqüente Produção agrícola:... alta Maturação:... super precoce Teor de açúcar:... alto Teor de fibra:... baixo Floração:... freqüente Adaptabilidade:... alta Estabilidade:... boa Resistência à seca:... alta Herbicidas:... tolerante Época de corte:... abr/mai Densidade do colmo:... alta 	<p>Carvão:... resistente</p> <p>Escaldadura:... resistente</p> <p>Ferrugem:... resistente</p> <p>Estrias vermelhas:... resistente</p> <p>Falsa estrias vermelhas:... resistente</p> <p>Mosaico:... resistente</p> <p>Podridão abacaxi:... resistente</p> <p>Nematóides:... intermediária</p> <p>Complexo broca-podridão:... resistente</p> <p style="text-align: center;">Destaques</p> <ul style="list-style-type: none"> - Sendo super precoce, dá elevado retorno econômico no mês de abril em qualquer tipo de solo. - Boa resposta a maturadores. - Boa produtividade agrícola, mesmo em ambientes restritivos de produção, especialmente nas socas. - Excelente capacidade de brotação em soqueiras. - Resistência à seca.
<p style="text-align: center;">Observações para manejo</p> <div style="display: flex; align-items: flex-start;">  <ul style="list-style-type: none"> - Colher sempre no início da safra. - Usar sempre mudas em ótimas condições vegetativas (não maduras). - Falhas na brotação inicial em solos mal preparados, ou plantios com excessiva cobertura de terra. - Assoreamento do sulco em plantio de jan/fev, com prejuízos à brotação. </div>	

Tabela 5. Características físico-químicas da variedade de cana-de-açúcar **RB 867515** (Adaptado de UDOP, 2006)

Características	Doenças e Pragas
<p style="text-align: center;">Brotação</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cana-planta: muito boa - Cana-soca - colheita manual queimada: boa - Cana-soca - colheita mecânica crua: boa Velocidade de crescimento:... rápido Porte:... alto Hábito de crescimento:... ereto Fechamento entrelinhas:... bom Tombamento:... eventual Produção agrícola:... alta Maturação:... média Teor de açúcar:... alto Teor de fibra:... médio Floração:... eventual Adaptabilidade:... ampla Estabilidade:... boa Resistência à seca:... média Herbicidas:... tolerante É poca de corte:... ago a nov Densidade do colmo:... alta 	<p>Carvão:... resistente</p> <p>Escaldadura:... resistente</p> <p>Ferrugem:... resistente</p> <p>Estrias vermelhas:... intermediária</p> <p>Mosaico:... resistente</p> <p>Podridão abacaxi:... resistente</p> <p>Nematóides:... intermediária</p> <p>Complexo broca-podridão:... resistente</p> <p style="text-align: center;">Destaques</p> <ul style="list-style-type: none"> - Crescimento rápido com alta produtividade agrícola. - Apresenta alto teor de sacarose, com curva de maturação semelhante a da RB72454. - Ótima brotação das socas, mesmo colhidas sem queima. - Boa opção para plantio como cana-de-ano.
	<p style="text-align: center;">Observações para manejo</p> <ul style="list-style-type: none"> - Utilizar em ambientes de médio a baixo potencial de produção, para colheita do meio de safra em diante. - Não deve ser plantada em solos argilosos de boa fertilidade onde pode ocorrer ataque de estrias vermelhas. - Quebra de palmito em épocas de intensa vegetação, principalmente na periferia dos talhões. - Ambientes de produção muito favoráveis induzem produtividades agrícolas muito altas.

1.2 Biomassa Energética

A biomassa é a matéria de origem orgânica, animal ou vegetal, capaz de ser aproveitada para gerar eletricidade, com a vantagem de ser uma fonte renovável. É utilizada como combustível nas termelétricas, sendo que a sua produção pode ocorrer pelo aproveitamento de lixo residencial e comercial ou resíduo de processos industriais, como serragem, bagaço de cana e cascas de árvores ou de arroz.

A partir da biomassa podem ser produzidos combustíveis sólidos, líquidos e gasosos. Assim independentemente da forma e da fonte de energia utilizada, ela tem se mostrado, ao longo de décadas, um dos mais determinantes fatores de desenvolvimento econômico e social dos países industrializados e, por extensão, se tornado igualmente determinante em muitos aspectos da vida econômica e social no contexto atual. O Brasil ostenta uma elevada taxa de incidência de energia solar, condições climáticas favoráveis e grandes áreas apropriadas para a agricultura e silvicultura, apresenta todas as condições necessárias ao processo natural de bioconversão para produção de biomassa, quer seja para fins energéticos ou para produção de alimentos (COUTO et al., 2004).

O Brasil se destaca entre as economias industrializadas pela elevada participação das fontes renováveis em sua matriz energética. Isso se explica por alguns privilégios da natureza, como uma bacia hidrográfica com vários rios de planalto, fundamental à produção de eletricidade (14%), e o fato de ser o maior país tropical do mundo, diferencial positivo para a produção de energia de biomassa (27%). A energia provém de quatro fontes de biomassa: as derivadas de cultivos ricos em carboidratos ou amiláceos, que geram o etanol; as derivadas de lipídios vegetais e animais, que geram o biodiesel; a madeira, que pode gerar o metanol, briquetes ou carvão vegetal; e os resíduos e dejetos da agropecuária e da agroindústria, que podem gerar calor e energia elétrica. Em todas elas o Brasil tem vantagens comparativas na produção e pode criar

vantagens competitivas para ser líder mundial no biomercado e no mercado internacional de energia renovável (EMBRAPA, 2006).

A maior experiência de produção de energia com biomassa é a queima do bagaço de cana nas caldeiras de usinas, cuja eficiência poderia aumentar em 35% com a gaseificação ou redução de sua umidade, que chega a 50%. A gaseificação por calor indireto vem sendo estudada na Universidade Estadual de Pernambuco. Associada aos catalisadores como alumina e zinco, a gaseificação aumenta a produção de hidrogênio (H₂) e de monóxido de carbono (CO) e diminui a produção de dióxido de carbono (CO₂) (LIANA; CAMPANILI, 2000).

De acordo com PELLEGRINI (2002), entre as diversas formas de aproveitamento do bagaço de cana, destaca-se o seu valor como combustível em substituição aos derivados de petróleo, especialmente óleo combustível e lenha. O bagaço proporciona às empresas sucroalcooleiras o privilégio da auto-suficiência de energia térmica e da possibilidade de auto-suficiência em energia elétrica, condições essas inexistentes na maioria das atividades industriais. O bagaço de cana, dentre as biomassas, é aquele que reúne os melhores atributos econômicos para ser industrializado e competir comercialmente com o óleo combustível em virtude das seguintes vantagens:

- ↳ Ter uma lavoura organizada, cujos custos são debitados no produto nobre: açúcar e/ou álcool;
- ↳ Ter todo o sistema de transporte campo-indústria organizado e ocorrendo por conta do mesmo produto nobre;
- ↳ Ser produzido em grandes quantidades, concentradas em um ponto específico.

O setor de cana-de-açúcar passa hoje por uma transição, evoluindo de sistemas a vapor de baixa pressão (até 20 bar) para sistemas a alta pressão (até 80 bar), permitindo sair da auto-

suficiência em energia elétrica para a geração de alguns Giga Watts - GW excedentes. De acordo com VIDAL; SANTOS; SANTOS (2006), a utilização destas tecnologias, com os custos atuais, é economicamente viável em comparação com custos comerciais da energia (o investimento estimado na indústria de açúcar é de R\$ 725-1100/kW adicional, excedente, para sistemas em baixa pressão e alta pressão, 2,2-8,0 Mega Pascal - Mpa, respectivamente). Há um grande aumento na implantação destes sistemas, nos últimos 12 meses, sendo que investimentos até R\$ 1350/kW são viáveis, no caso de usinas de açúcar. Nas usinas de cana-de-açúcar, sistemas de queima direta poderão gerar adicionais de até 2,4-2,7 GW (base anual) se usarem cerca de 30% da palha em adição ao bagaço (ou até 3,4 GW, com 40% de palha).

Nas próximas décadas, a biomassa deverá ser base da energia renovável e insumo para a indústria química. Especialistas acreditam que ela movimentará o maior volume de recursos das transações agrícolas internacionais, a partir de 2050. A biomassa – 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 (HALL; RAO, 1999). A biomassa apresenta em sua composição estrutural, três componentes principais (celulose, hemicelulose e lignina), os quais estão representados na **Figura 2**.

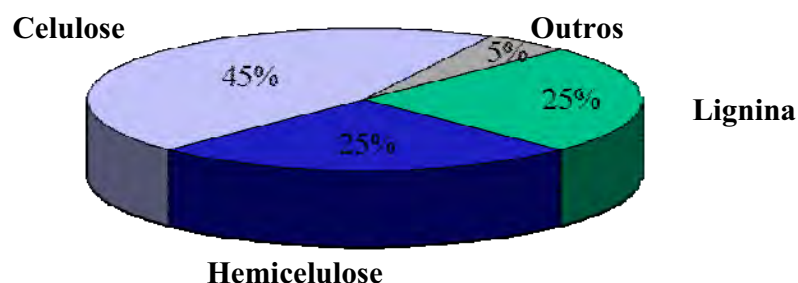


Figura 2. Composição estrutural da biomassa (SELVAM et al., 2006).

1.3 Ligninas

O termo lignina foi introduzido em 1838 por Anselme Payen para designar o resíduo solúvel obtido no tratamento da madeira por ácido nítrico concentrado, ficando por um longo tempo a constituição química deste resíduo na obscuridade. Peter Klason em 1917 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. Em 1940, estudos baseados em reações clássicas da química orgânica levaram a concluir que, de uma forma geral, a lignina era constituída de unidades fenilpropanóides, **Figura 3**, unidas por ligações éter e carbono. Em 1954, Lange propõe que as principais unidades aromáticas presentes na estrutura da lignina eram a *p*-hidroxifenila, guaiacila e siringila, **Figura 4** (CAMARGO, 2003).

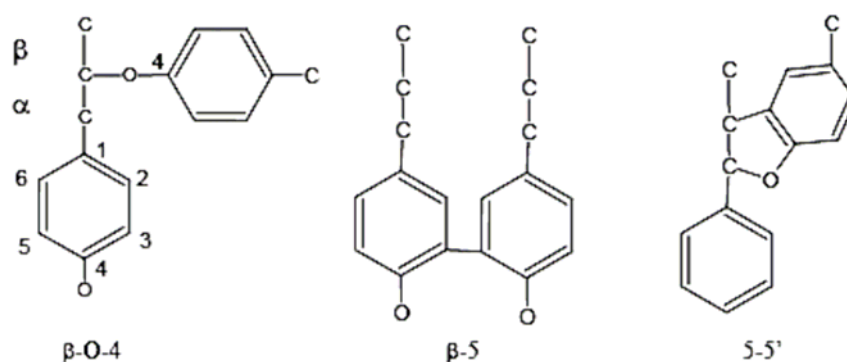


Figura 3. Principais tipos de ligações entre unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina (CAMARGO, 2003).

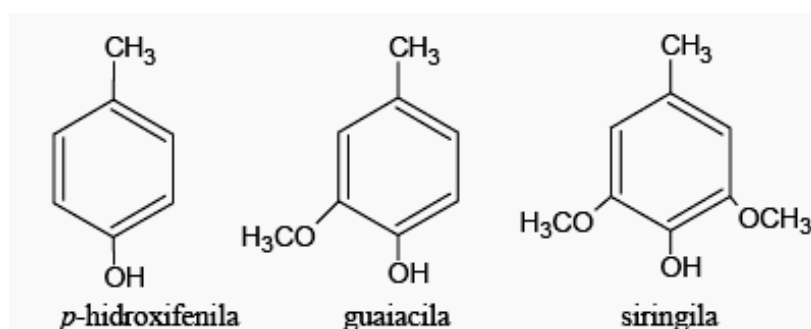


Figura 4. Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina (CAMARGO, 2003).

As ligninas são substâncias de estruturas complexas, **Figura 5**, macromoléculas tridimensionais de origem fenilpropanóidica (C_9 ou C_6C_3), constituídas de unidades básicas de p-hidroxifenilpropano, guaiacilpropano e siringilpropano. Elas têm grande importância no transporte de água, nutrientes e metabólitos (SALIBA *et al.*, 2001) e atuam como uma substância cimentante dos polissacarídeos da parede celular, tanto química como fisicamente, dando maior resistência mecânica aos vegetais bem como proteção contra agentes patógenos externos (LACERDA, 2001).

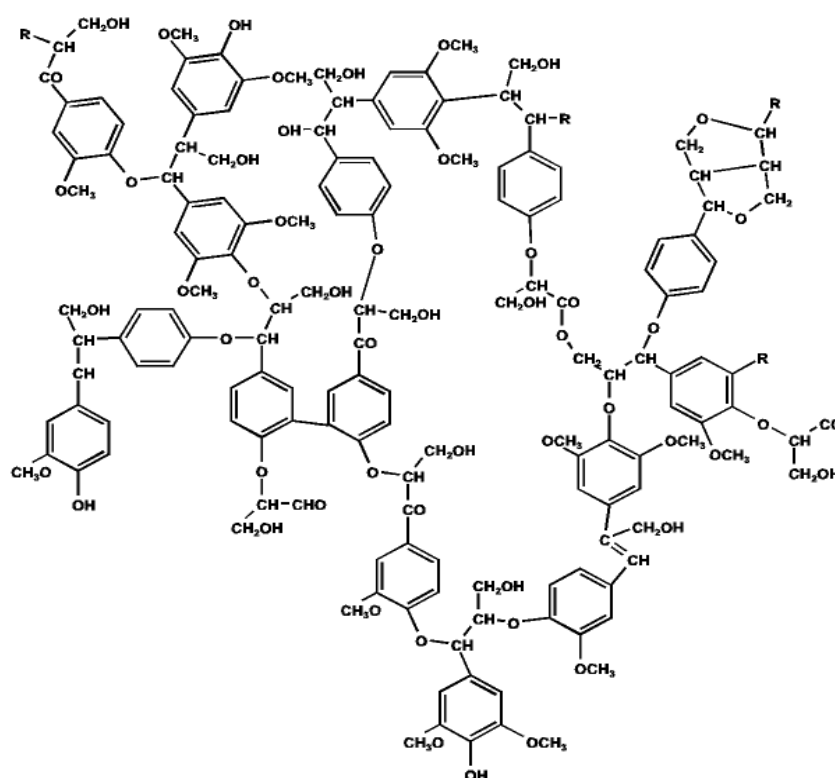


Figura 5. Seção do polímero lignina (LACERDA, 2001).

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. A 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 de lignina, 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 absorbância da mesma no comprimento de onda a 280nm (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). Através 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 H^1 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 apresentaria a mesma estrutura encontrada *in situ*. Há, ainda, trabalhos utilizando acetona ou mistura dioxano/solução aquosa de HCl, para extração da lignina e que não causam mudanças na estrutura da molécula (FUKUSHIMA; HATFIELD, 2003; KHAN; ASHRAF; MALHOTRA, 2004; ABREU *et al.*, 2006).

Dentre as diversas aplicações da lignina, destacam-se a obtenção de óleos com características semelhantes ao petróleo, a produção de fenol, ácido acético e vanilina como produtos principais, muito interessantes para a indústria química. 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 6**.

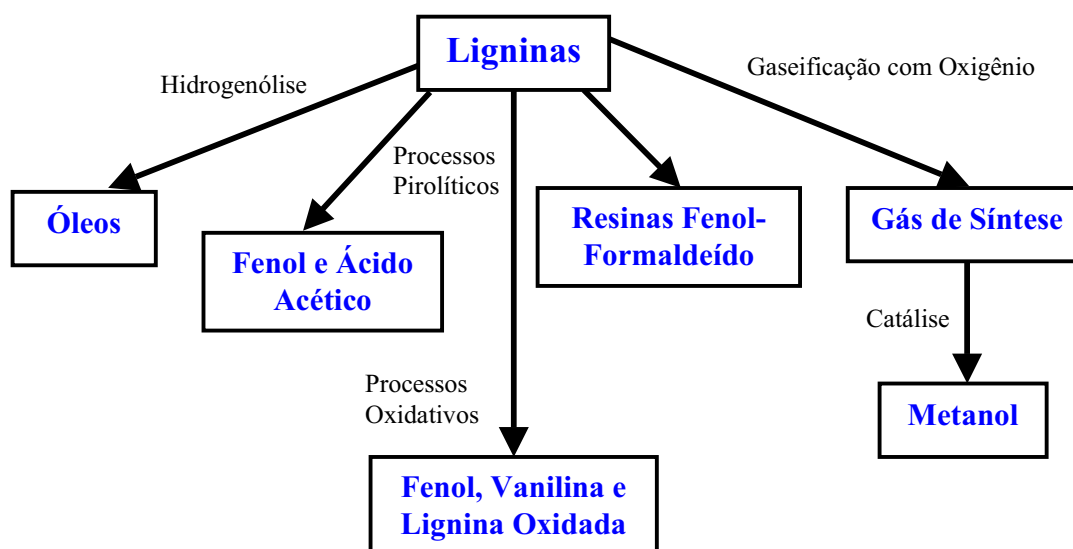


Figura 6. Componentes extraídos das ligninas (Adaptado de SCHUCHARDT; RIBEIRO; GONÇALVES, 2001).

1.4 Celulose e Hemicelulose

Anselm Payen, em 1838 foi quem reconheceu a existência da celulose como material constituinte de células de plantas. A celulose ocorre na forma de fibras puras de algodão, em combinação com outros materiais, como a lignina e a hemicelulose, em madeiras, folhas de plantas, bagaço de cana, etc (KLEMM, 2005).

A celulose é um polímero linear formado por unidades de glicose com grau de polimerização entre 7 000 e 10 000. Possui fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, com um valor mínimo de $n = 200$, e possui uma grande cadeia polimérica, com repetições de unidades de β -glicose. Na cadeia da celulose, as unidades glicoses são formadas por membros com seis ligações, chamadas de piranoses. Elas estão ligadas por átomos de oxigênio entre o C-1 da piranose e o C-4 do próximo anel (CELLULOSE, 2007).

As hemiceluloses são conjuntos de polímeros ramificados e amorfos baseados em hexoses, pentoses e ácido glicurônico. Possuem baixos graus de polimerização (50 - 300) e são facilmente hidrolizáveis (RESENDE, 2003). As estruturas da celulose e hemicelulose são apresentadas na **Figura 7**.

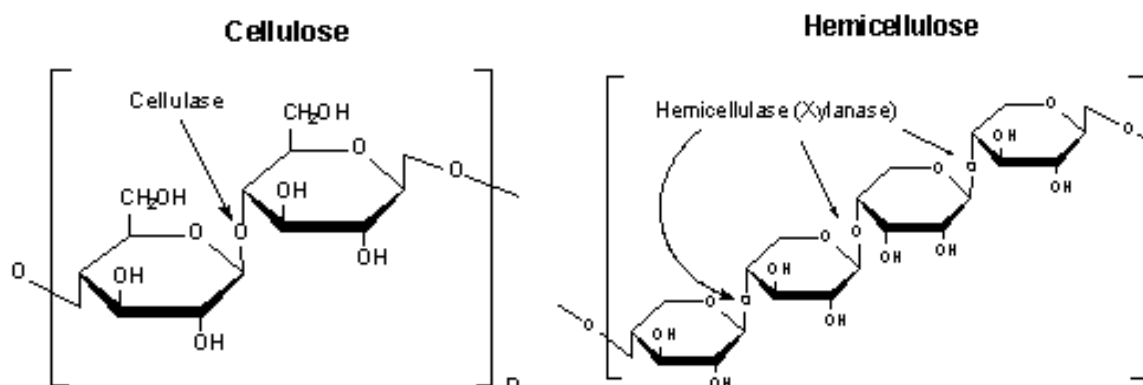


Figura 7. Estruturas da celulose e hemicelulose (BOUDET et al., 2003).

A celulose é o maior biopolímero presente na natureza e possui grande importância econômica mundial, sendo o principal constituinte do algodão (acima de 94%) e da madeira (acima de 50%). Juntos, tais produtos formam as maiores fontes de celulose para distintas aplicações, tais como: papéis, indústrias têxteis, materiais de construção, bem como, derivados de celulose: rayon e acetato de celulose (BROWN, 2007). 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 8**.

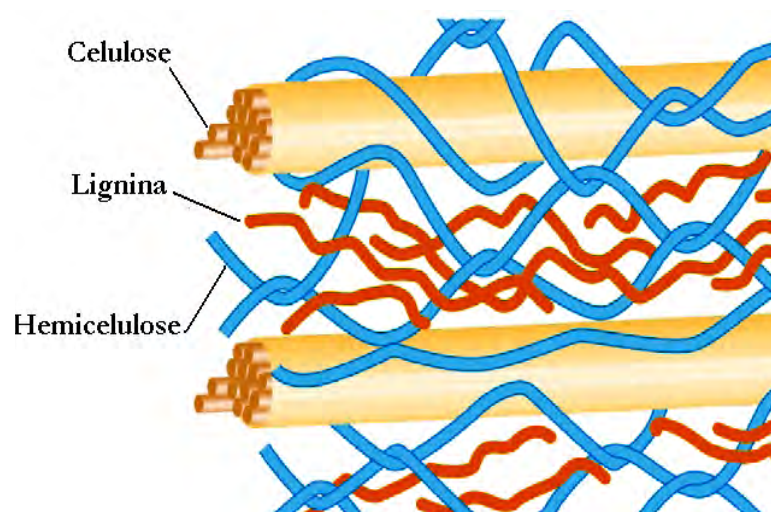


Figura 8. Representação esquemática da parede celular secundária lignificada. Adaptado de BOUDET *et al.*, 2003.

1.5 Co-geração de Energia

A co-geração de energia a partir do bagaço de cana-de-açúcar tem ganhado grande importância econômica. As tecnologias disponíveis produzem baixo nível de emissão, resultando ainda na redução dos impactos ambientais. Segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL (2006), o bagaço de cana representa 2,25% na matriz de energia elétrica.

De acordo com VIDAL (2006), do ponto de vista da importância do setor sucroalcooleiro para a preservação do meio ambiente, há consenso no mercado internacional de que o Brasil continuará liderando o *ranking* dos países produtores de energia alternativa e limpa, na medida em que existe um potencial de dimensão continental de áreas inexploradas.

Apesar dos inúmeros inconvenientes causados durante o período de racionalização de energia, que se estendeu até Março de 2002, o momento se tornou propício à retomada da introdução de novas fontes de energia primária na Matriz Energética Nacional (COELHO, 1999), como forma de complementação energética.

