



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESPECTROFOTOMÉTRICA
DE DIFERENTES LIGNINAS EXTRAÍDAS DO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR**

**Autor: Janaíne Mônica de Oliveira
Orientador: Prof^a Dr^a Sandra Maria da Luz**

**Brasília, DF
2014**



JANAÍNE MÔNICA DE OLIVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESPECTROFOTOMÉTRICA DE DIFERENTES
LIGNINAS EXTRAÍDAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof^a Dr^a Sandra Maria da Luz

**Brasília, DF
2014**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

Oliveira, Janaíne Mônica de.

Caracterização térmica e espectrofotométrica de diferentes ligninas extraídas do bagaço de cana-de-açúcar / Janaíne Mônica de Oliveira. Brasília: UnB, 2014. 103 p.: il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2014. Orientação: Sandra Maria da Luz.

1. Lignina. 2. Bagaço de cana. 3. Análises térmica e espectrofotométrica I. Luz, Sandra Maria II. Caracterização térmica e espectrofotométrica de diferentes ligninas extraídas do bagaço de cana-de-açúcar.

CDU Classificação



CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESPECTROFOTOMÉTRICA DE DIFERENTES LIGNINAS EXTRAÍDAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Janaíne Mônica de Oliveira

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 24/06/2014 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Profª Drª Sandra Maria da Luz, UnB/ FGA
Orientador

Msc Alessandro César de Oliveira Moreira, LPF
Membro Convidado

Profª Drª Roseany de Vasconcelos Viera Lopes, UnB/ FGA
Membro Convidado

Brasília, DF
2014

À minha família, que sempre foi meu porto seguro.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pelo seu infinito amor;

Aos meus pais Divilmar e Sandra que mesmo estando distantes sempre me deram carinho, compreensão e apoio nos momentos mais difíceis.

Ao meu irmão Marcos Henrique e minha cunhada Priscilla, pelo carinho e amizade.

Aos meus padrinhos José Gilmar, Jane Cássia e Enilza por me acolherem e me tratarem com tanto amor.

Aos meus tios, tias e primos, que sempre me estenderam a mão.

Aos meus avós, pelo exemplo de vida.

À Prof^a Dr^a Sandra pela orientação, atenção e amizade durante a realização do trabalho.

Aos meus amigos e amigas, principalmente à Paula e Carol, pela amizade sincera e pelos momentos que vivemos, por suportar a distância e mesmo assim fazer a amizade persistir.

Ao meu namorado Vítor, pelo carinho, pelo abraço, pela atenção e pelo companheirismo.

RESUMO

Dentre os biocombustíveis, o bioetanol é o que tem tido o melhor desempenho ambiental e econômico. A indústria sucroalcooleira possui um mercado maduro e é altamente atrativo no contexto de biorrefinarias, devido a grande quantidade de biomassa lignocelulósica que essa dispõe. A biomassa lignocelulósica é composta por celulose, hemicelulose e lignina. A celulose apresenta um alto potencial energético, podendo ser aproveitada para a produção do etanol de segunda geração. Para que isto ocorra é necessário que se faça um pré-tratamento a fim de retirar a hemicelulose e a lignina presentes no material lignocelulósico. Em um pré-tratamento alcalino, separa-se a polpa celulósica do licor negro, este rico em lignina, a qual pode ser precipitada com ácido forte. Para este trabalho fez-se a precipitação da lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar por meio de pré-tratamento alcalino usando quatro soluções diferentes para a extração: 1, 10, 20 e 25% m/m de NaOH. Cada uma das quatro amostras foi nomeada de acordo com a concentração de NaOH utilizada na precipitação (ligninas 1 a 25%). As quatro amostras obtidas foram caracterizadas por TGA/ FTIR, DSC, FTIR-DRIFT e foi determinado o poder calorífico superior por bomba calorimétrica. A caracterização por TGA/ FTIR mostrou que as amostras não apresentam estabilidade térmica e a análise dos gases liberados mostrou que para as amostras de lignina 1 e 25% são liberados vapores de água, metano e dióxido de carbono, enquanto que para as amostras de lignina 10 e 20% não há liberação de metano, e sim de traços de monóxido de carbono. A análise de DSC permitiu calcular o c_p da lignina, que se mostrou pequeno quando comparado com a literatura. O FTIR-DRIFT mostrou que a estrutura das ligninas analisadas não é afetada pela concentração do álcali utilizado. O poder calorífico foi calculado e as amostras apresentaram um bom potencial energético, cerca de 13000 kJ/kg para as amostras de lignina 1 e 25% e 7000 kJ/kg para as amostras de 10 e 20%. Todas as análises corroboraram para a mesma afirmação, que as amostras de lignina 1 e 25% são similares, enquanto que as amostras de lignina 10 e 20% também apresentaram similaridade.