Dentro deste contexto, foi desenvolvida a base para o Programa Prioritário de Termelétricas, instituído em 2000 pelo Ministério de Minas e Energia - MME. Este Programa contemplou a geração termelétrica a gás natural importado da Bolívia em sistemas convencionais e de co-geração, abrindo espaço para a co-geração a partir do bagaço de cana. Dessa forma, a utilização da biomassa para geração de energia pode vir a se constituir num apoio à oferta de energia, não apenas nos momentos de crise energética, mas como um incremento à oferta de energia dentro do sistema interligado (PELLEGRINE, 2002).

O governo brasileiro tem defendido, em negociações internacionais, a ampliação de novas fontes renováveis nas matrizes energéticas dos países, de modo que os futuros impactos no meio ambiente sejam minorados. Um dos primeiros passos da ação governamental será a ação integrada da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa, do Instituto Nacional de Meteorologia - INMET e de outros parceiros na elaboração do plano estratégico de expansão da lavoura canavieira e das lavouras de oleaginosas, contemplando, além dos aspectos agronômicos e agroclimáticos, também o sócio ambiental e de logística. Uma das diretrizes do plano será promover a desconcentração regional da produção, como verificados com a cana-de-açúcar no estado de São Paulo, onde mais de 70% do suprimento das unidades industriais são de cana

cultivada pela própria empresa, o que exclui da cadeia produtiva os pequenos e médios fornecedores (EMBRAPA, 2006).

De acordo com autores, Embrapa (2006), inicialmente o bagaço – 25% a 30% do peso da cana processada – era utilizado nas usinas como substituto da lenha para geração de calor. Mais recentemente vem sendo utilizado para gerar vapor, com flexibilidade para ser transformado em outras formas de energia, como calor, eletricidade ou tração mecânica. O aumento do custo da energia elétrica e do petróleo tornou atraente a utilização do bagaço para a co-geração.

Como a aplicação do processo está ainda no início, existe grande espaço de melhoria tecnológica para maximizar sua eficiência. As amplas possibilidades da co-geração foram percebidas pelos formuladores da política energética brasileira. A ANEEL (Resolução Normativa nº 109, de 26.10.2004) instituiu a Convenção de Comercialização de Energia Elétrica, 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, 2006).

O potencial autorizado pela ANEEL para empreendimentos de co-geração é de 1.376,5 Mega Watts - MW, considerando-se apenas centrais geradoras que utilizam bagaço de cana-de-açúcar (1.198,2 MW), resíduos de madeira (41,2 MW), biogás ou gás de aterro (20 MW) e licor negro (117,1 MW). De acordo com a Embrapa (2006), no ano de 2006, três novas centrais geradoras a partir do bagaço de cana entraram em operação comercial no País, inserindo 60 MW à matriz de energia elétrica nacional.

Com o álcool combustível e a co-geração de eletricidade a partir do bagaço, a cana-de-açúcar é, hoje, a maior fonte de energia renovável do Brasil. Segundo o Balanço Energético

Nacional - BEN, a participação da biomassa na matriz energética brasileira é de 27%; sendo, a partir do bagaço de cana-de-açúcar, de 12,6%; da utilização de lenha de carvão vegetal, de 11,9%; e de outras fontes, de 2,5%. Dos quase 6 milhões de hectares cultivados com cana-de-açúcar no País, cerca de 85% estão na Região Centro-Sul, principalmente em São Paulo (60%), sendo os 15% restantes cultivados nas Regiões Norte e Nordeste (BRASIL, 2007).

SOUZA (2006) ressalta que a energia gerada nas usinas sucroalcooleiras tem sido capaz de suprir não somente o consumo de eletricidade no processo industrial, como também seu excedente tem sido comercializado em distribuidoras locais de energia elétrica. O autor destaca ainda que a entrada dessa energia co-gerada no sistema elétrico coincide com o aumento do índice pluviométrico (estação de seca), quando os reservatórios das usinas hidrelétricas apresentam baixos níveis de armazenamento de água.

De acordo com COUTO, et al. (2004), as usinas utilizam na geração de suas próprias necessidades de vapor em torno de 80-85% do bagaço disponível. Todavia, pelo melhoramento do balanço energético no processamento da cana, pode-se chegar a valores percentuais bem maiores, permitindo um excedente de 30-35% do bagaço produzido, que poderia ser comercializado.

Afora o bagaço, restam ainda a palha e os ponteiros, que representam outros 55% da energia acumulada no canavial. Esse percentual, a maior parte deixada no campo, pode representar até 30% da biomassa total da cana. Seu poder calorífico superior é da ordem de 15 Giga Joule/tonelada - GJ/t, e o inferior, cerca de 13 GJ/t (EMBRAPA, 2006). Todo esse potencial, que pode mais do que dobrar a quantidade de energia que se obtém da cana, é muito pouco aproveitado, na maioria dos casos, é queimado no campo.

MACEDO (2005) destaca que nos anos 70 a abundância de energia hidroelétrica conduzia a uma legislação que impedia a venda de excedentes de energia para a rede, desestimulando as

usinas a desenvolver plantas de co-geração mais eficientes. Porém, o autor destaca que nos últimos 20 anos este cenário vem se modificando e as usinas estão evoluindo tecnologicamente os sistemas de geração de energia. Caldeiras com maior desempenho e a capacidade de turbogeradores com potência nominal acima de 20 MW e com eficiências acima de 75% estão sendo comercializados.

A demanda projetada de energia no mundo aumentará 1,7% ao ano, de 2000 a 2030, quando alcançará 15,3 bilhões de toneladas equivalentes de petróleo - tep por ano, de acordo com o cenáriobase traçado pelo Instituto Internacional de Economia - IIE. Os combustíveis fósseis responderão por 90% do aumento projetado na demanda mundial, até 2030, se não ocorrerem alterações na matriz energética mundial (MUSSA, 2003). A produção de energia elétrica pela co-geração resultante do aproveitamento do bagaço, das palhas e dos ponteiros da cana é apenas uma das novas alternativas de desenvolvimento da indústria sucroalcooleira.

Já nos primeiros meses de 2008, foram feitos levantamentos preliminares que permitiram compor uma idéia concisa da Oferta Interna de Energia – OIE e de outras estruturas energéticas. Tais levantamentos indicam que a demanda total de energia no Brasil em 2007, atingiu 238,3 milhões de tep, montante 5,4% superior à demanda verificada em 2006, e equivalente a cerca de 2% da energia mundial, **Figura 9**. Em relação a 2006, a demanda por energia renovável no Brasil cresceu em todas as fontes, ficando a lenha com o menor desempenho. Pela primeira vez a participação da energia “hidráulica e eletricidade” foram suplantadas pelos “derivados da cana-de-açúcar” na Matriz Energética Brasileira - MEB. De fato, os derivados da cana-de-açúcar, com participação de 15,7% na MEB e de 34,3% nas fontes renováveis, suplantaram, respectivamente, os 14,9% e 32,5% da “hidráulica e eletricidade” (BRASIL, 2008).

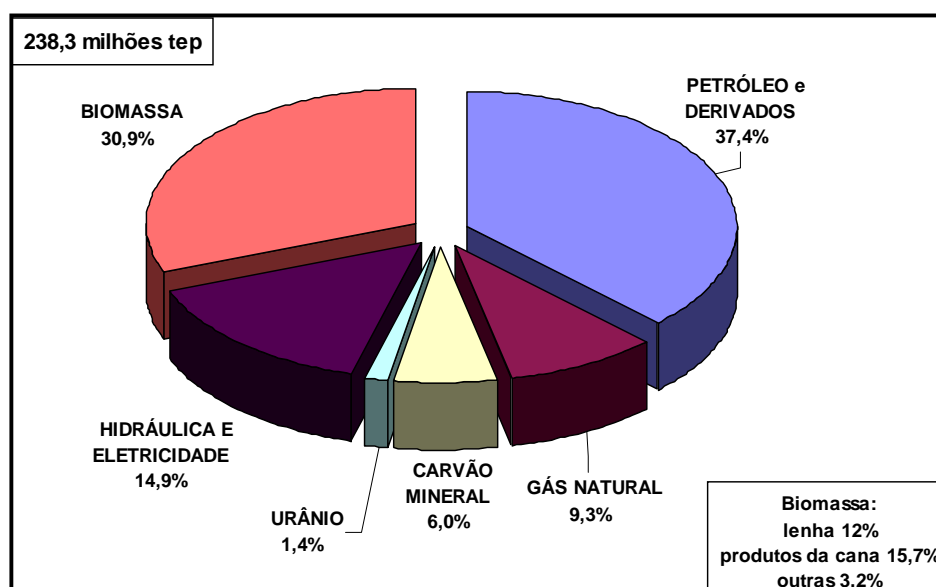


Figura 9. Oferta interna de energia correspondente ao ano de 2007 (Adaptado de BRASIL, 2008).

O aumento na demanda total por energia se deu com incremento no uso das fontes renováveis (hidráulica, biomassa e outras). De fato, houve crescimento de 7,2% na energia proveniente dessas fontes, enquanto que as não-renováveis (petróleo e derivados, gás natural, carvão mineral e urânio) cresceram 3,9%. Com isso, a energia renovável passou a representar 45,8% da MEB em 2007 (BRASIL, 2008).

Alternativamente à co-geração, o bagaço ainda pode ter uso fora das usinas e destilarias, como insumo volumoso de ração animal, na fabricação de papel, na fabricação de elementos estruturais e até na produção de álcool combustível adicional, por hidrólise. Na verdade, tecnologias de produção de etanol a partir da hidrólise do bagaço estão em desenvolvimento e poderão atingir estágio comercial em 10 a 15 anos (EMBRAPA, 2006). Portanto, passa a ser importante o custo de oportunidade do aproveitamento do bagaço, em virtude das múltiplas alternativas disponíveis.

Assim, um dos nossos maiores problemas é quantificar e qualificar a produção de energia elétrica a partir da biomassa, no caso, o bagaço da cana-de-açúcar, visando um uso mais racional de suas partes e do todo, levando em consideração o seu valor de mercado e seu custo econômico, contábil, ambiental e para o desenvolvimento de novas tecnologias, fontes ou formas de energia.

2. OBJETIVOS

Este estudo visa caracterizar e avaliar o comportamento térmico do bagaço da cana-de-açúcar empregando diferentes variedades de cana (SP 81-3250, RB 855113, RB 815156 e RB 867515), buscando proceder a uma triagem, a fim de obter evidência objetiva da potencialidade de cada variedade para a geração de energia termoelétrica e ou para a aplicação na produção de álcool. Serão conduzidas para tais finalidades a extração e quantificação de biomassa e material lignocelulósico, assim como a validação dos métodos, dentro dos conceitos da Metrologia em Química, para garantir a qualidade dos resultados.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Variedades de cana-de-açúcar

Para a escolha das variedades de cana-de-açúcar foram avaliados fatores como variedade de solo, abundância, características físico-químicas e quantidade de açúcar total recuperável, os quais influenciam na qualidade da cana e conseqüentemente no bagaço que será aplicado para a geração de energia. As variedades de cana-de-açúcar correspondentes à RB se referem à época da República do Brasil e a variedade SP, ao estado de São Paulo, sendo que os dois primeiros números presentes na denominação das variedades correspondem ao primeiro ano do plantio. As variedades utilizadas neste estudo, assim como suas características, estão apresentadas na **Tabela 6**.

Tabela 6. Variedades e características das amostras do bagaço de cana-de-açúcar coletadas na usina (Adaptado de PMGCA, 2005)

Amostra	Variedade	Característica
1	SP 81-3250	Rica e Produtiva
2	RB 855113	Porte e Fechamento
3	RB 855156	Precoce
4	RB 867515	Rústica

3.2 Amostragem

As amostras do bagaço foram coletadas na Usina Santa Cruz, localizada na região de Araraquara, durante todo o período de safra (maio a novembro/2007). Foram utilizadas amostras originais, coletadas diretamente da produção. As amostras foram coletadas por um canhão de uma sonda horizontal, **Figura 10**, conforme Norma N-025 (CONSECANA, 2006).



Figura 10. Sonda horizontal utilizada para amostragem de cana-de-açúcar e fotografias do canhão amostrador tiradas na Usina Santa Cruz.

Após a coleta, as amostras de cana foram desintegradas e homogeneizadas em betoneiras adaptadas com raspador, de maneira a impedir a retenção da amostra no fundo do tambor, **Figura 11**, sendo condicionadas em sacos plásticos devidamente identificados para posteriores análises.

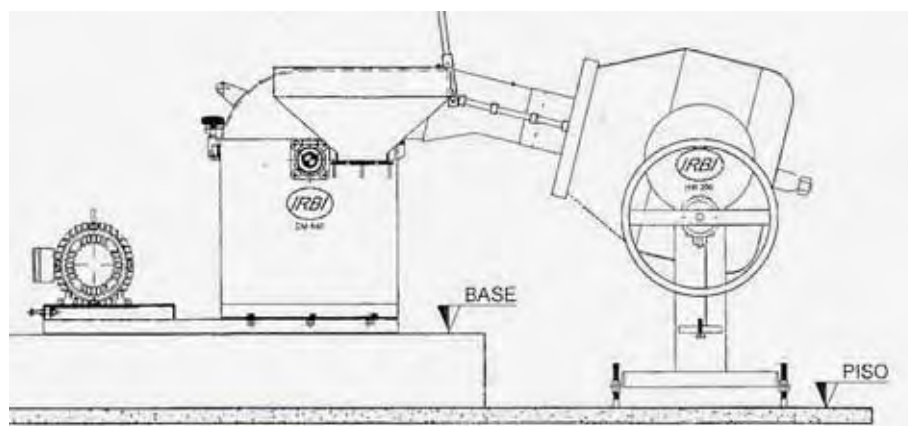


Figura 11. Conjunto desintegrador – homogeneizador (CONSECANA, 2006).

3.3 Determinação Termogravimétrica de Umidade e Cinzas Empregando Analisador Térmico PrepASH® 129

As determinações de umidade e cinzas empregando o sistema analisador térmico “prepASH®” 129 na condição isotérmica, foram realizadas apenas para o bagaço úmido e com sacarose.

Este equipamento oferece a facilidade para a leitura da entrada dos dados das pesagens, bem como as massas e posicionamento, possuindo um processamento totalmente automático de 29 amostras e uma de referência. Dessa forma evitam-se erros embutidos na manipulação das amostras tais como colocar a amostra (registrando tudo manualmente), calcinar o cadinho e depois colocar em um dessecador para esfriar e pesar novamente. Também é possível se trabalhar com atmosfera controlada (neste caso somente ar – para acelerar a queima com o O₂).

As amostras das diferentes variedades, **Tabela 6**, devidamente preparadas, num total de 20 amostras, de massa 5 gramas foram adicionadas aos cadinhos, previamente tarados, para a obtenção das curvas TG na condição de isoterma para as temperaturas de 105 e 900 °C. Foram empregadas para este ensaio amostras de bagaço de cana úmido e com sacarose.

Como este equipamento permite a determinação simultânea de até 29 amostras, o que permitiu em apenas um ensaio proceder ao ensaio de repetitividade (cinco repetições, n = 5) para cada variedade de cana. O programa de controle de temperatura permitiu a execução do seguinte programa de aquecimento:

- 1** - primeira etapa: etapa de aquecimento das amostras até a temperatura de 105 °C;
- 2** - segunda etapa, etapa isotérmica, manutenção da temperatura constante em 105 °C por um período de 240 min, até massa constante;
- 3** - terceira etapa, etapa de aquecimento da amostra até a temperatura de 900 °C;

4 - quarta etapa, etapa isotérmica, manutenção da temperatura constante em 900 °C por um período de 90 min, até massa constante.

O equipamento utilizado para a realização das análises de umidade e cinzas está apresentado na **Figura 12**.



Figura 12. Equipamento prepASH utilizado na determinação de umidade e cinzas para as amostras de **bagaço de cana com sacarose**.

3.4 Determinação de Umidade e Cinzas empregando Mufla Convencional

A determinação de umidade e cinzas foi realizada para as variedades de cana-de-açúcar com e sem sacarose. Para a determinação de umidade, foram utilizados cinco cadinhos de porcelana (cinco repetições, $n = 5$) para cada variedade, devidamente calcinados em mufla convencional a 800 °C durante 1 hora.

Aproximadamente 3-5 gramas das variedades foram pesadas e colocadas em mufla a 105 °C, com razão de aquecimento de 5 °C min^{-1} , com tempo de permanência de 30 minutos, durante 1 hora. Após resfriamento, os cadinhos foram pesados novamente e o procedimento foi repetido até massa constante (Norma ASTM - E 1756, 1995b).

Na determinação de cinzas, as amostras secas, foram colocadas em mufla a 600 °C, com razão de aquecimento de 20 °C min^{-1} durante 3 horas. Após resfriamento, os cadinhos foram

pesados e levados novamente a mufla até que a massa final permanecesse constante (Norma ASTM - E 1755, 1995a).

3.5 Análise de Variância (ANOVA)

A análise de variância é um teste estatístico amplamente difundido entre os analistas, e visa fundamentalmente verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente. Os fatores propostos podem ser de origem qualitativa ou quantitativa, mas a variável dependente necessariamente deverá ser contínua (FERREIRA NETO, 2003).

A principal aplicação da ANOVA é a comparação de médias provenientes de grupos diferentes. Existem dois métodos para calcular-se a variância: dentro de grupos (MQG) e a variância das médias (MQR). Em uma ANOVA, calculam-se esses dois componentes de variância. Se a variância calculada usando a média (MQR) for maior do que a calculada (MQG) usando os dados pertencentes a cada grupo individual, isso pode indicar que existe uma diferença significativa entre os grupos (FERREIRA NETO, 2003). Os componentes de uma análise de variância estão apresentados na **Tabela 7**:

Tabela 7. Tabela de ANOVA

Fonte de Variação	SQ	gl	MQ	Teste F
Entre Grupos	SQG	K - 1	MQG	MQG/MQR
Dentro dos Grupos	SQR	N - K	MQR	
Total	SQT	N - 1		

↪ $SQT = SQG + SQR$ (mede a variação geral de todas as observações);

↪ SQT é a soma dos quadrados totais, decomposta em:

↪ SQG soma dos quadrados dos grupos (tratamentos), associada exclusivamente a um efeito dos grupos e SQR soma dos quadrados dos resíduos, devidos exclusivamente ao erro aleatório, medida dentro dos grupos;

↪ MQG = Média quadrada dos grupos;

↪ MQR = Média quadrada dos resíduos (entre os grupos);

↪ SQG e MQG: medem a variação total entre as médias.

↪ SQR e MQR: medem a variação das observações de cada grupo.

O valor de f é calculado utilizando-se a seguinte relação:

$$f = \frac{MQG}{MQR}$$

$$N-1 = (K-1) + (N-K)$$

$$SQT = SQG + SQR$$

$$MQG = SQG (K-1)$$

A hipótese nula sempre será rejeitada quando f calculado for maior que o valor tabelado. Da mesma forma, se MQG for maior que MQR, rejeita-se a hipótese nula. Se o teste f indicar diferenças significativas entre as médias, haverá interesse em identificar quais as médias que diferem entre si. A ANOVA foi utilizada para verificar se existem diferenças estatísticas, considerando um intervalo de confiança de 95%, entre os teores de umidade e cinzas das variedades de cana-de-açúcar.

3.6 Determinação de Ligninas

3.6.1 Extração Aquosa e Lipídica

Na determinação de lignina, o bagaço com sacarose foi submetido a duas extrações preliminares, a primeira aquosa para retirar o máximo de substâncias orgânicas e/ou inorgânicas

solúveis em água e a segunda extração com clorofórmio/metanol 2:1 para remoção de lipídios totais presentes nas amostras.

Para a extração aquosa adicionou-se 5 gramas do bagaço seco em béquer de 1000 mL com 200 mL de água destilada e manteve-se sob aquecimento e agitação por 2 horas. A mistura foi filtrada e submetida novamente ao aquecimento e agitação com 200 mL de água destilada durante 2 horas. Após a última filtração, a amostra foi seca em estufa a 60 °C por 4 horas e então aproveitado para a segunda extração, para remoção dos lipídios totais.

O bagaço seco foi colocado em frasco de 500 mL Schott, juntamente com 140 mL de clorofórmio e 70 mL de metanol para a remoção dos lipídios. A solução foi aquecida por 4 horas a 60 °C, filtrada e colocada em estufa por 4 horas a 105 °C. Estas extrações preliminares foram feitas para todas as amostras de bagaço de cana-de-açúcar.

3.6.2 Extração de Lignina e Celulose

O resíduo sólido, isento de açúcar e lipídios, 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 qualitativo. O sólido obtido foi seco em estufa a 105 °C durante 4 horas e separado para realizar as análises de celulose e hemicelulose. Ao filtrado, adicionou-se em torno de 5 gramas de bicarbonato de sódio e filtrou-se em papel de filtro Whatman 41.

A solução foi submetida a um rota-evaporador até que o volume fosse reduzido a aproximadamente 10 mL. Ao extrato, adicionou-se 400 mL de água destilada e aproximadamente 5 gramas de sulfato de sódio anidro. A solução foi aquecida a 60 °C até a total precipitação da lignina, centrifugada e colocada em estufa por 5 minutos a 105 °C, obtendo-se assim cristais de lignina marrom escuro.

3.7 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) / Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises termogravimétricas foram realizadas primeiramente em fibras de bagaço com e sem sacarose. Para a obtenção de bagaço sem sacarose, as amostras desfibriladas foram colocadas em uma prensa hidráulica, **Figura 13**, e submetidas à pressão de 250 kg/cm² durante 1 minuto (CONSECANA, 2006), lavadas e prensadas novamente 3 vezes com cerca de 1000 mL de água para a remoção da sacarose.



Figura 13. Fotografia da prensa hidráulica existente na Associação dos Fornecedores de Cana de Araraquara, utilizada para a prensagem das amostras de bagaço.

Para a realização das análises, as fibras dos bagaços de cana, com e sem sacarose, foram cortadas e manuseadas com material devidamente limpo, isento de gordura, para não interferir nos resultados analíticos. As amostras foram secas a 105 °C (Norma ASTM - E 1756, 1995b), trituradas com pistilo e peneiradas até obter-se a menor granulometria possível.

Na obtenção das curvas TG/DTA simultânea foram empregadas massas, dos bagaços secos a 105 °C, das ligninas e celulosas extraídas dos bagaços, em torno de 2 mg. As curvas foram obtidas com cadinho de α -alumina e cadinho de referência de α -alumina. Foi utilizada

atmosfera de ar sintético, de vazão igual a 100 mL min⁻¹ e o intervalo de temperatura de 30 a 600 °C, com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹.

Nas análises por DSC foram utilizadas massa de amostra de bagaço com e sem sacarose, ligninas e celuloses extraídas dos bagaços, em torno de 2 mg, preparadas conforme descrito para a análise termogravimétrica. Todas as curvas foram obtidas com cadinho de alumínio tampado previamente tarado e cadinho de alumínio vazio (perfurado) como referência.

Foram utilizadas atmosferas de ar sintético e de nitrogênio, de vazão igual a 50 mL min⁻¹ e o intervalo de temperatura de 30 a 600 °C, com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹. Como o bagaço utilizado para co-geração de energia elétrica fica armazenado no pátio das usinas, a atmosfera de nitrogênio foi utilizada apenas para o bagaço com sacarose a fim de verificar o comportamento da amostra em atmosfera inerte, porém todas as outras análises foram realizadas em atmosfera oxidante, simulando as condições das caldeiras nas usinas.

3.8 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

A espectroscopia no infravermelho é muito utilizada na caracterização dos constituintes de uma cadeia polimérica, pois, permite determinar os tipos de ligações e grupos funcionais.

As amostras de bagaço, com e sem sacarose, de ligninas e celuloses, foram analisadas no aparelho Espectrofotômetro “NICOLET” (modelo Impact 400 SX-FT), disponível no Departamento de Química Geral e Inorgânica no Instituto de Química – UNESP. Aplicou-se a região de 4000 cm⁻¹- 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹, utilizando-se a técnica de pastilha de KBr para todas as medidas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Determinação de Umidade e Cinzas em Bagaços de Cana-de-açúcar

4.1.1 Determinação Termogravimétrica empregando Analisador Térmico PrepASH® 129

As análises termogravimétricas foram realizadas primeiramente, empregando o bagaço desfibrilado, úmido e com sacarose. As curvas obtidas para as diferentes variedades de cana-de-açúcar estão apresentadas na **Figura 14**. Observa-se a partir da avaliação das curvas TG apresentadas, um comportamento análogo para todas as amostras de bagaço.

Para a isoterma obtida a 105 °C observa-se uma perda de massa da ordem de 68 a 72%, correspondente à perda da umidade da amostra. A linha vermelha representa a variação da temperatura em função do tempo de isoterma e, as linhas coloridas à variação de massa em função do tempo de da temperatura.

Para a segunda isoterma observa-se uma perda de massa da ordem de 27 a 32%, correspondendo à queima da matéria orgânica - MO presente na amostra. A massa de resíduo varia no intervalo de 2,0 a 3,6%, em massa.

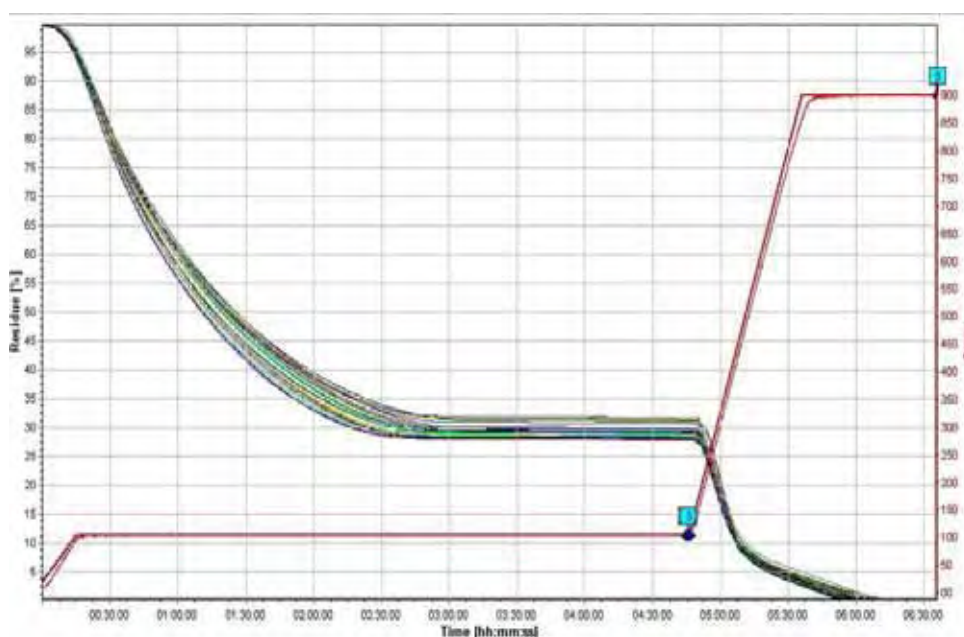


Figura 14. Determinação de umidade e cinzas dos bagaços úmidos e com sacarose (n = 5).

A massa inicial de bagaço utilizada em cada análise e os valores calculados a partir dos perfis das curvas TG, em massa e percentagem de umidade e cinzas, estão apresentados na **Tabela 8**. Os parâmetros estatísticos (média = \bar{X}) e (desvio padrão = s) referentes a estes resultados estão apresentados na **Tabela 9**.

Analisando os resultados dos ensaios para umidade, expressos em percentuais, apresentados na **Tabela 9**, foi possível verificar que as amostras da variedade **SP 81-3250** e **RB 855113** apresentam uma maior retenção de umidade, variando entre $71,4 \pm 0,6$ e $71,7 \pm 0,3\%$, respectivamente.

Na análise de cinzas, constatou-se que a variedade **SP 81-3250** apresenta um elevado teor de cinzas ($\bar{X} = 0,36 \pm 0,01\%$) quando comparado às demais variedades estudadas (**Figura 15**), tanto em relação à massa de bagaço úmido como seco. Pode-se constatar, por inspeção visual, durante a coleta das amostras que as mesmas não estavam contaminadas com terra, por não se tratar de colheita em época de chuvas.

Tabela 8. Resultados de umidade e de cinzas obtidas a partir da análise termogravimétrica (PrepASH® 129) para as diferentes variedades de cana-de-açúcar, tratadas em conformidade com a norma ASTM - E 1756*

Variedade	Massa Cadinho	Massa Amostra	Cadinho + Amostra seca	Cinzas 900 °C (g)	Umidade* (g)	Umidade* (%)	Cinzas (%)
SP81-3250	29,81	5,31	35,13	0,02	3,84	72,25	0,38
SP81-3250	29,89	5,59	35,48	0,02	4,00	71,55	0,37
SP81-3250	29,74	5,18	34,92	0,02	3,67	70,91	0,37
SP81-3250	30,27	5,47	35,74	0,02	3,90	71,34	0,36
SP81-3250	29,80	5,39	35,19	0,02	3,82	70,87	0,34
RB 855113	29,84	5,51	35,35	0,01	3,97	72,06	0,20
RB 855113	29,88	5,28	35,16	0,01	3,79	71,76	0,20
RB 855113	29,80	5,40	35,20	0,01	3,84	71,17	0,20
RB 855113	29,78	5,32	35,10	0,01	3,81	71,63	0,22
RB 855113	29,81	5,51	35,32	0,01	3,96	71,85	0,21
RB 855156	29,77	5,34	35,11	0,01	3,64	68,21	0,25
RB 855156	29,75	5,81	35,56	0,01	4,00	68,80	0,23
RB 855156	30,10	5,83	35,93	0,01	3,99	68,55	0,24
RB 855156	29,77	5,52	35,29	0,01	3,82	69,23	0,24
RB 855156	29,80	5,43	35,23	0,01	3,70	68,23	0,24
RB 867515	29,64	5,53	35,17	0,01	3,91	70,66	0,20
RB 867515	29,79	5,26	35,04	0,01	3,68	69,96	0,20
RB 867515	29,78	5,86	35,64	0,01	4,11	70,23	0,22
RB 867515	29,70	5,59	35,29	0,01	3,95	70,64	0,22
RB 867515	30,72	5,71	36,42	0,01	4,03	70,57	0,22

Tabela 9. Parâmetros estatísticos (média = \bar{X}) e (desvio padrão = s) para umidade e cinzas calculados a partir dos dados da Tabela 8

Variedade	\bar{X} Umidade (%)	\bar{X} Cinza (%)	s Umidade (%)	s Cinza (%)
SP 81-3250	71,38	0,36	0,56	0,01
RB 855113	71,70	0,21	0,33	0,01
RB 855156	68,60	0,24	0,43	0,01
RB 867515	70,41	0,21	0,31	0,01

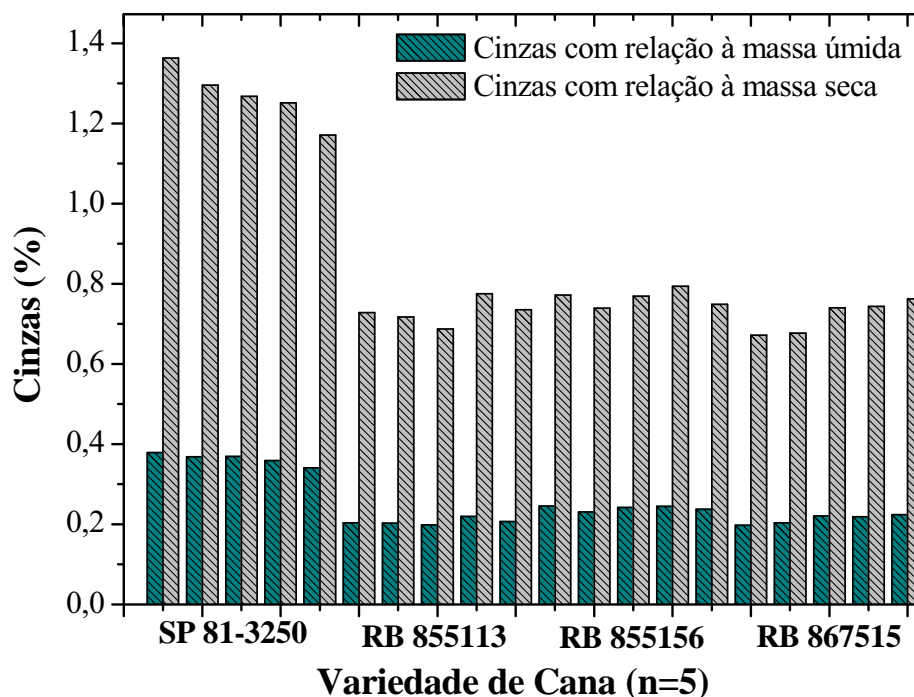


Figura 15. Distribuição percentual média do teor de cinzas em bagaço de cana-de-açúcar a 900°C em relação à massa úmida e seca.

A diferença do teor de umidade pode ser constatada pelos resultados da análise empregando ANOVA para as quatro variedades de cana apresentados na **Tabela 10**. Os resultados indicam que o valor de $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$, sugerindo que há diferenças entre os valores determinados para umidade, considerando um intervalo de confiança de 95%.

Por outro lado, o tratamento das variedades SP 81-3250 e RB 855113 revelam que não há diferença significativa entre estas espécies em termos do teor de umidade, para $p = 0,05$, neste caso, $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$. O mesmo não foi observado para o tratamento entre as variedades RB 855156 e RB 867515 e as variedades RB 855113 e RB 855156, sugerindo, a partir dos valores de $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$, que existem diferenças significativas entre os teores de umidade (**Tabelas 1a – 1c, ANEXO 1**).

Tabela 10. Resultados de ANOVA dos ensaios para teor de **umidade** para todas as variedades de cana

Anova: fator único		Todas as amostras de cana-de-açúcar				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
SP 81-3250	5	356,91	71,38	0,32		
RB 855113	5	358,48	71,69	0,11		
RB 855156	5	343,01	68,60	0,18		
RB 867515	5	352,06	70,41	0,09		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	29,08	3	9,69	54,74	1,24E-8	3,24
Dentro dos grupos	2,83	16	0,18			
Total	31,91	19				

A análise dos resultados de cinzas por ANOVA mostrou que existem diferenças significativas nos teores de cinzas para todas as variedades, do ponto de vista estatístico para $p = 0,05$ (Tabela 11). A análise comparativa entre as variedades SP 81-3250 e RB 855113 e as variedades RB 855156 e RB 867515 também apresentou teores de cinzas diferentes, onde $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ para $p = 0,05$. Porém, as variedades RB 855113 e RB 855156 apresentaram teores de cinzas equivalentes (Tabelas 2a – 2c, ANEXO 2).

Tabela 11. Resultados de ANOVA dos ensaios para teor de **cinzas** para todas as variedades de cana estudadas

Anova: fator único		Todas as amostras de cana-de-açúcar				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
SP 81-3250	5	1,82	0,36	2,00E-04		
RB 855113	5	1,03	0,21	6,95E-05		
RB 855156	5	1,20	0,24	3,60E-05		
RB 867515	5	1,06	0,21	1,38E-04		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,08	3	0,03	241,45	1,57E-13	3,24
Dentro dos grupos	1,78E-03	16	1,11E-04			
Total	0,08	19				

4.1.2 Determinação de Umidade e Cinzas empregando Mufla Convencional

4.1.2.1 Bagaços de cana-de-açúcar com sacarose

Os resultados dos ensaios em bagaço com sacarose, de acordo com as normas ASTM - E 1756 e 1755, em massa e percentagem de umidade e cinzas, estão apresentados na **Tabela 12**. Os parâmetros estatísticos (média = \bar{X}) e (desvio padrão = s) calculados a partir destes resultados estão apresentados na **Tabela 13**.

A partir da análise dos dados pode-se observar que todas as variedades estudadas apresentam teor de umidade médio em torno de 76%, **Tabela 13**, porém, deve-se considerar que a umidade presente nas amostras é relativa, devido ao fato de que na oportunidade da realização das análises, a umidade relativa do ar era da ordem de 85%.

Os teores obtidos para as cinzas apresentam-se diferentes dos obtidos empregando-se análise termogravimétrica. A tendência, no entanto, é a mesma, ou seja, para ambos os procedimentos de análise os teores de cinzas são maiores para a variedade **SP 81-3250 (Tabela 13 e Figura 16)**. Para as demais variedades, os valores do teor de cinzas são maiores, para a determinação em mufla quando comparado à determinação realizada por análise termogravimétrica.

Esta diferença de valores, no teor de cinzas tem uma explicação lógica, baseada no fato das diferentes temperaturas empregadas para os ensaios, tendo sido empregado $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a temperatura final, na obtenção da curva termogravimétrica e a $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicada pela norma ASTM - E 1755, para a determinação em mufla convencional. Estas diferenças, portanto, se devem à decomposição de espécies carbonáceas e alguns carbonatos de metais alcalino-terrosos estarem sendo decompostos aos respectivos óxidos.

Tabela 12. Resultados de umidade e de cinzas obtidas em mufla convencional para o bagaço com sacarose, tratadas em conformidade com as normas ASTM - E 1756* e ASTM - E 1755**

Variedade	Massa Cadinho	Massa Amostra	Cadinho + Amostra seca	Cinzas** 600 °C (g)	Umidade* (g)	Umidade* (%)	Cinzas** (%)
SP81-3250	21,50	5,16	22,71	0,04	3,94	76,50	0,80
SP81-3250	19,87	5,01	21,03	0,04	3,85	76,84	0,81
SP81-3250	19,52	5,08	20,66	0,04	3,94	77,48	0,77
SP81-3250	21,57	5,16	22,73	0,04	4,00	77,47	0,84
SP81-3250	21,22	5,07	22,36	0,04	3,93	77,51	0,83
RB 855113	21,51	5,04	22,67	0,01	3,88	76,92	0,27
RB 855113	19,87	5,06	21,03	0,01	3,91	77,21	0,27
RB 855113	19,52	5,06	20,65	0,01	3,93	77,59	0,29
RB 855113	21,57	5,07	22,67	0,01	3,97	78,31	0,29
RB 855113	21,23	5,03	22,35	0,01	3,91	77,63	0,29
RB 855156	11,74	5,02	13,05	0,01	3,71	73,80	0,25
RB 855156	11,79	5,03	13,11	0,01	3,72	73,95	0,26
RB 855156	12,03	5,03	13,41	0,01	3,66	72,63	0,26
RB 855156	12,39	5,02	13,72	0,01	3,69	73,57	0,25
RB 855156	10,68	5,08	12,01	0,01	3,76	73,87	0,25
RB 867515	10,01	5,02	11,23	0,01	3,79	75,52	0,27
RB 867515	10,13	5,01	11,35	0,01	3,80	75,74	0,27
RB 867515	8,93	5,02	10,24	0,01	3,71	73,90	0,27
RB 867515	11,15	5,01	12,45	0,01	3,70	73,93	0,27
RB 867515	10,35	5,03	11,63	0,01	3,75	74,53	0,29

Tabela 13. Parâmetros estatísticos (média = \bar{X}) e (desvio padrão = s) para umidade e cinzas calculados a partir dos dados da **Tabela 12**

Variedade	\bar{X} Umidade (%)	\bar{X} Cinza (%)	s Umidade (%)	s Cinza (%)
SP 81-3250	77,16	0,81	0,46	0,03
RB 855113	77,53	0,28	0,52	0,01
RB 855156	73,56	0,26	0,54	0,01
RB 867515	74,72	0,27	0,87	0,01

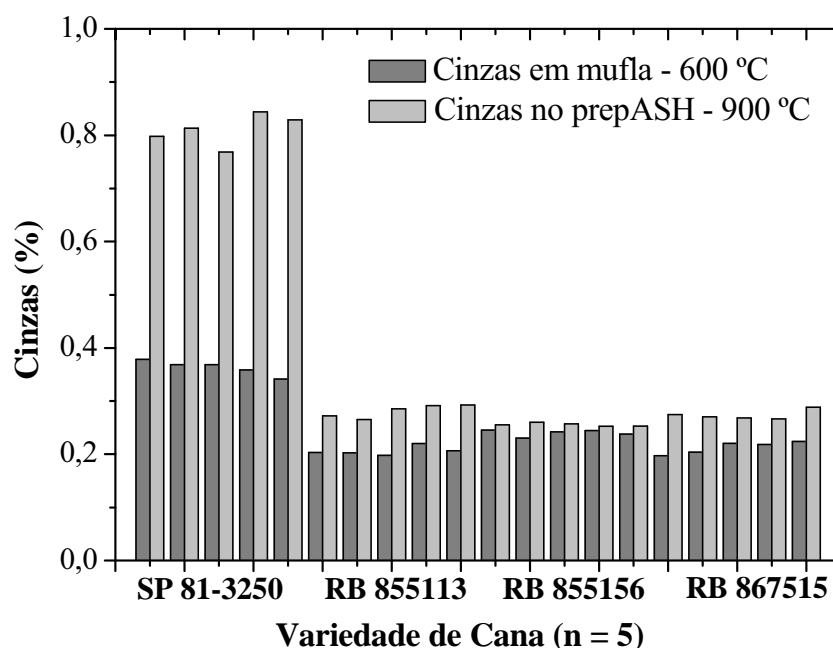


Figura 16. Gráfico comparativo da distribuição percentual média do teor de cinzas em bagaço de cana-de-açúcar obtido em mufla convencional e no prepASH.

Os resultados experimentais foram tratados da mesma forma que para as determinações dos teores de umidade e cinzas por análise termogravimétrica. A ANOVA aplicada aos resultados de umidade, para todas as variedades de cana, indicou que os valores são estatisticamente diferentes, ou seja, o valor de $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ para $p = 0,05$ (**Tabela 14**).

A comparação entre os valores de umidade obtidos para as variedades SP 81-3250 e RB 855113 demonstrou que são equivalentes, $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$. A ANOVA dos resultados obtidos para as variedades RB 855156 e RB 867515 e, RB 855113 e RB 855156 indicaram que estas são estatisticamente diferentes para $p = 0,05$ (**Tabelas 3a – 3c, ANEXO 3**).

No caso das cinzas, todas as variedades são estatisticamente diferentes, **Tabela 15**. A ANOVA aplicada entre as variedades indicou que apenas os teores de cinzas das variedades RB 855113 e RB 855156 podem ser considerados iguais, $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$ (**Tabelas 4a– 4c, ANEXO 4**), como observado nas análises empregando-se analisador térmico.

Tabela 14. Resultados de ANOVA dos ensaios para teor de **umidade** em mufla para todas as variedades de cana com sacarose

Anova: fator único		Todas as amostras de cana-de-açúcar				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
SP 81-3250	5	385,79	77,16	0,21		
RB 855113	5	387,65	77,53	0,27		
RB 855156	5	367,83	73,56	0,29		
RB 867515	5	373,61	74,72	0,76		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	54,88	3	18,29	47,55	3,41E-08	3,24
Dentro dos grupos	6,15	16	0,38			
Total	61,03	19				

Tabela 15. Resultados de ANOVA dos ensaios para teor de **cinzas** em mufla para todas as variedades de cana com sacarose

Anova: fator único		Todas as amostras de cana-de-açúcar				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
SP 81-3250	5	4,05	0,81	8,38E-04		
RB 855113	5	1,41	0,28	1,45E-04		
RB 855156	5	1,28	0,26	9,96E-06		
RB 867515	5	1,37	0,27	7,91E-05		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1,10	3	0,37	1363,95	1,77E-19	3,24
Dentro dos grupos	4,29E-03	16	2,68E-04			
Total	1,10	19				

4.1.2.2 Bagaço de cana-de-açúcar sem sacarose

Os resultados obtidos dos ensaios para a determinação de umidade e cinza em bagaço de cana sem sacarose em gramas e porcentagem, empregando-se às normas ASTM - E 1756 e ASTM - E 1755, estão apresentados na **Tabelas 16**. Os resultados estatísticos referentes a estas análises estão na **Tabela 17**.

Pode-se observar pelos resultados que os teores de umidade são diferentes com relação aos observados na análise termogravimétrica. Devido à amostra ser previamente lavada e prensada, o teor de umidade foi menor com relação às amostras com sacarose submetidas diretamente às análises de TG e mufla convencional, representando uma maior realidade do teor de umidade observado nas usinas sucroalcooleiras.

Ao contrário das análises anteriores, observou-se que os teores de cinzas são maiores para as variedades **RB 855156** ($\bar{X} = 1,00 \pm 0,05\%$) e **RB 867515** ($\bar{X} = 0,91 \pm 0,03\%$) (**Tabela 17**).