Palavras-chave: Bagaço de cana. Lignina. Análise térmica e Espectrofotométrica. Poder calorífico.

ABSTRACT

Among the biofuels, bioethanol is the one that has the best performance. The ethanol industry has a mature market and is highly attractive in the context of biorefineries, due to the large amount of lignocellulosic biomass that it has. Lignocellulosic biomass consists of cellulose, hemicellulose and lignin. Cellulose has a high energy potential can be accessed for the production of second generation ethanol. For this to happen it is necessary to make a pretreatment to remove hemicellulose and lignin present in lignocellulosic material. In an alkaline pretreatment, it separates the pulp from black liquor that is rich in lignin, which can be precipitated with strong acid. For this work, the precipitation of lignin was done from crushed cane sugar through alkaline pretreatment using four different solutions to the extraction: 1, 10, 20 and 25% NaOH w/w. Four samples were characterized by TGA/FTIR, DSC, FTIR-DRIFT and the gross calorific value was determined by calorimetry bomb. The analysis of TGA/FTIR showed that the samples don't exhibit thermal stability of the released gases and the analysis showed that for samples 1 and 25% water vapour, methane and carbon dioxide are released, while for lignin samples 10 and 20% there was no methane, but only traces of carbon monoxide. The DSC analysis allowed calculation of lignin's c_p , which showed small value compared with the literature. The FTIR-DRIFT showed that the structure of the analyzed lignins is not affected by the concentration of alkali used. The gross calorific value was calculated and the samples showed good energy potential, about 13000 kJ/kg for lignin samples 1 and 25% and 7000 kJ/kg for samples of 10 and 20%. All analysis supported the same statement, that the lignin samples 1 and 25% are similar, while the lignin samples 10 to 20% also showed similarity.

Keywords: Sugarcane bagasse. Lignin. Thermal analysis and Spectrophotometric. Calorific value.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura dos materiais lignocelulósicos	3
Figura 2 - Esquema da estrutura da celulose.....	6
Figura 3 - Monossacarídeos constituintes da hemicelulose	7
Figura 4 - Modelo proposto para a lignina da madeira	8
Figura 5 - Analisador térmico TGA/DSC simultâneo.	13
Figura 6 - Interface THERMO SCIENTIFIC TGA/FTIR.	14
Figura 7 - Espectrofotômetro Nicolet IS10.....	15
Figura 8 - Bomba Calorimétrica.....	16
Figura 9 - Licor negro obtido com a polpação alcalina.	17
Figura 10 - Amostras de lignina extraídas com as diferentes soluções de NaOH.....	18
Figura 11 - Espectros FTIR-DRIFT das amostras de lignina 1, 10, 20 e 25%.....	18
Figura 12 - Curva Termogravimétrica obtidas a 10°C/min em atmosfera de nitrogênio para as quatro amostras de lignina extraídas com soluções de NaOH em diferentes concentrações.	20
Figura 13 - Curvas DTG para as amostras de lignina 1, 10 e 25%.	21
Figura 14 - Curva DTG para a amostra de lignina 20%.	21
Figura 15 - Espectro dos gases liberados durante a TGA da amostra de lignina 1%.	23
Figura 16 - Espectro dos gases liberados pela TGA da amostra de lignina 10%.....	24
Figura 17 - Espectro dos gases liberados pela TGA da amostra de lignina 20%.....	25
Figura 18 - Espectro dos gases liberados pela TGA da amostra de lignina 25%.....	26
Figura 19 - Termograma DSC das amostras de lignina 1, 10, 20 e 25%.	27
Figura 20 - Cadinhos da bomba calorimétrica para as amostras de lignina 1, 10, 20 e 25%.	30
Figura 21 - Cadinho da amostra de lignina 10% retirado da cápsula da bomba calorimétrica logo após a análise.	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química parcial de alguns materiais lignocelulósicos	4
Tabela 2 - Utilização de ligninas para diversas finalidades	9
Tabela 3 - Bandas de absorção na região do IV da Lignina.....	19
Tabela 4 - Valores de T_{onset} , T_{endset} , T_{pico} e resíduo para as amostras de Lignina 1% a 25%.....	22
Tabela 5 - Calores específicos para as amostras de Lignina 1%, Lignina 10%, Lignina 20% e Lignina 25%.....	28
Tabela 6 - Calores específicos à pressão constante encontrados na literatura.	28
Tabela 7 - Poder Calorífico Superior para as amostras de lignina 1, 10, 20 e 25%. .	29
Tabela 8 - Poder calorífico superior e calor específico do licor negro.	30