Tabela 16. Resultados umidade e cinzas obtidas em mufla convencional para o bagaço sem sacarose, tratadas em conformidade com as normas ASTM - E 1756* e ASTM - E 1755**

Variedade	Massa Cadinho	Massa Amostra	Cadinho + Amostra seca	Cinzas** 600 °C (g)	Umidade* (g)	Umidade* (%)	Cinzas** (%)
SP81-3250	19,88	3,09	21,44	0,02	1,53	49,36	0,61
SP81-3250	19,52	3,09	21,09	0,02	1,52	49,32	0,62
SP81-3250	21,58	3,05	23,06	0,02	1,57	51,43	0,58
SP81-3250	21,23	3,01	22,76	0,02	1,48	49,05	0,64
SP81-3250	25,52	3,05	27,07	0,02	1,50	49,16	0,63
RB 855113	19,88	3,03	21,15	0,01	1,75	57,82	0,41
RB 855113	19,52	3,08	20,85	0,01	1,76	57,09	0,42
RB 855113	21,58	3,04	22,89	0,01	1,73	57,01	0,41
RB 855113	21,23	3,01	22,52	0,01	1,73	57,34	0,38
RB 855113	25,52	3,04	26,80	0,01	1,76	57,84	0,33
RB 855156	19,87	3,01	21,21	0,03	1,67	55,59	0,94
RB 855156	19,52	3,01	20,87	0,03	1,67	55,36	1,07
RB 855156	21,58	3,06	23,04	0,03	1,59	52,05	1,02
RB 855156	21,23	3,02	22,52	0,03	1,72	57,11	0,98
RB 855156	25,52	3,04	26,91	0,03	1,65	54,10	0,99
RB 867515	19,88	3,01	21,26	0,03	1,63	54,10	0,92
RB 867515	19,52	3,04	20,86	0,03	1,70	55,94	0,92
RB 867515	21,58	3,04	22,71	0,03	1,90	62,66	0,90
RB 867515	21,23	3,01	22,56	0,03	1,68	55,88	0,95
RB 867515	25,52	3,04	26,67	0,03	1,88	62,02	0,88

Tabela 17. Parâmetros estatísticos (média = \bar{X}) e (desvio padrão = s) para umidade e cinzas calculados a partir dos dados da **Tabela 16**

Variedade	\bar{X}	\bar{X}	s	s
	Umidade (%)	Cinza (%)	Umidade (%)	Cinza (%)
SP 81-3250	49,66	0,62	0,99	0,02
RB 855113	57,42	0,39	0,39	0,04
RB 855156	54,84	1,00	1,89	0,05
RB 867515	58,12	0,91	3,93	0,03

Assim como nos ensaios anteriores, os resultados experimentais foram tratados empregando ANOVA, tanto para umidade como para cinzas. Os resultados de ANOVA para umidade demonstraram que para a comparação entre os valores de todas as espécies, o valor de $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$, indicando que os valores são estatisticamente diferentes, $p = 0,05$, assim como observado para o bagaço com sacarose (**Tabela 18**).

A comparação entre os valores de umidade obtidos para as variedades SP 81-3250 e RB 855113 apresentaram valores estatisticamente diferentes e os resultados obtidos para as variedades RB 855156 e RB 867515, diferente do obtido para as determinações empregando-se termogravimetria, são estatisticamente iguais, assim como para o bagaço com sacarose (**Tabelas 5a – 5c, ANEXO 5**).

No caso da análise de cinzas, a ANOVA demonstrou que, tanto os valores entre todas as variedades, **Tabela 19**, como as comparações realizadas entre eles (**Tabelas 6a – 6c, ANEXO 6**), são estatisticamente diferentes para $p = 0,05$, ou seja, o valor de $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$.

Tabela 18. Resultados de ANOVA dos ensaios para teor de **umidade** em mufla para todas as variedades de cana sem sacarose

Anova: fator único		Todas as amostras de cana-de-açúcar				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
SP 81-3250	5	248,32	49,66	0,99		
RB 855113	5	287,09	57,42	0,15		
RB 855156	5	274,21	54,84	3,58		
RB 867515	5	290,60	58,12	15,45		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	220,41	3	73,47	14,57	7,75E-05	3,24
Dentro dos grupos	80,69	16	5,04			
Total	301,10	19				

Tabela 19. Resultados de ANOVA dos ensaios para teor de **cinzas** em mufla para todas as variedades de cana sem sacarose

Anova: fator único		Todas as amostras de cana-de-açúcar				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
SP 81-3250	5	3,08	0,62	5,20E-04		
RB 855113	5	1,96	0,39	1,48E-03		
RB 855156	5	5,00	1,00	2,37E-03		
RB 867515	5	4,57	0,91	7,29E-04		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1,17	3	0,39	305,31	2,50E-14	3,24
Dentro dos grupos	0,02	16	1,27E-03			
Total	1,19	19				

4.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

4.2.1 Bagaço de cana com e sem sacarose

O ensaio empregando-se análise termogravimétrica foi realizado com o bagaço seco. As curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas para todas as variedades com sacarose estão

apresentadas nas **Figuras 17-20**. Observa-se a presença de quatro etapas de perda de massa, a primeira etapa de perda de massa foi atribuída à remoção da umidade presente na amostra, possivelmente absorvida do ambiente, pois, a umidade relativa do ar estava, na oportunidade da realização das análises, da ordem de 85 %.

A primeira perda de massa ocorreu no intervalo de 25-141 °C, sendo a maior temperatura, 141 °C, observada para a variedade SP 81-3250 e a menor temperatura, 124 °C, para a variedade **RB 855156**. A variação de massa para esta etapa foi de 4,47 a 6,21%, sendo que o menor e o maior valor da primeira etapa foram observados para as variedades SP 81-3250 e **RB 867515**, respectivamente. A perda de massa devida à matéria orgânica seca, obtida ao final da ordem de 96 a 97,5% é provavelmente devido à decomposição de sacarose mais hemicelulose, celulose e parcialmente de lignina.

Segundo a literatura (BERNABÉ, 2008), para a faixa de temperatura entre 120 e 387 °C se referem à decomposição de compostos alifáticos, os quais apresentam menor estabilidade térmica (início da perda de massa), podendo a perda de massa obtida para temperaturas maiores (220 – 387 °C), ser atribuída à degradação da celulose e da hemicelulose, com uma perda de massa cerca de 70%. As curvas DTG apresentam para todas as variedades um pico agudo ao redor de 330 - 450 °C, tendo como consequência a antecipação da temperatura final da penúltima etapa. A literatura (BERNABÉ, 2008), apresenta para esta região de temperaturas, (380 - 500 °C), a eliminação de compostos aromáticos, podendo estar associada à degradação da lignina e à formação de carbono fixo, devendo apresentar uma perda de massa em torno de 20%.

Verificou-se certa coerência entre os valores de massa residual, cinza, obtida para todas as amostras. Apenas a variedade **RB 855156** apresentou um teor de cinza um pouco mais elevado com relação à variedade SP 81-3250, que pode ser devido à presença de maior quantidade de carbonáceos, óxidos metálicos e sílica presentes nesta variedade.

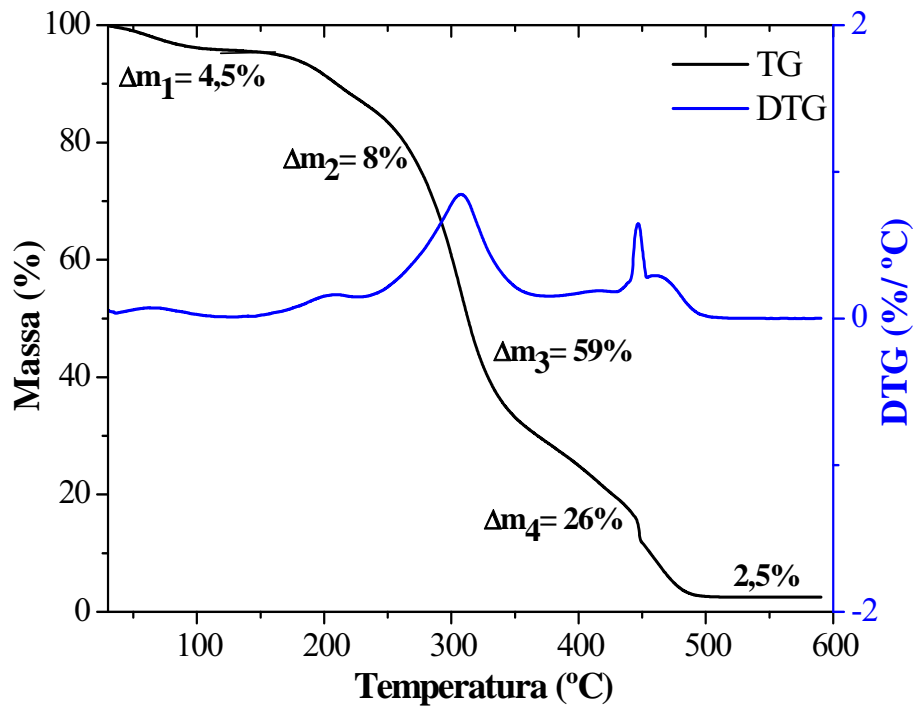


Figura 17. Curvas TG/DTG do **bagaço com sacarose da variedade SP 81-3250** obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).

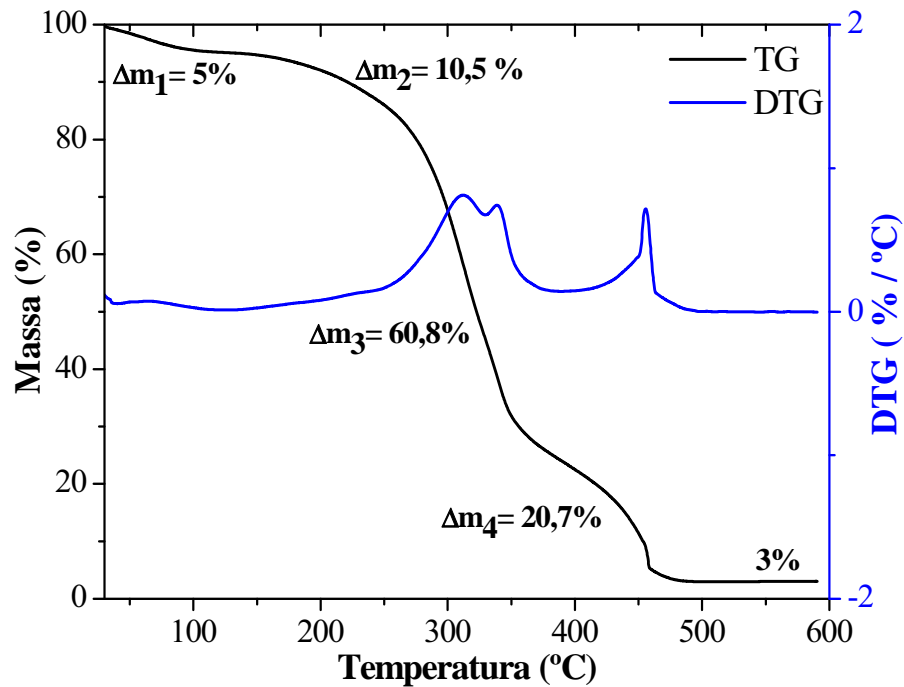


Figura 18. Curvas TG/DTG do **bagaço com sacarose da variedade RB 855113** obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).

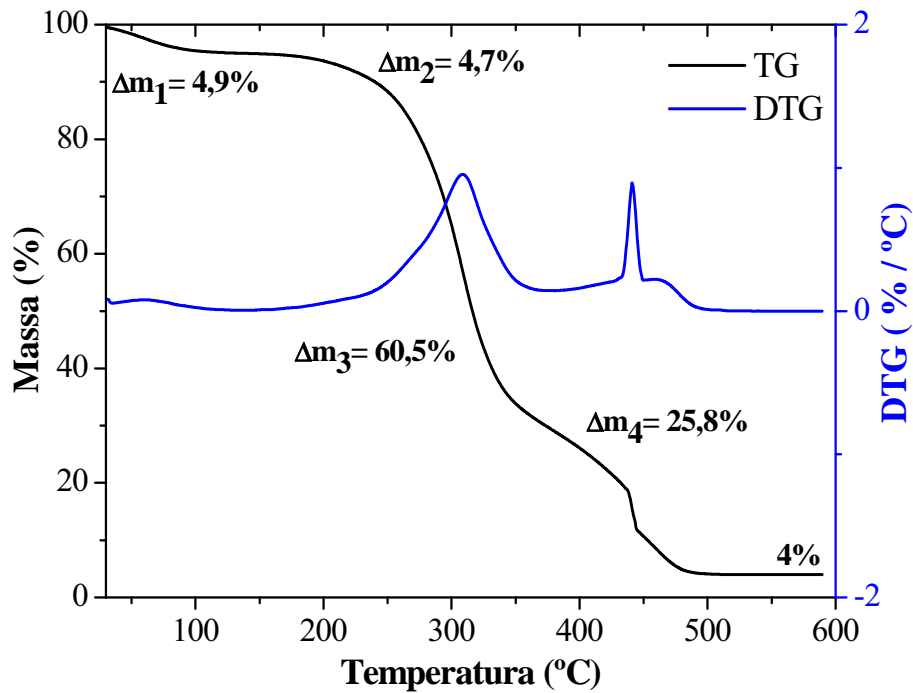


Figura 19. Curvas TG/DTG do **bagaco com sacarose da variedade RB 855156** obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).

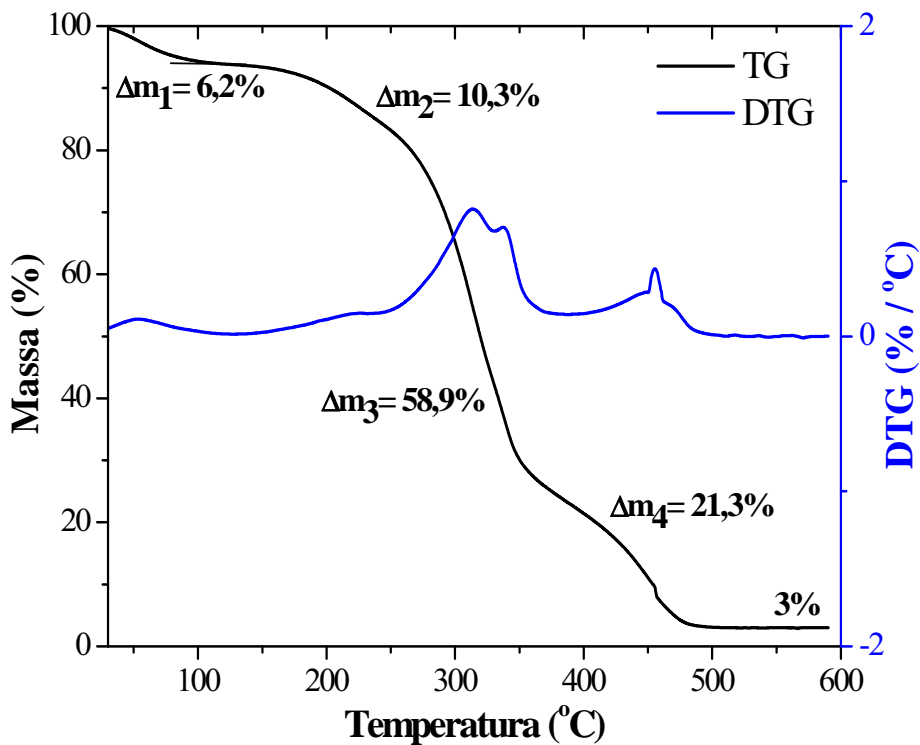


Figura 20. Curvas TG/DTG do **bagaco com sacarose da variedade RB 867515** obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).

Os resultados da análise térmica diferencial para todas as variedades de bagaço estão apresentados na **Figura 21**. A curva DTA mostrou três eventos exotérmicos. O primeiro devido à umidade, o segundo por volta de 270 – 400 °C e o terceiro em aproximadamente 400 – 500 °C, em concordância com perdas de massas nas curvas TG e pode ser atribuída à decomposição oxidativa de sacarose, hemicelulose, celulose e lignina principalmente.

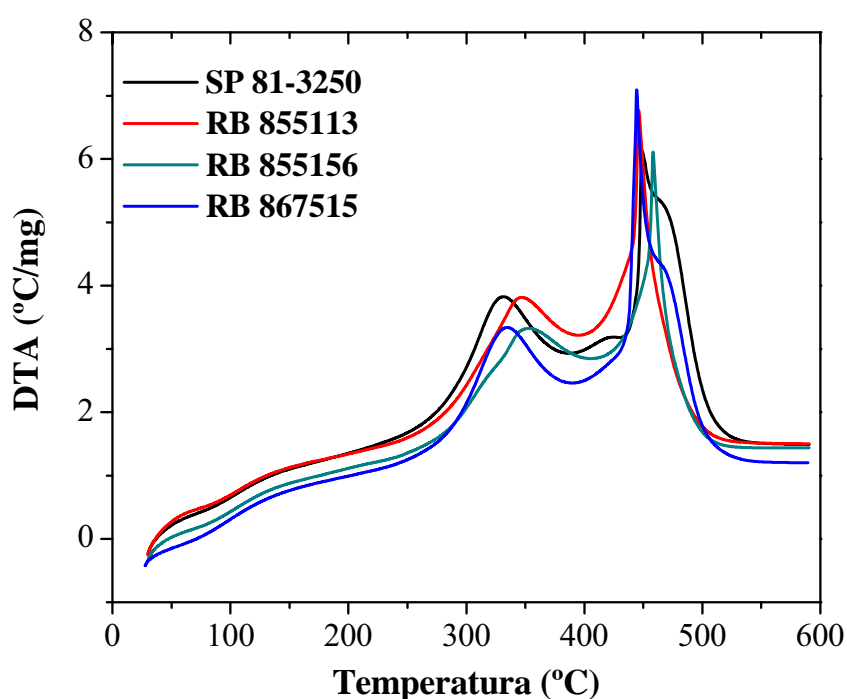


Figura 21. Curvas DTA dos bagaços com sacarose de todas as variedades a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).

As curvas termogravimétricas obtidas para as variedades de cana sem sacarose estão apresentadas nas **Figuras 22-25**. Assim como para o bagaço com sacarose, observaram-se quatro etapas de perda de massa, a primeira atribuída à remoção da umidade presente na amostra e as três últimas etapas, variando em torno de 98%, devido à decomposição de hemicelulose, celulose e lignina.

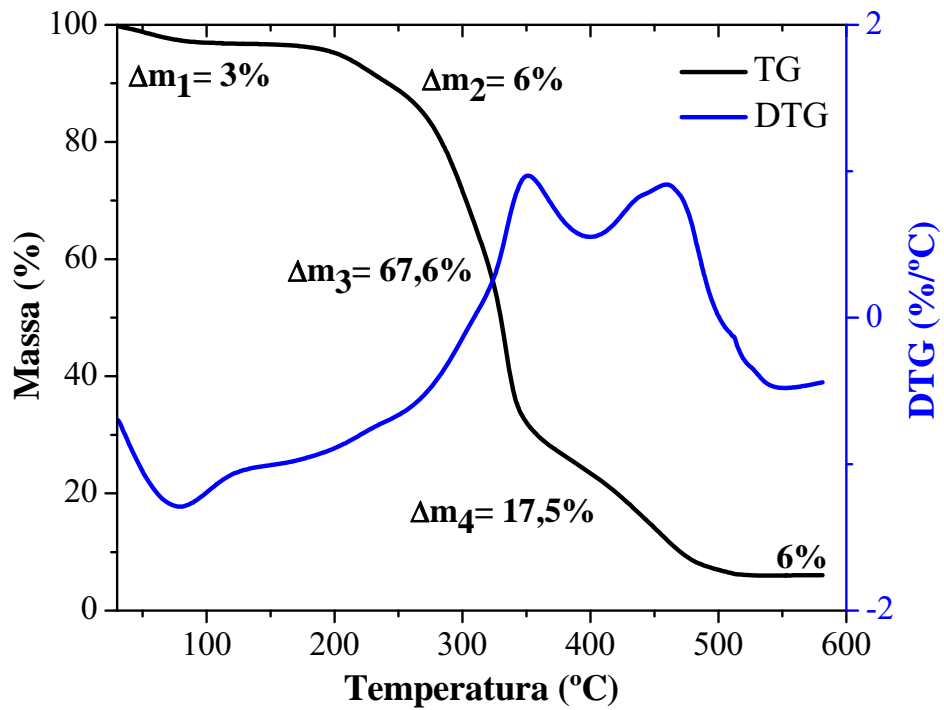


Figura 22. Curvas TG/DTG do **bagaço sem sacarose da variedade SP 81-3250** obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).

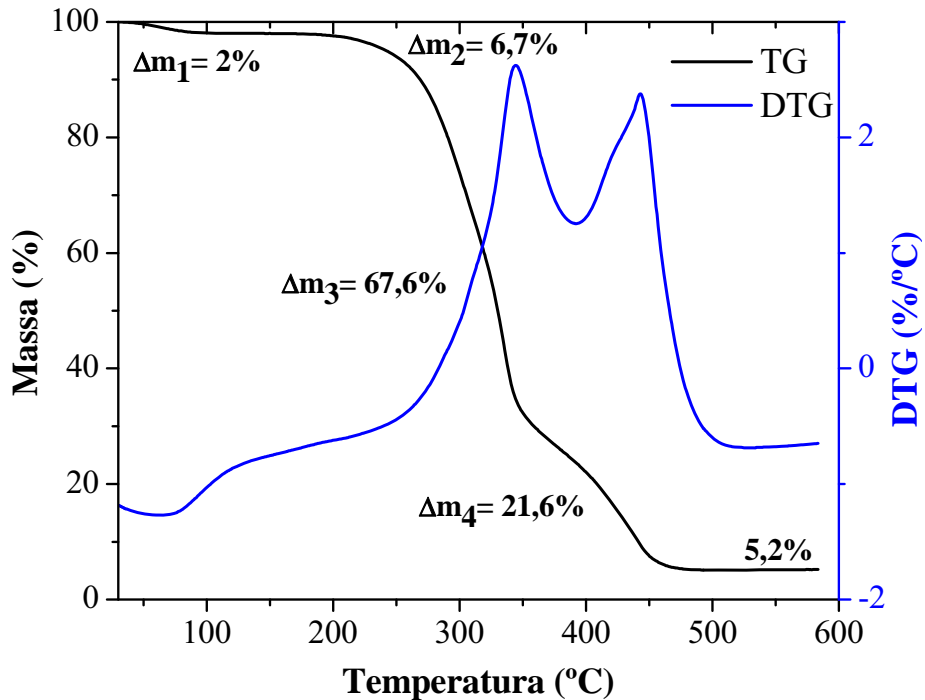


Figura 23. Curvas TG/DTG do **bagaço sem sacarose da variedade RB 855113** obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).

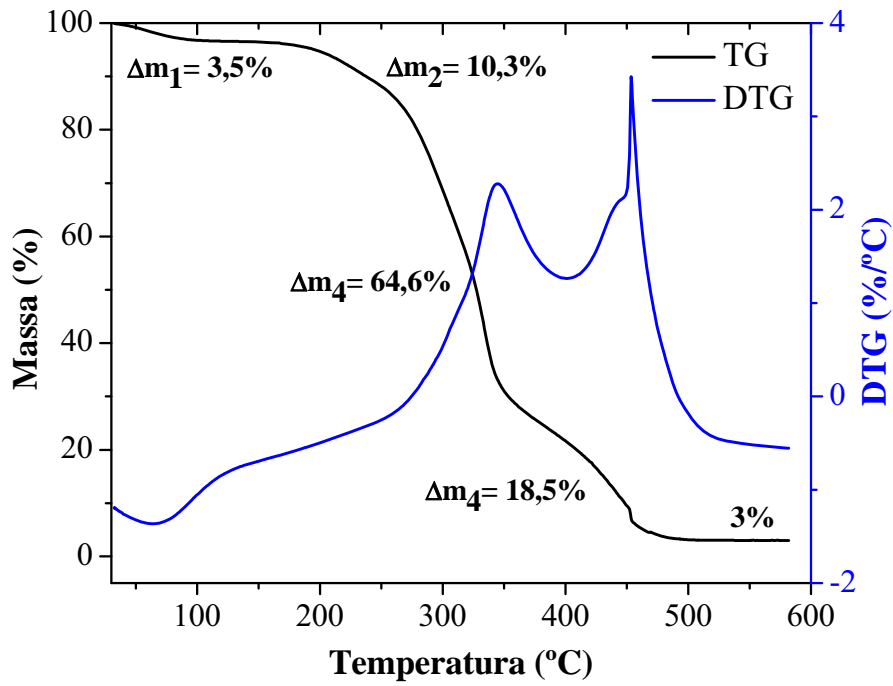


Figura 24. Curvas TG/DTG do **bagaço sem sacarose da variedade RB 855156** obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).

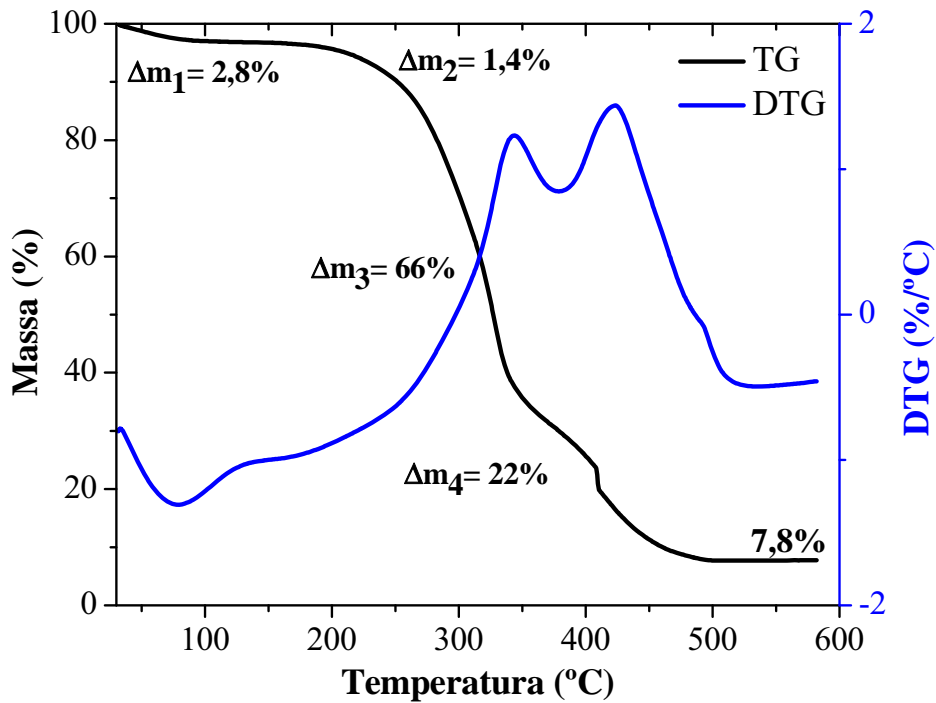


Figura 25. Curvas TG/DTG do **bagaço sem sacarose da variedade RB 867515** obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).

Os resultados da DTA para todas as variedades de bagaço estão apresentados na **Figura 26**. As curvas mostraram três eventos exotérmicos. O primeiro por volta de 60 °C atribuído à perda de umidade, o segundo entre 250 – 370 °C e o terceiro 370 – 500 °C em concordância com perdas de massas nas curvas TG, atribuídas à decomposição oxidativa de hemicelulose, celulose e lignina principalmente.

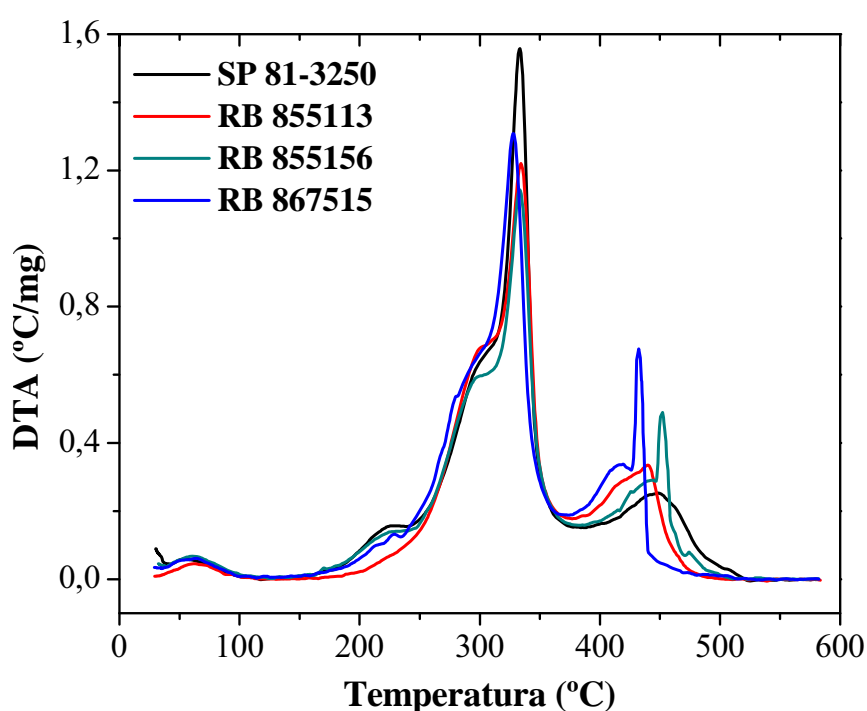


Figura 26. Curvas DTA dos bagaços sem sacarose de todas as variedades a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).

4.2.2 Lignina extraída de bagaços de cana-de-açúcar

As curvas (TG/DTG) obtidas para as ligninas extraídas de diferentes variedades de cana estão apresentadas nas **Figuras 27-30**. As curvas demonstraram uma perda de massa na região de 30-150 °C representada por reações de desidratação para todas as amostras.

Nas etapas de decomposição, é possível observar comportamentos diferentes para todas as ligninas, podendo cada etapa ser atribuída à decomposição parcial de lignina já que esta apresenta uma estrutura complexa.

Deve-se notar o elevado teor de resíduo para todas as amostras, sendo de 30,4% para a variedade SP 81-3250, 23,1% para a RB 855113, 35,6% para a RB 855156 e 50,2% para a RB 867515. Estes elevados teores de resíduos são devido ao Na_2SO_4 utilizado para ajudar na precipitação da lignina, mais alguns resíduos de carbono ou de outros metais possivelmente presentes.

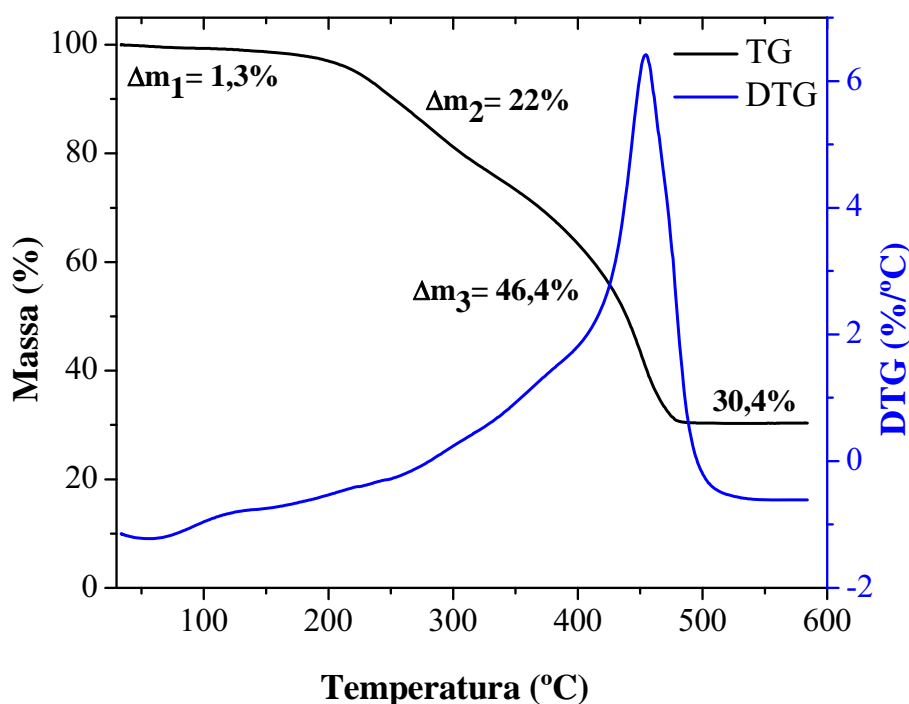


Figura 27. Curvas TG/DTG da lignina extraída da variedade SP 81-3250 obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).

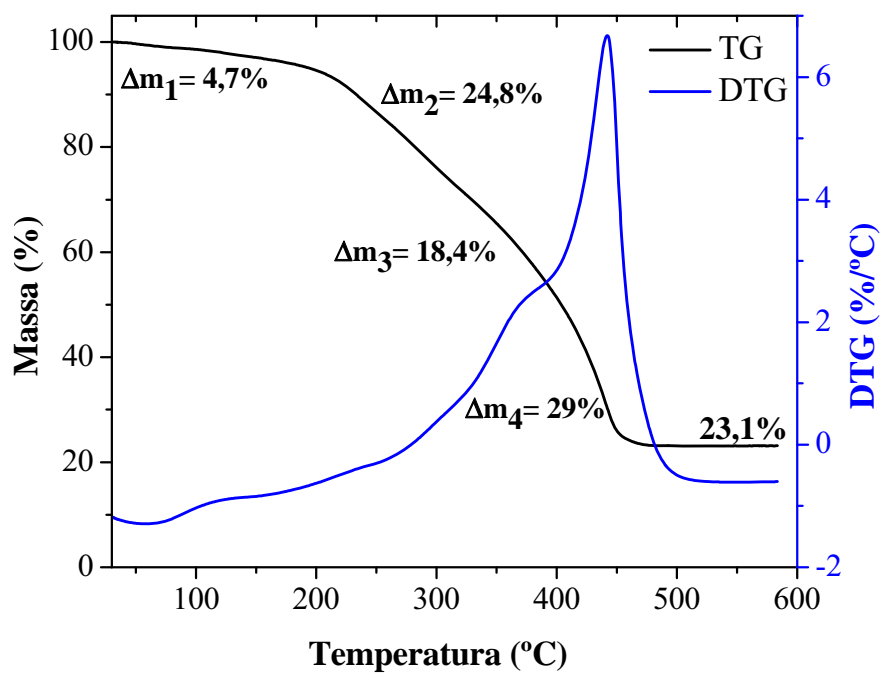


Figura 28. Curvas TG/DTG da lignina extraída da variedade **RB 855113** obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).

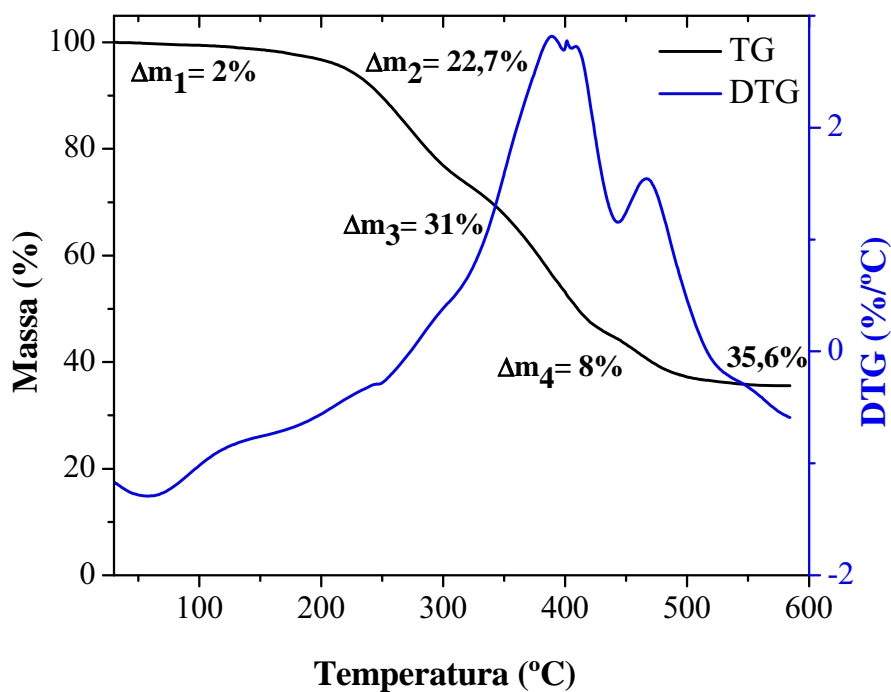


Figura 29. Curvas TG/DTG da lignina extraída da variedade **RB 855156** obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).

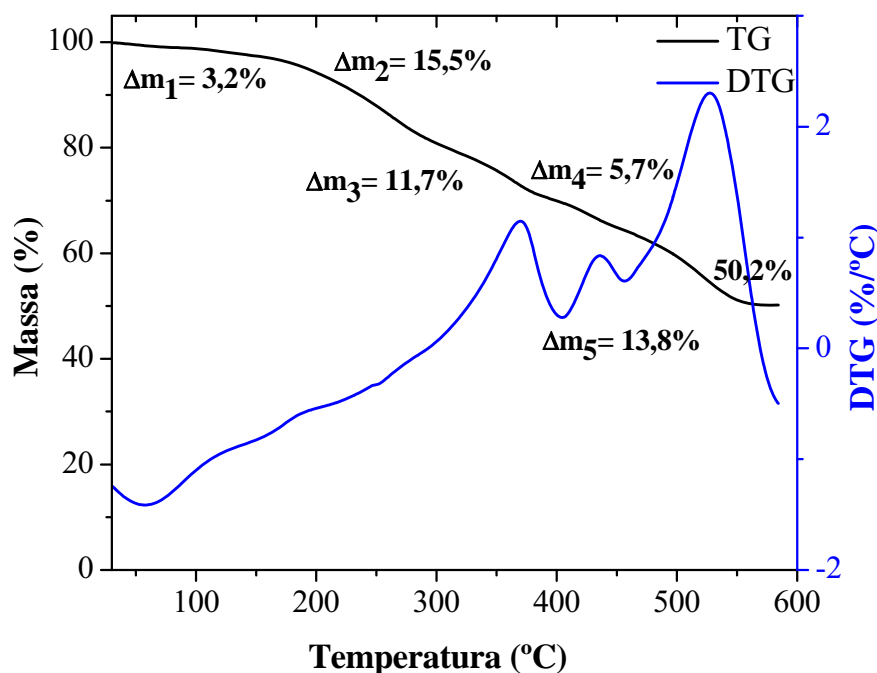


Figura 30. Curvas TG/DTG da lignina extraída da variedade **RB 867515** obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).

As curvas DTA para as ligninas extraídas dos bagaços estão apresentadas na **Figura 31**. A partir da análise das curvas, observou-se que todas as amostras apresentaram um evento exotérmico atribuído à perda de umidade, e os outros eventos atribuídos à decomposição oxidativa de lignina, bem diferentes de uma variedade para outra, em concordância com perdas de massas nas curvas TG.

Todas as variedades apresentaram picos na faixa de temperatura de 200-450 °C, que podem ser atribuídos à degradação da parte alifática da estrutura da lignina ou mesmo vestígios da presença de celulose ou hemicelulose, sendo que a hemicelulose é degradada entre 200 – 260 °C (XIAO; SUN; SUN, 2001). Notou-se que apenas a variedade **RB 867515** apresentou um pico exotérmico largo com máximo na temperatura em torno de 525°C, indicando a possível decomposição completa da lignina.

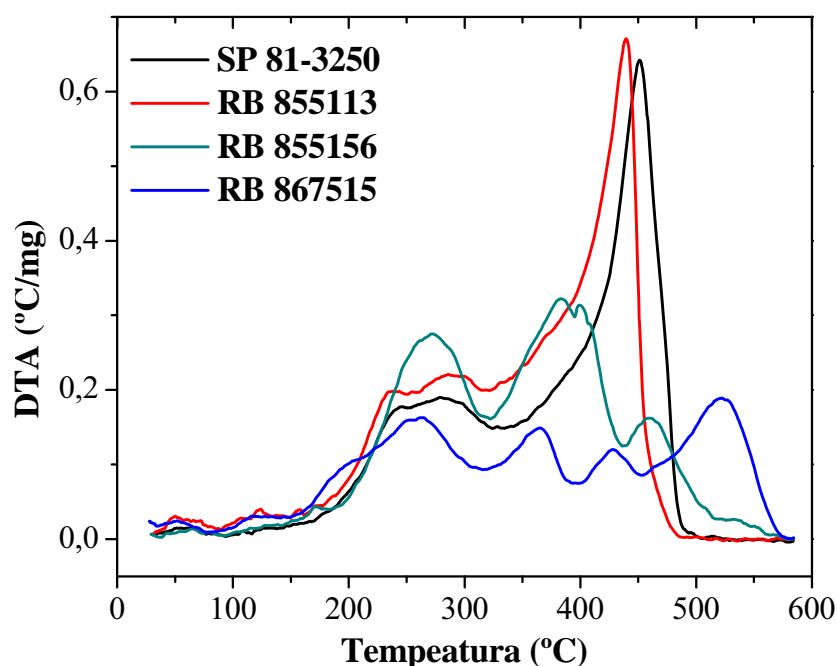


Figura 31. Curvas DTA das ligninas extraídas de todas as variedades a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).

4.2.3 Celulose e hemicelulose extraídas de bagaço de cana-de-açúcar

As curvas TG/DTG e DTA das celulosas e hemicelulosas extraídas dos bagaços de cana-de-açúcar estão apresentadas nas **Figuras 32 – 35**. A partir da análise dos resultados de perda de massa, observou-se que todas as celulosas e hemicelulosas apresentam comportamentos semelhantes, com um teor de umidade de 2-3% e três etapas de decomposição.

Para a variedade **RB 855156** observou-se um teor de resíduo elevado em comparação com as outras amostras. Este resultado pode ser explicado através da análise por DSC, o qual se verificou que a celulose e hemicelulose desta variedade apresentam maior potencial de oxidação, indicando possuir uma maior estabilidade térmica e conseqüentemente maior resíduo.

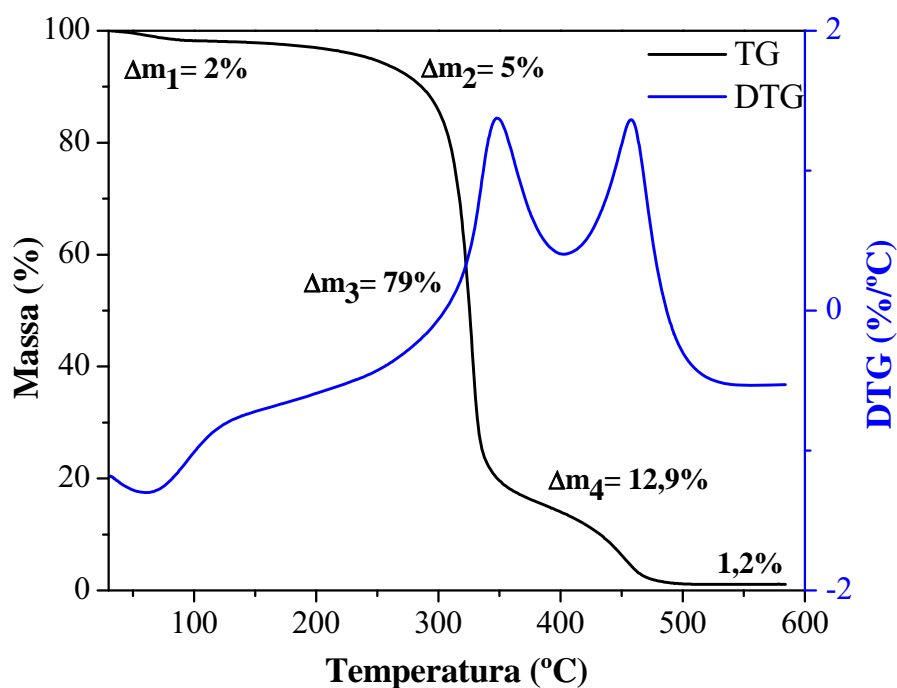


Figura 32. Curvas TG/DTG da celulose e hemicelulose extraídas da variedade SP 81-3250 obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).

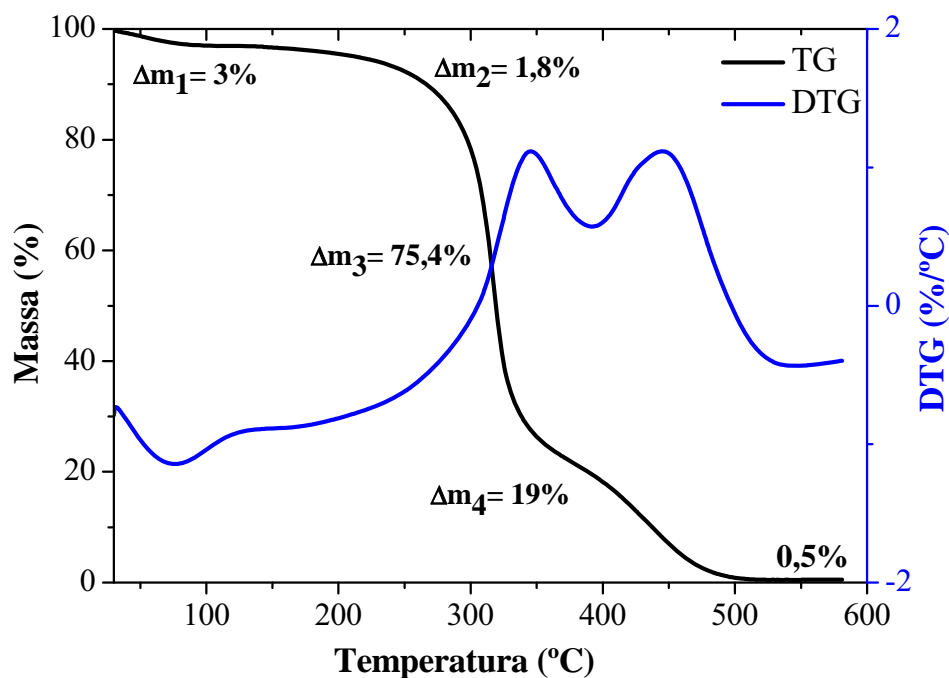


Figura 33. Curvas TG/DTG da celulose e hemicelulose extraídas da variedade RB 855113 obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).

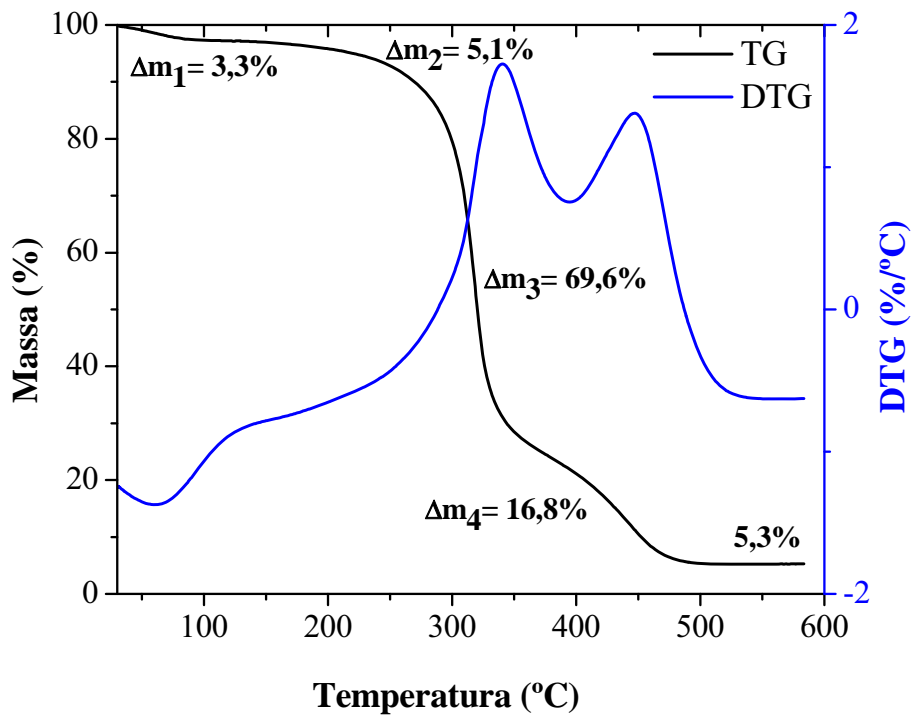


Figura 34. Curvas TG/DTG da celulose e hemicelulose extraídas da variedade **RB 855156** obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).

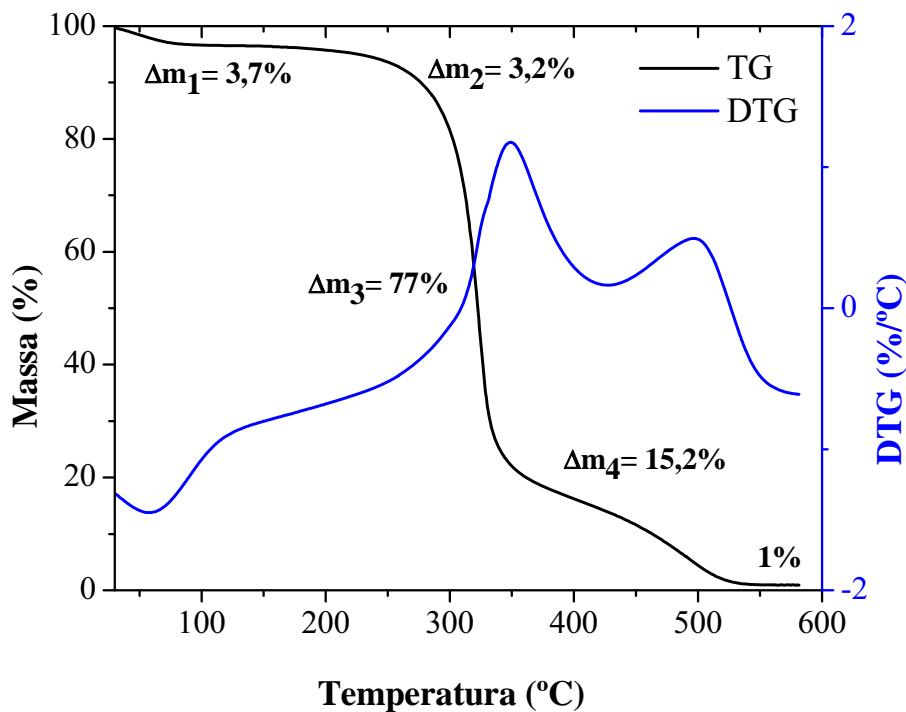


Figura 35. Curvas TG/DTG da celulose e hemicelulose extraídas da variedade **RB 867515** obtidas a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).

As curvas DTA, **Figura 36**, apresentaram um evento exotérmico menos pronunciado em 60 °C, devido à perda de água, e dois eventos em torno 330 e 450 °C referentes à decomposição parcial da celulose mais hemicelulose.

De acordo com BERNABÉ (2008), existe grande semelhança entre o primeiro pico de lignina e celulose, pois a celulose apresenta um máximo em 328 °C e lignina em 357 °C. Desta maneira, há a possibilidade da celulose extraída conter resíduos de lignina e, por sua vez, a lignina extraída conter resíduos de celulose. No entanto, acima de 300 °C cadeias laterais alifáticas da estrutura de lignina começam a ser degradadas, enquanto que o pico exotérmico de curvas DTA relatado por alguns autores para celulose se encontra entre 339 e 400 °C (NADA; MOHAMMAD; HASSAN, 2000; ÓRFÃO; ANTUNES; FIGUEREDO, 1999).

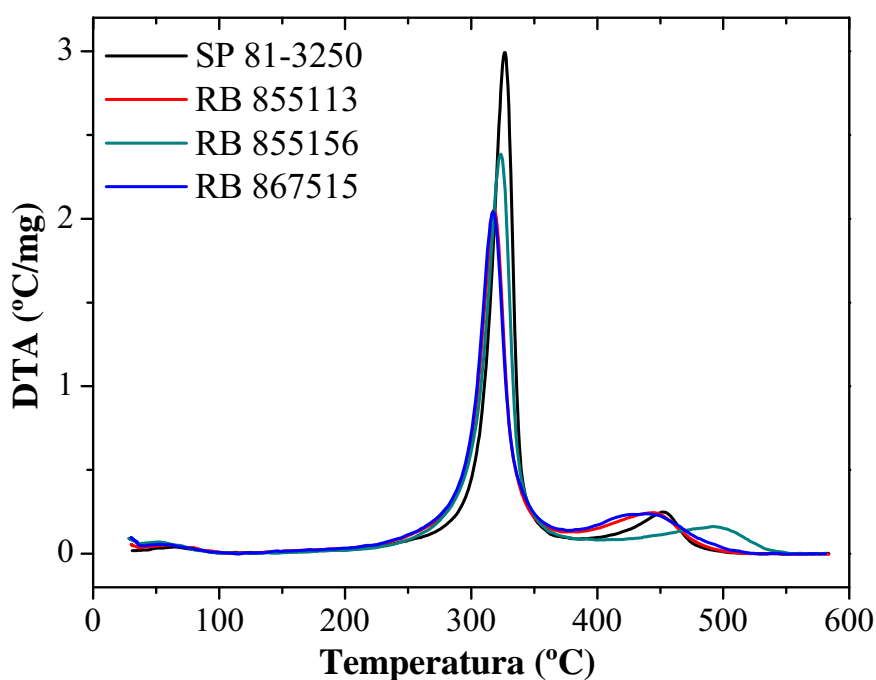


Figura 36. Curvas DTA das **celuloses e hemicelulose extraídas de todas as variedades** a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (100 mL/min).

Através dos resultados obtidos, verificou-se que tanto as ligninas como as hemicelulose e celulosas extraídas dos bagaços de cana apresentam estabilidades semelhantes. Assim, como observado por BERNABÉ (2008), não há uma região certa para o evento de decomposição da hemicelulose, celulose ou lignina acontecer.

4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

4.3.1 Bagaços de cana com e sem sacarose

As curvas DSC foram obtidas utilizando-se bagaços secos com sacarose, preparados a partir das diferentes variedades de cana. As curvas DSC obtidas empregando as atmosferas de nitrogênio (N₂) para o bagaço com sacarose, com razão de aquecimento, $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, e massa de amostra de aproximadamente 2 mg estão representadas na **Figura 37**.

As curvas obtidas em atmosfera inerte apresentam uma endoterma larga no intervalo de temperaturas de 150 a 320 °C, com início de pico ao redor de 280 °C, representando decomposição da sacarose e parcial de celulose, hemicelulose e lignina, fornecendo como resíduo um material preto resultado da carbonização do bagaço.

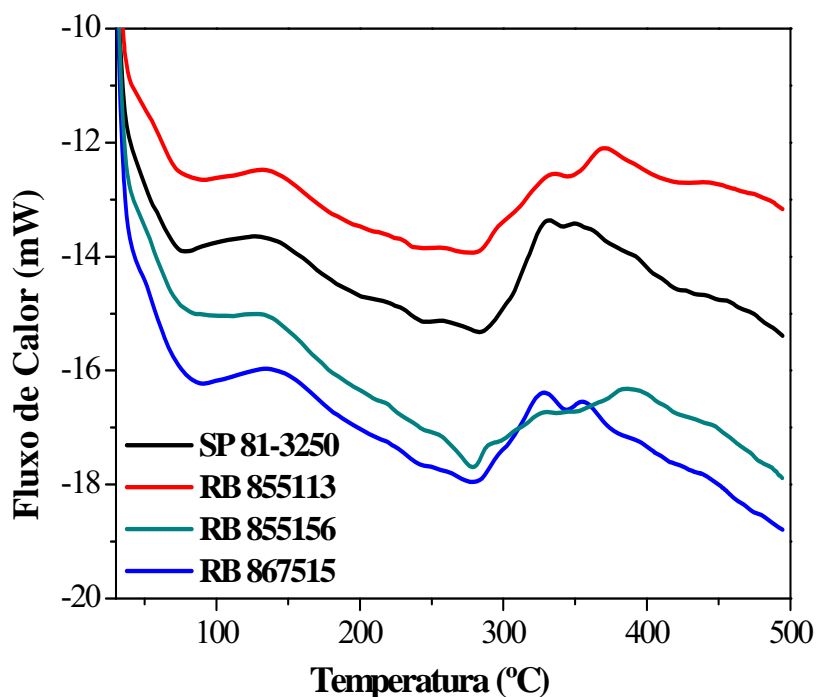


Figura 37. Curvas DSC obtidas para os bagaços com sacarose; $m = 2,00$ mg, vazão do gás $N_2 = 50$ mL min^{-1} , $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$, cadinho de alumina tampado e perfurado ($\phi = 1$ mm).

As curvas DSC obtidas para o bagaço com sacarose em atmosfera oxidante estão apresentadas na **Figura 38**. A partir da análise das curvas, pode-se observar que:

1 - as variedades **RB 855113**, **RB 855156** apresentam, como as demais, uma exoterma larga, com a definição de dois máximos de temperaturas em ~ 364 e 502 °C;

2 - as variedades **RB 867515** e **SP 81-3250** apresentam três indícios de máximos de temperatura em 345 , 440 e 504 °C, sendo que o pico em 504 °C, para a variedade **RB 867515** é agudo e coincidente com os máximos das variedades **RB 855113** e **RB 855156**. A curva DSC obtida para a variedade **RB 867515** está em acordo com a curva TG obtida sob condições semelhantes;

3 - para a variedade **SP 81-3250**, o pico de oxidação que ocorre em 525 °C apresenta-se largo e com um sinal de menor intensidade, em comparação com as demais variedades.

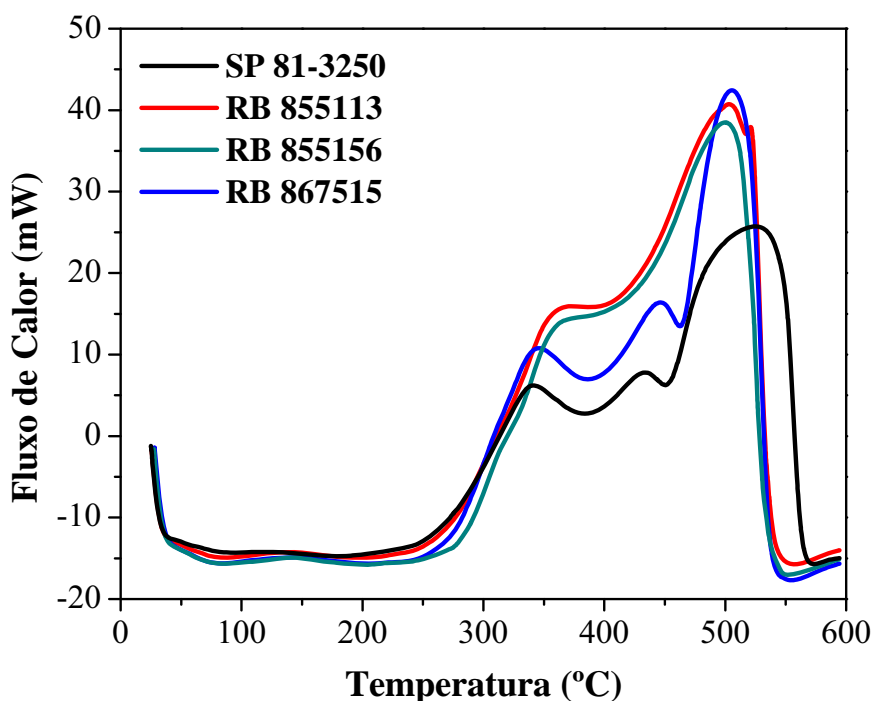


Figura 38. Curvas DSC dos **bagaços com sacarose de todas as variedades** a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min), cadinho de alumina tampado e perfurado ($\phi=1$ mm).

Os intervalos de temperatura correspondentes a cada evento exotérmico para cada variedade de cana e as entalpias de oxidação obtidas através da integração da área abaixo da exoterma, para cada curva DSC estão apresentados na **Tabela 20**.

A partir dos valores de entalpia de oxidação (ΔH_{ox}) calculados, foi possível observar que as variedades **RB 867515**, **RB 855156** e **RB 855113** apresentam os maiores valores de ΔH_{ox} , 11080, 11812 e 10955 J/g, respectivamente. A variedade SP 81-3250 foi a que apresentou o menor valor de ΔH_{ox} , 8581 J/g, um valor 29,6% menor do que as outras variedades.

Tabela 20. Intervalos de temperaturas e energia de oxidação obtida para os **bagaços com sacarose**

Variedade de Cana	1º Etapa °C	2º Etapa °C	3º Etapa °C	ΔH_{ox} (J/g)
SP 81-3250	260 - 375	375 - 450	450 - 570	8581
RB 855113	245 - 450	450 - 560	-	10955
RB 855156	270 - 450	450 - 550	-	11812
RB 867515	250 - 385	385 - 460	460 - 560	11080

As curvas DSC obtidas utilizando-se bagaços sem sacarose, estão representadas na **Figura 39** e foram obtidas empregando a atmosfera de ar sintético nas mesmas condições para DSC do bagaço com sacarose. A partir da análise das curvas DSC obtidas em atmosfera oxidante, observou-se, que:

1 - todas as variedades SP 81-3250, **RB 855113**, **RB 855156** e **RB 867515** apresentam uma exoterma larga, com a definição de dois máximos de temperaturas em 350 e 500 °C, para as variedades SP 81-3250 e **RB 867515**, 360 e 475 °C para a variedade **RB 855113** e 360 e 495 °C para a variedade **RB 855156**;

2 - todas as variedades apresentam dois indícios de máximos de temperatura, sendo que o pico em 495 °C, para a variedade **RB 855156** é agudo e coincidente com o máximo da variedade **RB 855113**, indicando tratar-se de um processo de oxidação semelhante;

3 - para a variedade SP 81-3250, o pico de oxidação que ocorre em 500 °C apresenta-se largo e com um sinal de menor intensidade, em comparação com as demais variedades, assemelhando-se a variedade **RB 867515**.

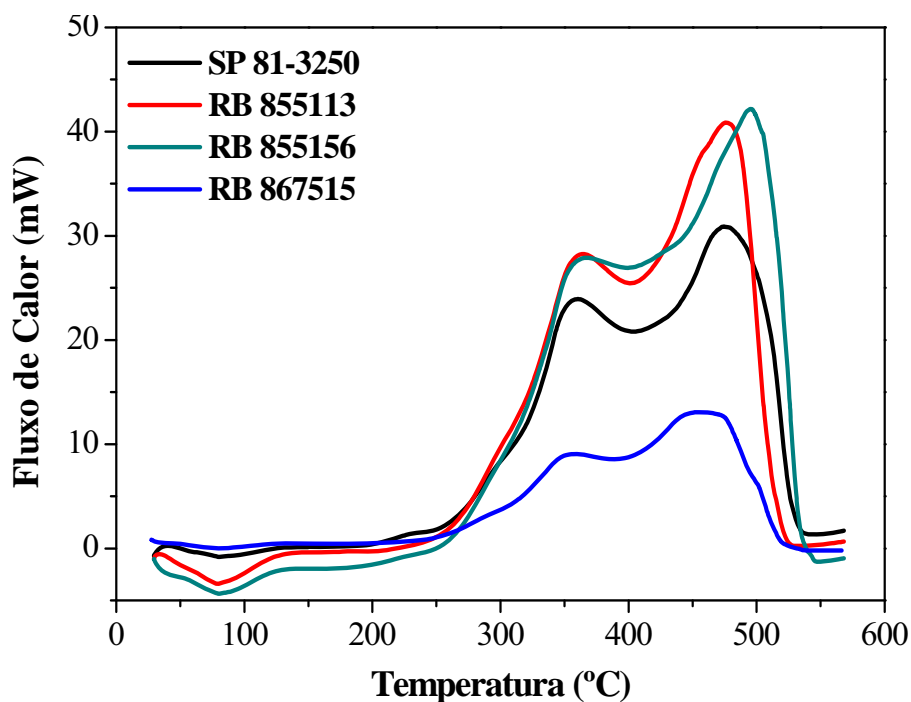


Figura 39. Curvas DSC dos **bagaços sem sacarose de todas as variedades** a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min), cadinho de alumina tampado e perfurado ($\phi=1$ mm).

Os intervalos de temperatura e as entalpias de oxidação para cada variedade de cana obtida através da integração da área abaixo da exoterma, para cada curva DSC estão apresentados na **Tabela 21**.

A partir dos valores de entalpia de oxidação (ΔH_{ox}) calculados, foi possível observar que as variedades **RB 855113** e **RB 855156** são as que apresentam os maiores valores de ΔH_{ox} , 8371 e 9603 J/g, respectivamente. Para as variedades SP 81-3250 e **RB 867515** os valores de ΔH_{ox} , são próximos (6892 e 5831 J/g).

Tabela 21. Intervalos de temperaturas e energia de oxidação obtida para os **bagaços sem sacarose**

Variedade de Cana	1º Etapa °C	2º Etapa °C	ΔH_{ox} (J/g)
SP 81-3250	250-405	405-540	6892
RB 855113	250-425	425-570	8371
RB 855156	230-455	455-570	9603
RB 867515	200-340	340-525	5831

4.3.2 Lignina extraída dos bagaços de cana-de-açúcar

As amostras de lignina foram submetidas às análises por DSC nas mesmas condições que o bagaço com e sem sacarose, empregando a atmosfera de ar sintético. A partir da análise das curvas DSC apresentadas na **Figura 40**, obtidas em atmosfera oxidante, observou-se, que:

1 - todas as variedades apresentam uma exoterma larga, com a definição de dois máximos de temperaturas em 380 e 500 °C, para a variedade SP 81-3250, 380 e 485 °C para a variedade **RB 855113**, e 430 e 480 °C para a variedade **RB 855156**. A variedade **RB 867515** apresenta três máximos de temperatura em 380, 440 e 540 °C;

2 - todas as variedades apresentam dois indícios de máximos de temperatura, sendo que o pico em 475 °C, para a variedade **RB 855156** é agudo e coincidente com o máximo da variedade **RB 855113**;

3 - para a variedade SP 81-3250, o pico de oxidação que ocorre em 500 °C apresenta-se largo e com um sinal de menor intensidade, em comparação com as variedades **RB 855113** e **RB 867515**, porém não é menor que o pico de oxidação máximo da variedade **RB 855156**.

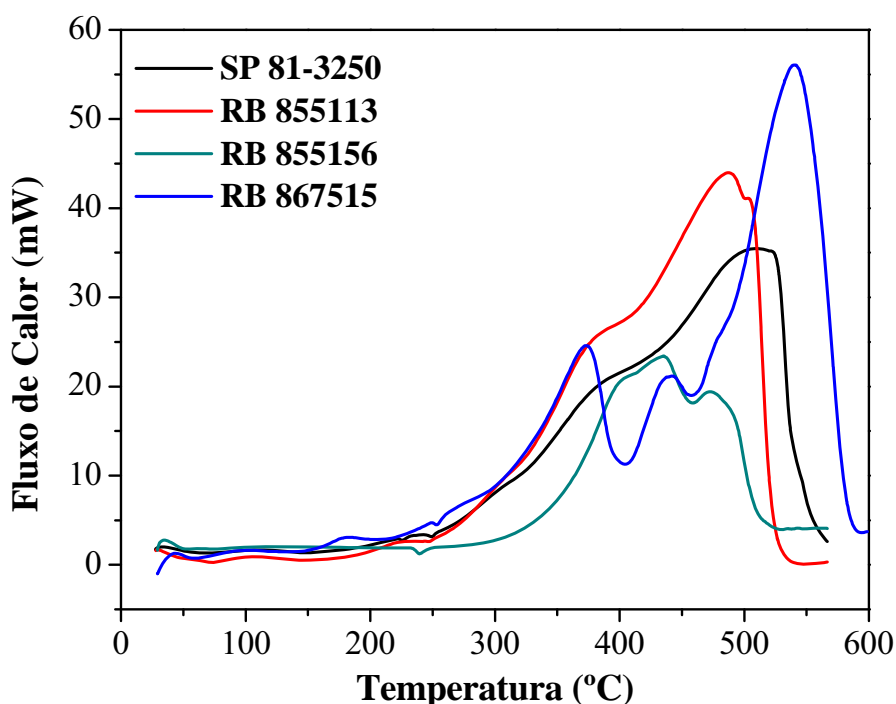


Figura 40. Curvas DSC das ligninas extraídas de todas as variedades a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min), cadinho de alumina tampado e perfurado ($\phi=1$ mm).

Assim como para os bagaços com e sem sacarose, foram calculados os intervalos de temperatura dos eventos exotérmicos e as entalpias de oxidação para as ligninas. O valor de ΔH_{ox} obtido foi corrigido para o valor real de lignina, devido ao elevado teor de Na_2SO_4 presente no resíduo. A partir dos valores de ΔH_{ox} calculados, **Tabela 22** foi possível observar que a variedade **RB 855156** possui um baixo potencial de oxidação, 5163 J/g, enquanto a variedade **RB 867515** foi a que apresentou um elevado valor de oxidação, 17982 J/g.

Tabela 22. Intervalos de temperaturas e energia de oxidação obtida para a lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar

Variedade de Cana	1º Etapa °C	2º Etapa °C	3º Etapa °C	ΔH_{ox} (J/g)	ΔH_{ox} corrigido (J/g)
SP 81-3250	250-430	430-570	-	7197	10340
RB 855113	250-400	400-550	-	8360	10871
RB 855156	300-460	460-530	-	3325	5163
RB 867515	240-405	405-460	460-600	8955	17982

4.3.3 Celulose e hemicelulose extraídas dos bagaços de cana-de-açúcar

A celulose juntamente com a hemicelulose obtidas de cada variedade de cana foi analisada assim como as amostras de lignina. Percebeu-se que as hemiceluloses e as celuloses extraídas dos bagaços de cana-de-açúcar possuem dois picos exotérmicos característicos: o primeiro ao redor de 330°C e um segundo em 450°C, os quais possuem comportamento próximo ao da celulose natural (WOTTITZ; PASQUALI; HERRERA, 2001; XIAO; SUN; SUN, 2001). A partir da análise das curvas DSC apresentadas na **Figura 41** observou-se que:

1 - todas as variedades apresentaram comportamentos térmicos com dois máximos de temperaturas, sendo que as variedades SP 81-3250 e RB 855156 apresentaram picos similares em 345 °C, mas com intensidades diferentes;

2 - os picos de oxidação da variedade SP 81-3250 são mais agudos em relação às outras variedades, obtendo-se um menor valor de entalpia de oxidação (**Tabela 23**). A variedade RB 855113 apresentou intensidades similares em 328 e 447 °C;

3 - a variedade RB 855156 apresentou a maior intensidade, em 460 °C o que denota a grande quantidade de calor liberada na reação e a variedade RB 867515 a menor intensidade, com um pico de oxidação largo em 505 °C.

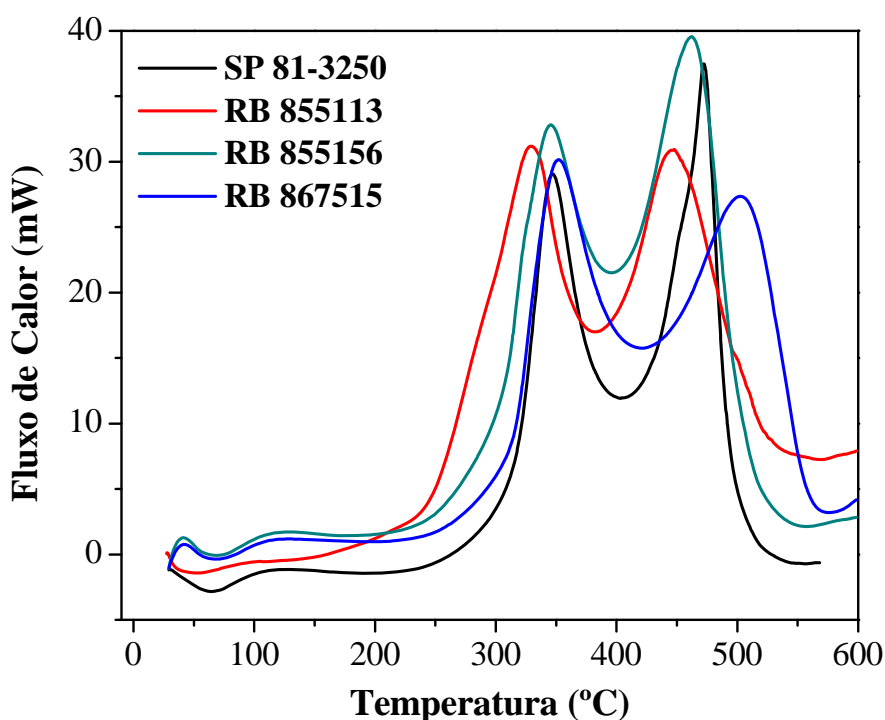


Figura 41. Curvas DSC das **celuloses e hemiceluloses extraídas de todas as variedades** a 20 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min), cadinho de alumina tampado e perfurado ($\phi=1$ mm).

Os intervalos de temperatura e as entalpias de oxidação para as celuloses extraídas dos bagaços de cana-de-açúcar estão na **Tabela 23**. A variedade SP 81-3250 apresentou o menor valor de oxidação e a variedade **RB 867515** um potencial de oxidação intermediário.

Foi possível verificar que as celuloses presentes nas variedades **RB 855113** e **RB 855156** possuem potenciais de oxidação equivalentes, 6292 e 6297 J/g, diferente do que foi observado para as ligninas extraídas destas variedades (10871 e 5163 J/g).

Tabela 23. Intervalos de temperaturas e energia de oxidação obtida para a **celulose e hemicelulose extraída** do bagaço de cana-de-açúcar

Variedade de Cana	1º Etapa °C	2º Etapa °C	ΔH_{ox} (J/g)
SP 81-3250	250 - 405	405 - 560	3290
RB 855113	230 - 380	380 - 570	6292
RB 855156	230 - 400	400 - 560	6297
RB 867515	240 - 420	420 - 570	5507

4.4 Espectros de Infravermelho (IV)

4.4.1 Espectros de Infravermelho dos bagaços de cana com e sem sacarose

Os espectros de absorção na região do infravermelho, de 4000 a 400 cm^{-1} , para as amostras de bagaços de cana com e sem sacarose podem ser observados nas **Figuras 42 e 43**.

Bandas relativas à estrutura do bagaço, **Figura 43**, foram identificadas como:

↪ as bandas largas correspondentes a 3420 cm^{-1} , presentes em todas as amostras de bagaço (com e sem sacarose), são devido às vibrações de estiramento OH de álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos e as bandas em 2920 cm^{-1} são referentes às vibrações C-H de grupos alifáticos (metil e metileno);

↪ as bandas em 1740, 1620 e 1510 cm^{-1} , correspondem ao estiramento que pode ser atribuído a C=C do esqueleto aromático da estrutura da lignina presente no bagaço, apresentando bandas mais intensas para as variedades **RB 855113** e **RB 855156**;

↪ 1460 cm^{-1} observa-se bandas mais intensas para os bagaços com sacarose, devido ao estiramento de radicais -CH-, -CH₂- e CH₃ de lignina (BADDI, 2004);

↪ 1328 e 1228 cm^{-1} observam-se a presença de bandas referentes a vibrações do anel de unidades siringil e guaiacil para todas as variedades de cana;

↪ 1166 cm^{-1} a vibração C-H no plano é também devido às unidades guaiacil e siringil, respectivamente.

Verificou-se que os espectros de IV para os bagaços analisados, com e sem sacarose, apresentam bandas muito próximas, indicando que o teor de sacarose não causa alterações na estrutura do bagaço.

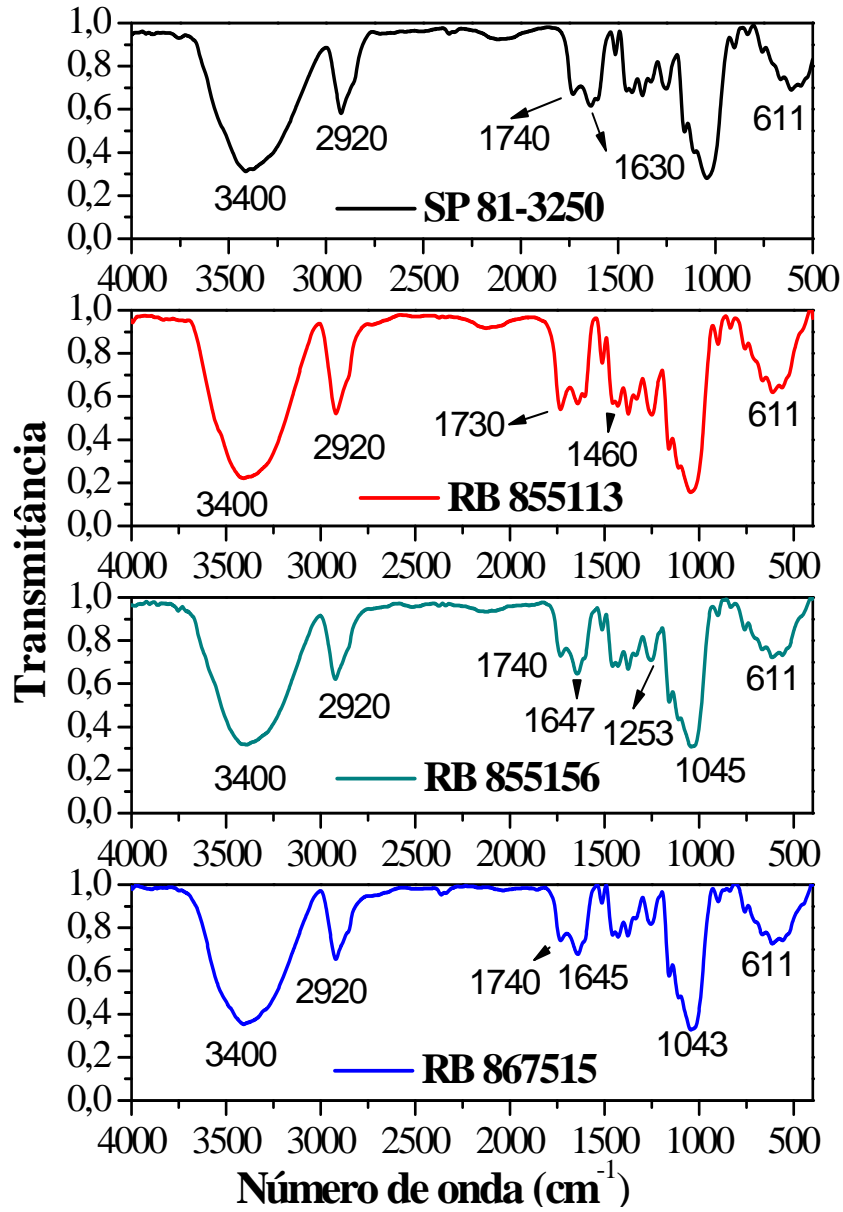


Figura 42. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de **bagaco com sacarose de diferentes variedades de cana-de-açúcar.**

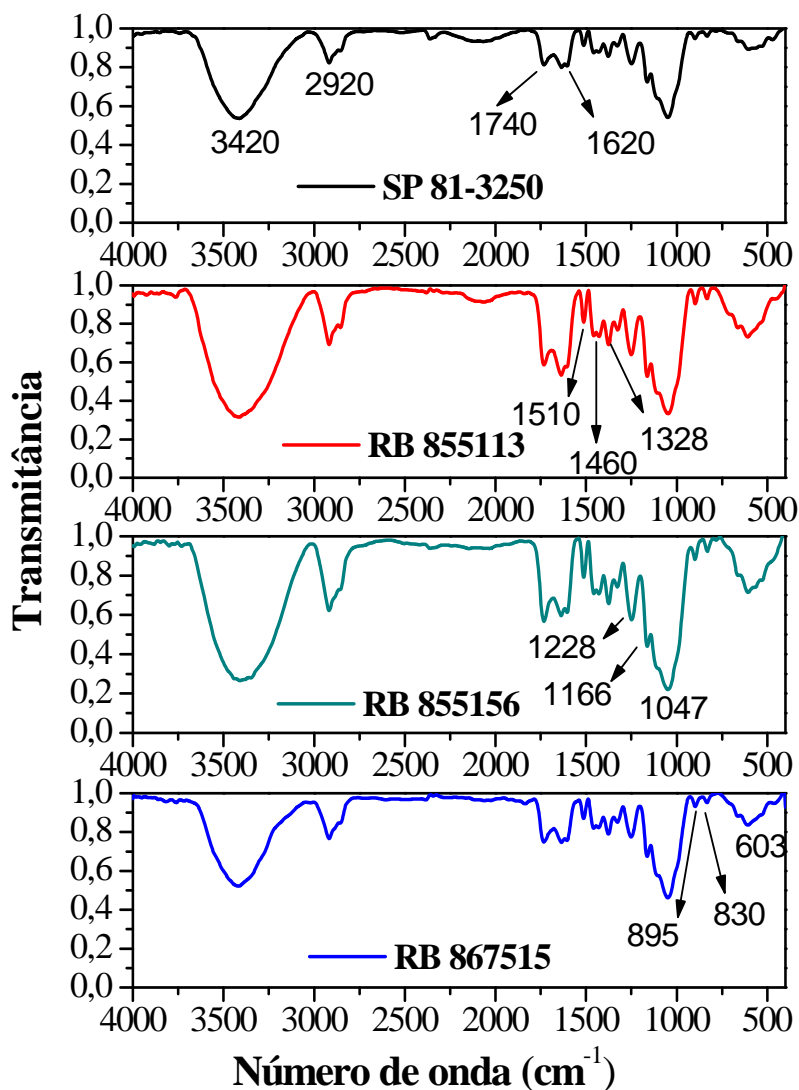


Figura 43. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de **bagaço sem sacarose de diferentes variedades de cana-de-açúcar.**

4.4.2 Espectros de Infravermelho da lignina extraída dos bagaços de cana-de-açúcar

Os espectros vibracionais na região do IV da lignina extraída dos bagaços para as diferentes variedades de cana-de-açúcar estão apresentados na **Figura 44**.

A partir da análise da região do espectro de 4000 a 500 cm⁻¹, a qual é considerada a impressão digital das substâncias, verificou-se que o espectro para a lignina possui bandas bem definidas. De acordo com os espectros da **Figura 44** observou-se:

↪ uma banda larga localizada entre 3500 e 3000 cm^{-1} para todas as amostras, devido às vibrações de hidrogênio de grupos OH de álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos,

↪ bandas em 2925 cm^{-1} para todas as amostras de lignina e uma banda em 2835 cm^{-1} referentes às vibrações C-H de grupos alifáticos (metil e metileno), assim como observado para os bagaços com sacarose. De acordo com HOAREUA *et al.* (2004) e SINGH *et al.* (2005), as amostras de lignina de bagaço de cana possuem grandes quantidades de grupos alifáticos. Esta banda tem menor intensidade para a variedade **RB 855156** quando comparada com outras variedades;

↪ regiões de 1700-1450 cm^{-1} são relativas às vibrações do esqueleto aromático de ligninas, sendo que, de acordo com a literatura (SUN *et al.*, 2003) a banda em 1700 cm^{-1} pode ser atribuída a hemicelulose. Podem-se observar bandas referentes a estas regiões para todas as amostras de lignina, no entanto as intensidades das bandas são mais intensas para os espectros de lignina das variedades SP 81-3250 e **RB 867515**;

↪ bandas referentes às unidades siringil e guaiacil em 1330 e 1245 cm^{-1} , respectivamente, para todas as amostras (SUN *et al.*, 2004);

↪ uma banda mais pronunciada para as variedades **RB 855113** e **RB 867515** em 1200–900 cm^{-1} é devido a silicatos e, ao redor de 1180–1050 cm^{-1} atribuída a polissacarídeos (JOURAIPHY *et al.*, 2005);

↪ uma banda em 830 cm^{-1} referente às vibrações de C-H fora do plano para unidades hidroxifenil notável para todas as variedades, porém, pouco intensa para a lignina extraída da variedade **RB 855156**. Esta banda tem sido atribuída à presença de celulose (SUN *et al.*, 2003).

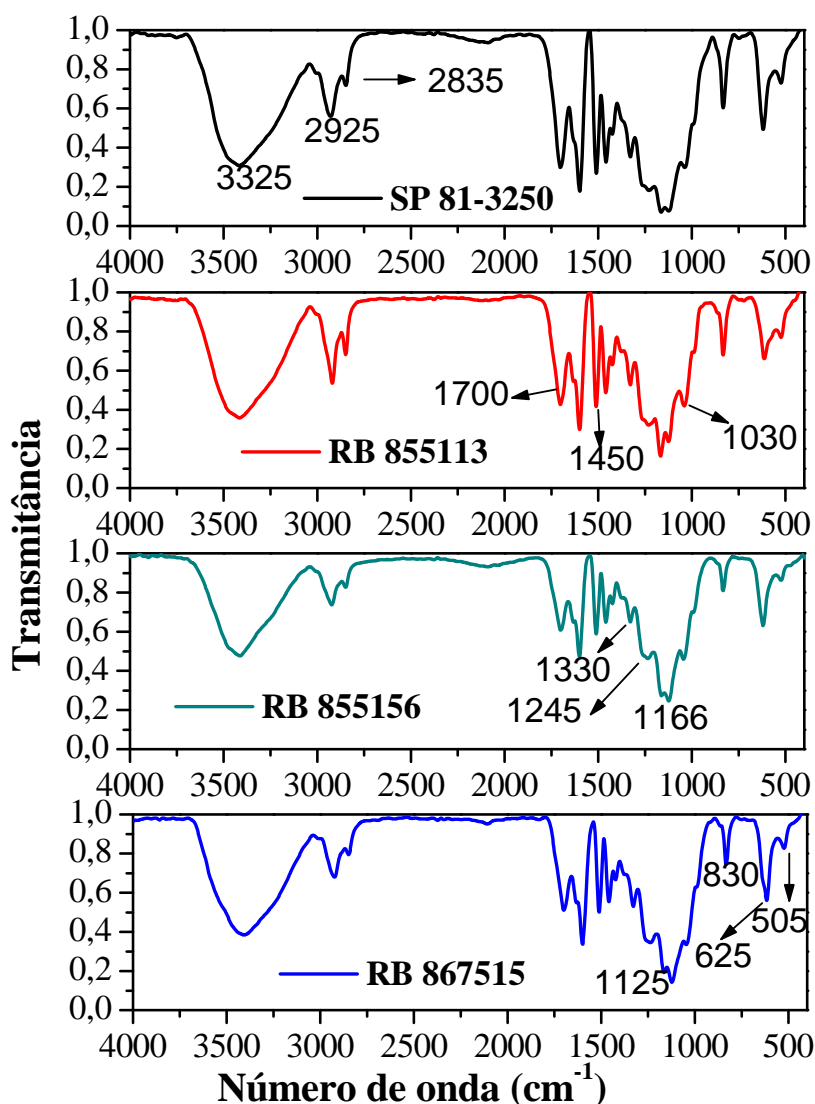


Figura 44. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de **lignina extraída do bagaço de diferentes variedades de cana-de-açúcar.**

A presença de estruturas de ligninas pode ser evidenciada por bandas que ocorram em 1458, 1377, 1230 e 1157 cm^{-1} (PROVENZANO; SENESI; MIIKKI, 1998). Portanto, analisando-se o espectro de absorção na região do IV para as ligninas extraídas dos bagaços de cana-de-açúcar nota-se a presença de bandas muito próximas aos valores da literatura. De acordo com os resultados pode-se verificar que o método de extração de lignina foi eficiente, devido à presença de grupos referentes à estrutura química da lignina.

4.4.3 Espectros de Infravermelho da celulose e hemicelulose extraída dos bagaços de cana-de-açúcar

Os espectros vibracionais na região do IV da celulose e hemicelulose extraídas dos bagaços para as diferentes variedades de cana-de-açúcar estão apresentados na **Figura 45**. De acordo com a literatura, bandas em 3420, 2923, 1630, 1465, 1248, 1169 e 1040 cm^{-1} estão associadas às hemiceluloses e celuloses (REN; SUN; PENG, 2008), sendo observado nos espectros:

↳ duas bandas largas em 3420 e 2920 cm^{-1} devido à ligação de hidrogênio em hidroxilas e a vibrações simétricas das ligações C-H (REN; SUN; PENG, 2008);

↳ uma banda em 1630 cm^{-1} que pode ser devido à água absorvida nas hemiceluloses nativas isoladas e uma banda larga em 1040 cm^{-1} devido ao estiramento das ligações C-H e C-O em acoplamentos de C-O-C;

↳ uma região entre 1460 e 1040 cm^{-1} , também atribuída ao estiramento das ligações C-H e C-O. Observou-se que estes estiramentos são mais intensos para as variedades **RB 855113** e **RB 867515**, sendo que a variedade **RB 855113** apresentou uma banda intensa em 1380 cm^{-1} devido a ligações OH intensas (SUN et al.; 2004);

↳ uma banda em 890 cm^{-1} atribuída às ligações de β -glicosídeos entre as unidades de glicose na celulose (SUN et al.; 2004), porém, esta banda apresentou-se pouco intensa para todas as variedades;

↳ uma região entre 700 a 500 cm^{-1} que consiste em um grupo de bandas largas, cuja separação é indistinta. De acordo com RODRIGUES FILHO et al (2007), a baixa intensidade da banda nesta região pode acontecer devido a um aumento no grau de substituição de metilcelulose

o qual diminui a contribuição de grupos O-H, conduzindo a uma diminuição na intensidade das bandas dentro desta região.

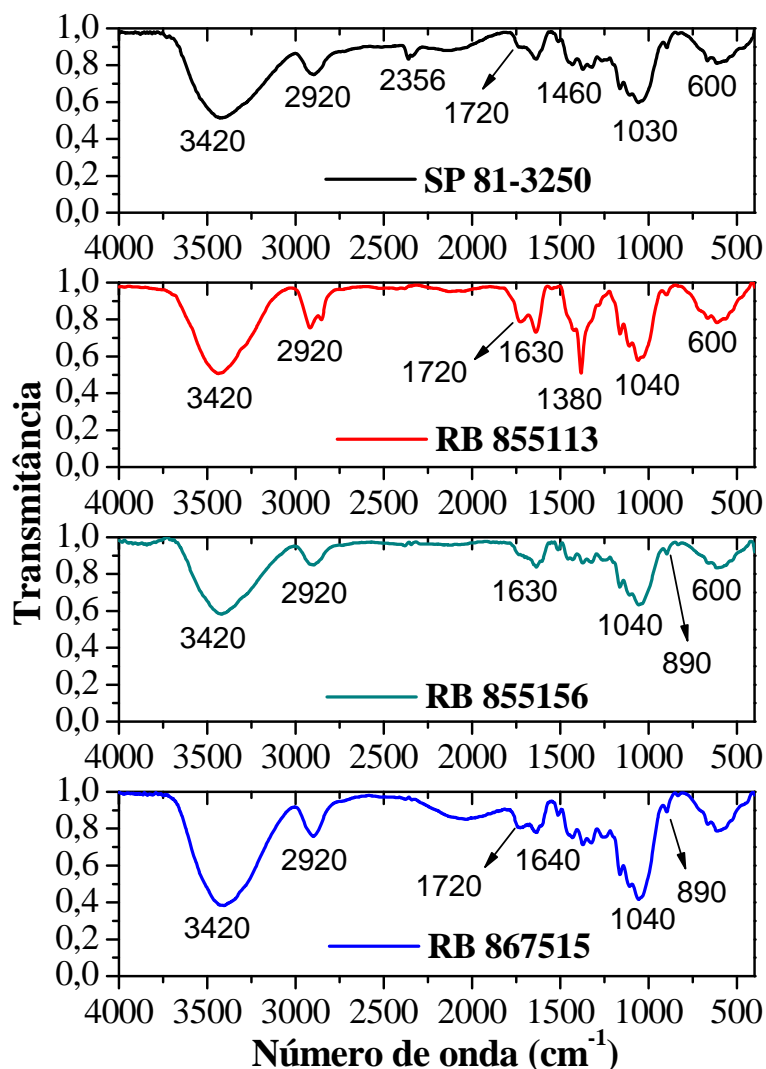


Figura 45. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de **celulose e hemicelulose** extraídas do bagaço de diferentes variedades de cana-de-açúcar.

Assim como para as ligninas, os espectros de absorção na região do IV para as amostras de celulose foram similares para todas as variedades de cana-de-açúcar, devido não haver modificações nas estruturas das celulosas. Contudo, verificou-se através das análises termogravimétricas que todas as variedades de cana apresentam ligninas, celulosas e hemicelulosas com comportamentos térmicos diferentes.

4.5 Potencial Energético do Bagaço de Cana-de-açúcar

Para a extração das ligninas foram pesados cerca de 5 gramas de bagaço de cada variedade de cana, sendo que estas amostras continham lipídios, hemiceluloses, celulosas e ligninas. Após o procedimento de extração, pesou-se quantitativamente a lignina extraída, sendo o resíduo composto por celulose e hemicelulose. A partir dos valores obtidos, calculou-se a percentagem de cada componente presente no bagaço de cana-de-açúcar (**Tabela 24**).

Tabela 24. Quantidades de lignina, celulose e hemicelulose extraídas do bagaço das variedades de cana-de-açúcar estudadas

Variedades de Cana	Lignina (g)	Celulose + Hemicelulose	
		(g)	(%)
SP 81-3250	0,62	4,52	12,06
RB 855113	0,59	4,41	11,84
RB 855156	0,59	4,41	11,76
RB 867515	0,59	4,42	11,85

Com os valores percentuais determinou-se a entalpia de oxidação aproximada (**Tabela 25**) para cada fração (lignina, celulose + hemicelulose), considerando 100 % de material extraído a fim de estimar o potencial energético total para as frações de cada variedade de cana, de acordo com o exemplo abaixo:

SP 81-3250 – Lignina

$$\begin{array}{rcl}
 12,06 \% & \text{-----} & 0,62 \text{ g} \\
 100 \% & \text{-----} & \mathbf{x} \\
 \mathbf{x} = & \mathbf{5,14 \text{ g}} & \\
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{rcl}
 1 \text{ g} & \text{-----} & 10340 \text{ J} \\
 5,14 \text{ g} & \text{-----} & \mathbf{y} \\
 \mathbf{y} = & \mathbf{53147 \text{ J}} &
 \end{array}$$

Tabela 25. Potencial energético aproximado das frações de lignina, celulose e hemiceluloses extraídas do bagaço de cada variedade de cana-de-açúcar estudadas antes e depois da conversão energética

Variedades de Cana	Celulose		Celulose	
	Lignina	+ Hemicelulose	Lignina	+ Hemicelulose
	ΔH_{ox} antes (J/g)	ΔH_{ox} antes (J/g)	ΔH_{ox} depois (J)	ΔH_{ox} depois (J)
SP 81-3250	10340	3290	53147	16911
RB 855113	10871	6292	54137	31334
RB 855156	5163	6297	25918	31610
RB 867515	17982	5507	89530	27424

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que a variedade **RB 867515** e **RB 855156** possuem as ligninas com maior e menor potencial energético, respectivamente. As variedades **SP 81-3250** e **RB 855113** apresentaram potenciais equivalentes.

No caso das celulosas e hemicelulosas extraídas, as variedades **RB 855113** e **RB 855156** foram as que apresentaram os maiores potenciais energéticos, ficando o menor potencial para a variedade **SP 81-3250**.

Os resultados de entalpia de oxidação total obtidos para o bagaço com e sem sacarose, assim como para a lignina, celulose e hemicelulose estão apresentados na **Tabela 26**.

Tabela 26. Potencial energético aproximado do bagaço com e sem sacarose, da lignina, celulose e hemicelulose de cada variedade de cana-de-açúcar estudadas

Variedades de Cana	Bagaço com sacarose	Bagaço sem sacarose	Lignina	Celulose + Hemicelulose
	ΔH_{ox} (J/g)	ΔH_{ox} (J/g)		ΔH_{ox} (J)
SP 81-3250	8581	6892	53147	16911
RB 855113	10955	8371	54137	31334
RB 855156	11812	9603	25918	31610
RB 867515	11080	5831	89530	27424

Através destes resultados foi possível notar a importância de cada fração lignocelulósica presente no bagaço de cana-de-açúcar (amostras utilizadas para extração de lignina, celulose e

hemicelulose). Apesar de a celulose e hemicelulose estarem em maior percentagem (ao redor de 88 %), a energia calorífica gerada durante a queima do bagaço é baixa em comparação com a lignina. Pode-se concluir que a lignina presente nas variedades apresenta-se em pequena quantidade com relação ao todo de matéria seca (cerca de 12 % para as variedades estudadas), porém, ela é a responsável pelo maior potencial energético gerado nas caldeiras das usinas.

5. CONCLUSÕES

Comparando os resultados percentuais obtidos para o processo convencional empregando mufla, realizados em conformidade com as normas ASTM, com os dados obtidos empregando-se análise térmica, curva TG isotérmica, observou-se a existência de uma significativa diferença entre os teores de umidade e os teores de cinzas, para todas as variedades de cana.

A diferença no teor de umidade pode ser devida à variação da umidade ambiente, durante o preparo das amostras, uma vez que estas foram manipuladas em épocas de colheita distintas e de chuva.

No caso das cinzas, a variedade SP 81-3250 apresentou elevado percentual quando realizada na mufla, podendo essa diferença ser considerada como consequência das diferentes temperaturas empregadas para a execução dos ensaios (TG 900 °C e mufla 600 °C).

Os resultados obtidos na análise termogravimétrica (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA) se mostraram análogos para todas as amostras de bagaço de cana (com e sem sacarose), com quatro etapas de perda de massa. A primeira correspondendo à perda de umidade, e as demais à decomposição da matéria orgânica como consequência da degradação de sacarose mais hemicelulose, celulose e parcialmente de lignina. O resultado do ensaio empregando

TG/DTG, para todas as variedades, mostrou-se concordante com os resultados obtidos a partir dos ensaios empregando DSC.

As análises por TG/DTG e DTA realizadas nas celulosas e hemicelulosas extraídas dos bagaços das variedades de cana, demonstraram comportamentos de perda de massa semelhantes, porém, as ligninas extraídas dos bagaços apresentaram comportamento térmico diferente, possivelmente devido à complexidade, quebras de ligações ou modificações estruturais que devem variar de acordo com a variedade de cana-de-açúcar.

As avaliações das curvas DSC, em termos de energia envolvida na oxidação da matéria orgânica, permitiram, em concordância com os resultados da análise de perda de massa, sugerir que os bagaços sem sacarose e as celulosas mais hemicelulosas extraídas das variedades **RB 855113** e **RB 855156** são os que apresentam maior capacidade de geração de energia calorífica. No caso das ligninas, a variedade **RB 867515** foi a que apresentou o maior potencial energético, ficando as variedades SP 81-3250 e **RB 855113** em segundo lugar.

Os espectros de infravermelho para todas as variedades apresentaram bandas características de carboidratos, hemicelulose, celulose e de lignina. Através da análise dos resultados de IV da lignina extraída dos bagaços, verificou-se a eficiência do método de extração utilizando-se dioxano/HCl (9:1), devido a presença de grupos referentes à estrutura química da lignina. As curvas DSC assim como os espectros de IV são impressões digitais das ligninas e celulosas extraídas de cada variedade de cana-de-açúcar.

As ligninas existentes nos bagaços, apesar de serem a menor fração em termos de matéria seca que compõe a cana-de-açúcar, são as responsáveis pelo maior potencial energético gerado durante a queima nas caldeiras das usinas sucroalcooleiras.

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**. 2006. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.asp>>. Acesso em: 16 mar. 2007.

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.

BADDI, G. A. et al. Chemical and spectroscopic analyses of organic matter transformations during composting of olive mill wastes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 54, p. 39-44, 2004.

BERNABÉ, G. A. **Extração e identificação de materiais lignocelulósicos presentes durante o processo de compostagem**. 2008. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

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. **Balanco energético nacional**. Disponível em: <<http://ftp.mme.gov.br/Pub/Balanco/BEN/Portugues/Benp99.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2007.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Resenha energética brasileira**: resultados preliminares de 2007. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>. Acesso em: 26 maio 2008.

BROSSARD, L. E.; CORTEZ, L. A.; BRAUNBECH, O. A. Sistema de alimentação de biomassa polidispersa. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000, Campinas.

Proceedings online... Disponível em:

<http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022000000200019&lng=en&nrm=abn>. Acesso em: 13 mar. 2007.

BROWN, J. R. **Microbial cellulose**: a new resource for wood, paper, textiles, food and speciality products. Disponível em:

<<http://www.botany.utexas.edu/facstaff/facpages/mbrown/position1.htm>>. Acesso em: 3 dez. 2007.

CAMARGO, F. A. de. **Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de poli(3-hidroxibutirato-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.

CELLULOSE. **The Chemistry of Cellulose**. Disponível em: <<http://www.fibersource.com/f-tutor/cellulose.htm>>. Acesso em: 10 mar. 2007.

COELHO S. T. **Mecanismos para implementação da co-geração de eletricidade a partir de biomassa**: um modelo para o Estado de São Paulo. 1999. 278 f. Tese (Doutorado) – Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

CONSELHO DOS PRODUTORES DE CANA-DE-AÇÚCAR, AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Normas de avaliação da qualidade da cana-de-açúcar**. 5. ed. Piracicaba, 2006. 111p.

COUTO, L. C.; COUTO, L.; WATZLAWICK, L. F.; CÂMARA, D. Vias de valorização energética da biomassa. **Biomassa & Energia**, v. 1, n. 1, p. 71-92, 2004.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Plano nacional de agroenergia – 2006/2011**. 2. ed. Brasília, DF, 2006.

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

FERREIRA NETO, J. **Apostila de estatística descritiva**. 2003. Disponível em: <www.resumoconcursos.hpg.com.br>. Acesso em: 27 mar. 2007.

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.

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

JOURAIPHY, A.; AMIR, S.; GHAROUS, M. E.; REVEL, J. C.; HAFIDI, M. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 56, p. 101-108, 2005.

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

LIANA, J.; CAMPANILI, M. **Alternativas mais verdes para a produção ou economia de eletricidade**. 2000. Disponível em: <<http://www.estadao.com.br>>. Acesso em: 08 abr. 2007.

MACEDO, I. C. Doze estudos sobre a agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil e na sua sustentabilidade. In: _____. **A energia da cana-de-açúcar**. São Paulo: ÚNICA, 2005. Cap. 1, p. 51-64.

MELLO, S. Q. S.; FRANÇA, A. F. S. de; LIMA, M. L. M.; RIBEIRO, D. S.; MIYAGI, E. S.; REIS, J. G. dos. Parâmetros do valor nutritivo de nove variedades de cana-de-açúcar cultivadas sob irrigação. **Ciência Animal Brasileira**, v. 7, n. 4, p. 373-380, 2006.

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.

MUSSA, M. **A global growth rebound: how strong for how long?** Washington, DC: Institute for International Economics, 2003. Disponível em: <www.iie.com/publications/papers/mussa0903.pdf>. Acesso em: 10 maio 2007.

NADA, A. M. A.; MOHAMMAD, L.; HASSAN, L. Thermal behavior of cellulose and some cellulose derivatives. **Polymer Degradation and Stability**, v. 67, p. 111-115, 2000.

OLIVEIRA, E. R. de. **Fiscalização de laboratórios de análise da qualidade da cana-de-açúcar**. Piracicaba: ORPLANA, 2006. 1 CD – ROM.

ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model. **Fuel**, v. 78, p. 349-358, 1999.

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**. 2002. 187 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Eletrotécnica e Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v. 16, p. 435-448, 1993.

PROGRAMA DE MELHORAMENTO GENÉTICO DA CANA-DE-AÇÚCAR. **Características agroindustriais de variedades e clones RB**. 2005. Disponível em: <<http://pmgca.dbv.cca.ufscar.br/htm/catal/catvaried.php>>. Acesso em: 20 jun. 2007.

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

REN, J. L.; SUN, R. C.; PENG, F. Carboxymethylation of hemicelluloses isolated from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 786-793, 2008.

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.

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

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.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

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.; FERNANDES, M. R. P.; BAYER, M.; QUEIROZ, W. F. **Biocombustível: biogás**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia – Departamento de Engenharia Química. 2006. Disponível em: <<http://www.ufrn.br/biocombustivel>>. Acesso em: 14 ago. 2007.

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

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.

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

SUN, R. C.; SUN, X. F.; FOWLER, P.; BAIRD, M. S. Inhomogeneities in the chemical structure of sugarcane bagasse lignin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 23, p. 6719-6725, 2003.

UNIÃO DOS PRODUTORES DE BIOENERGIA. **Variedades de Cana**. 2008. Disponível em: <<http://www.udop.com.br>>. Acesso em: 25 jan. 2008.

VIDAL, M. F. de; SANTOS, J. A. N. dos; SANTOS, M. A. dos. **Setor sucroalcooleiro no nordeste brasileiro**: estruturação da cadeia produtiva, produção e mercado. Disponível em: <http://www.bnb.com.br/content/aplicacao/etene/artigos/docs/sober_sucroalcooleiro.pdf>. Acesso em: 18 nov. 2007.

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.

WOTTITZ, C. A.; PASQUALI, C. E. L.; HERRERA, H. A. Thermal decomposition of algaborro negro (*Prosopis nigra*). Wood and its main components: lignin, alpha cellulose and hemicelluloses a and b. **Latin American Applied Research**, v. 31, p. 37, 2001.

ANEXO 1

Tabela 1a. ANOVA dos ensaios do teor de **umidade** empregando analisador térmico para as variedades **SP 81-3250** e **RB 855113**

Anova: fator único		Variedade 1 e 2				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
SP 81-3250	5	356,91	71,38	0,32		
RB 855113	5	358,48	71,70	0,11		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,25	1	0,25	1,15	0,32	5,32
Dentro dos grupos	1,72	8	0,21			
Total	1,96	9				

Tabela 1b. ANOVA dos ensaios do teor de **umidade** empregando analisador térmico para as variedades **RB 855156** e **RB 867515**

Anova: fator único		Variedade 3 e 4				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
RB 855156	5	352,06	70,41	0,09		
RB 867515	5	343,01	68,60	0,18		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	8,18	1	8,18	58,64	5,97E-05	5,32
Dentro dos grupos	1,12	8	0,14			
Total	9,30	9				

Tabela 1c. ANOVA dos ensaios do teor de **umidade** empregando analisador térmico para as variedades **RB 855113** e **RB 855156**

Anova: fator único		Variedade 2 e 3				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
RB 855113	5	358,48	71,70	0,11		
RB 855156	5	352,06	70,41	0,10		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	4,13	1	4,13	40,03	2,26E-04	5,32
Dentro dos grupos	0,82	8	0,10			
Total	4,95	9				

ANEXO 2

Tabela 2a. ANOVA dos ensaios do teor de **cinzas** empregando analisador térmico para as variedades **SP 81-3250** e **RB 855113**

Anova: fator único		Variedade 1 e 2				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
SP 81-3250	5	1,82	0,36	2,00E-04		
RB 855113	5	1,03	0,21	6,95E-05		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,06	1	0,06	456,36	2,43E-08	5,32
Dentro dos grupos	1,08E-03	8	1,35E-04			
Total	0,06	9				

Tabela 2b. ANOVA dos ensaios do teor de **cinzas** empregando analisador térmico para as variedades **RB 855156** e **RB 867515**

Anova: fator único		Variedade 3 e 4				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
RB 855156	5	1,06	0,21	1,38E-04		
RB 867515	5	1,20	0,24	3,60E-05		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1,87E-03	1	1,87E-03	21,46	1,68E-03	5,32
Dentro dos grupos	6,97E-04	8	8,71E-05			
Total	2,57E-03	9				

Tabela 2c. ANOVA dos ensaios do teor de **cinzas** empregando analisador térmico para as variedades **RB 855113** e **RB 855156**

Anova: fator único		Variedade 2 e 3				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
RB 855113	5	1,03	0,21	6,95E-05		
RB 855156	5	1,06	0,21	1,38E-04		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1,07E-04	1	1,07E-04	1,03	0,34	5,32
Dentro dos grupos	8,31E-04	8	1,04E-04			
Total	9,38E-04	9				

ANEXO 3

Tabela 3a. ANOVA dos ensaios do teor de **umidade** empregando mufla para as variedades **SP 81-3250** e **RB 855113**

Anova: fator único		Variedade 1 e 2				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
SP 81-3250	5	385,79	77,16	0,21		
RB 855113	5	387,65	77,53	0,27		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,35	1	0,35	1,42	0,27	5,32
Dentro dos grupos	1,95	8	0,24			
Total	2,30	9				

Tabela 3b. ANOVA dos ensaios do teor de **umidade** empregando mufla para as variedades **RB 855156** e **RB 867515**

Anova: fator único		Variedade 3 e 4				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
RB 855156	5	373,61	74,72	0,76		
RB 867515	5	367,83	73,57	0,29		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	3,35	1	3,35	6,38	0,04	5,32
Dentro dos grupos	4,20	8	0,53			
Total	7,55	9				

Tabela 3c. ANOVA dos ensaios do teor de **umidade** empregando mufla para as variedades **RB 855113** e **RB 855156**

Anova: fator único		Variedade 2 e 3				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
RB 855113	5	387,65	77,53	0,27		
RB 855156	5	373,61	74,72	0,76		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	19,70	1	19,70	38,25	2,64E-04	5,32
Dentro dos grupos	4,12	8	0,51			
Total	23,82	9				

ANEXO 4

Tabela 4a. ANOVA dos ensaios do teor de **cinzas** empregando mufla para as variedades **SP 81-3250** e **RB 855113**

Anova: fator único		Variedade 1 e 2				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
SP 81-3250	5	4,05	0,81	8,38E-04		
RB 855113	5	1,41	0,28	1,45E-04		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,70	1	0,70	1423,71	2,67E-10	5,32
Dentro dos grupos	3,93E-03	8	4,92E-04			
Total	0,70	9				

Tabela 4b. ANOVA dos ensaios do teor de **cinzas** empregando mufla para as variedades **RB 855156** e **RB 867515**

Anova: fator único		Variedade 3 e 4				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
RB 855156	5	1,37	0,27	7,91E-05		
RB 867515	5	1,28	0,26	9,96E-06		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	7,99E-04	1	7,99E-04	17,95	2,85E-03	5,32
Dentro dos grupos	3,56E-04	8	4,45E-05			
Total	1,16E-03	9				

Tabela 4c. ANOVA dos ensaios do teor de **cinzas** empregando mufla para as variedades **RB 855113** e **RB 855156**

Anova: fator único		Variedade 2 e 3				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
RB 855113	5	1,41	0,28	1,45E-04		
RB 855156	5	1,37	0,27	7,91E-05		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1,60E-04	1	1,60E-04	1,43	0,27	5,32
Dentro dos grupos	8,97E-04	8	1,12E-04			
Total	1,06E-03	9				

ANEXO 5

Tabela 5a. ANOVA dos ensaios do teor de **umidade** empregando mufla para as variedades **SP 81-3250** e **RB 855113**

Anova: fator único		Variedade 1 e 2				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
SP 81-3250	5	248,32	49,66	0,99		
RB 855113	5	287,09	57,42	0,15		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	150,33	1	150,33	263,88	2,07E-07	5,32
Dentro dos grupos	4,56	8	0,57			
Total	154,88	9				

Tabela 5b. ANOVA dos ensaios do teor de **umidade** empregando mufla para as variedades **RB 855156** e **RB 867515**

Anova: fator único		Variedade 3 e 4				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
RB 855156	5	274,21	54,84	3,58		
RB 867515	5	290,60	58,12	15,45		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	26,84	1	26,84	2,82	0,13	5,32
Dentro dos grupos	76,13	8	9,52			
Total	102,97	9				

Tabela 5c. ANOVA dos ensaios do teor de **umidade** empregando mufla para as variedades **RB 855113** e **RB 855156**

Anova: fator único		Variedade 2 e 3				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
RB 855113	5	287,09	57,42	0,15		
RB 855156	5	274,21	54,84	3,58		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	16,58	1	16,58	8,89	0,02	5,32
Dentro dos grupos	14,92	8	1,87			
Total	31,50	9				

ANEXO 6

Tabela 6a. ANOVA dos ensaios do teor de **cinzas** empregando mufla para as variedades **SP 81-3250** e **RB 855113**

Anova: fator único		Variedade 1 e 2				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
SP 81-3250	5	3,08	0,62	5,20E-04		
RB 855113	5	1,96	0,39	1,48E-03		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,13	1	0,13	125,07	3,66E-06	5,32
Dentro dos grupos	0,01	8	1,00E-03			
Total	0,13	9				

Tabela 6b. ANOVA dos ensaios do teor de **cinzas** empregando mufla para as variedades **RB 855156** e **RB 867515**

Anova: fator único		Variedade 3 e 4				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
RB 855156	5	5,00	1,00	2,37E-03		
RB 867515	5	4,57	0,91	7,29E-04		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,02	1	0,02	12,39	0,01	5,32
Dentro dos grupos	0,01	8	1,55E-03			
Total	0,03	9				

Tabela 6c. ANOVA dos ensaios do teor de **cinzas** empregando mufla para as variedades **RB 855113** e **RB 855156**

Anova: fator único		Variedade 2 e 3				
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
RB 855113	5	1,96	0,39	1,48E-03		
RB 855156	5	5,00	1,00	2,37E-03		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,92	1	0,92	480,18	1,98E-08	5,32
Dentro dos grupos	0,02	8	1,93E-03			
Total	0,94	9				