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1. MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS	3
2.2. BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	4
2.3. PRÉ-TRATAMENTO ALCALINO	5
2.4. CELULOSE.....	5
2.5. HEMICELULOSE	6
2.6. LIGNINA.....	7
2.7. ANÁLISES TÉRMICAS	9
2.8. ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA	10
2.9. TGA ACOPLADO A FTIR	11
3. METODOLOGIA	12
3.1. OBTENÇÃO DA LIGNINA.....	12
3.2. CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA POR FTIR-DRIFT	12
3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS LIGNINAS POR TGA/DSC-FTIR	13
3.4. DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR POR BOMBA CALORIMÉTRICA	15
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
4.1. CARACTERIZAÇÃO POR FTIR-DRIFT.....	18
4.2. CARACTERIZAÇÃO POR TGA-FTIR.....	19
4.3. CARACTERIZAÇÃO POR DSC.....	27
4.4. PODER CALORÍFICO SUPERIOR.....	29
5. CONCLUSÕES	31
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

1. INTRODUÇÃO

Grande parte da pesquisa científica atual está voltada para a busca de formas de obtenção de energia em substituição as fontes petrolíferas (FAPESP, 2007). Neste contexto o bioetanol é o que tem tido melhor desempenho e retorno financeiro. O bioetanol é um combustível obtido a partir de culturas agrícolas ricas em açúcares, como a beterraba na Europa, o milho nos Estados Unidos e a cana-de-açúcar no Brasil (SILVA, 2010).

O bioetanol brasileiro constitui um dos maiores exemplos de biocombustível de cana-de-açúcar, e por isso possui grande importância social e econômica para o Brasil. Ele corresponde a 40,6% do combustível para veículos leves e o Brasil é o maior produtor mundial de cana, açúcar e etanol e também o maior exportador de açúcar e etanol (MACEDO, 2007). Com isso as indústrias sucroalcooleiras estão dinamizando cada vez mais seus negócios, buscando formas de aproveitar de diversas maneiras os coprodutos gerados na produção do bioetanol, inserindo-se cada vez mais no contexto das biorrefinarias (BORGES, 2010).

Segundo BORGES (2010), as biorrefinarias são responsáveis pelo fracionamento da biomassa lignocelulósica para a produção de correntes intermediárias de celulose, hemicelulose e lignina e seu processamento posterior em produtos finais com maior valor agregado. Uma biomassa lignocelulósica presente em grande quantidade no Brasil e que pode ser utilizada para a obtenção de vários produtos é o bagaço de cana, que corresponde à cerca de um terço do potencial energético da cana de açúcar. O bagaço de cana é comumente utilizado em usinas sucroalcooleiras como combustível para as caldeiras na cogeração de energia elétrica, porém seu potencial energético pode ser melhor explorado em uma biorrefinaria (GOLDEMBERG e LUCON, 2007).

Os principais constituintes da biomassa lignocelulósica são a celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é utilizada para a produção do etanol de segunda geração, a lignina pode ser utilizada para a fabricação de produtos químicos como adesivos e a hemicelulose pode ser utilizada para a produção de biopolímeros (YANG *et al*, 2006).

A produção do etanol de segunda geração consiste basicamente em três etapas: pré-tratamento da biomassa, hidrólise da celulose, gerando monossacarídeos e dissacarídeos; e fermentação do hidrolisado. Para a hidrólise da celulose é necessário separar a lignina e a hemicelulose. Utilizando um pré-

tratamento alcalino é possível retirar quase toda a lignina e parte da hemicelulose presentes no bagaço de cana. Este tipo de tratamento resulta em dois subprodutos, uma polpa de celulose e um licor negro. O licor negro é rico em lignina, e esta pode ser precipitada por meio de uma reação de precipitação com ácido forte.

Desta forma, este trabalho tem por objetivo precipitar a lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar por meio de pré-tratamento alcalino e caracterizar a lignina por meio de análises térmicas e espectrofotométricas, caracterizando os gases obtidos a partir da queima, as transições térmicas e seu potencial energético.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Os materiais lignocelulósicos são formados por celulose, hemicelulose e lignina, bem como por pequenas quantidades de extrativos e cinzas, sua estrutura é mostrada na Fig. (1).

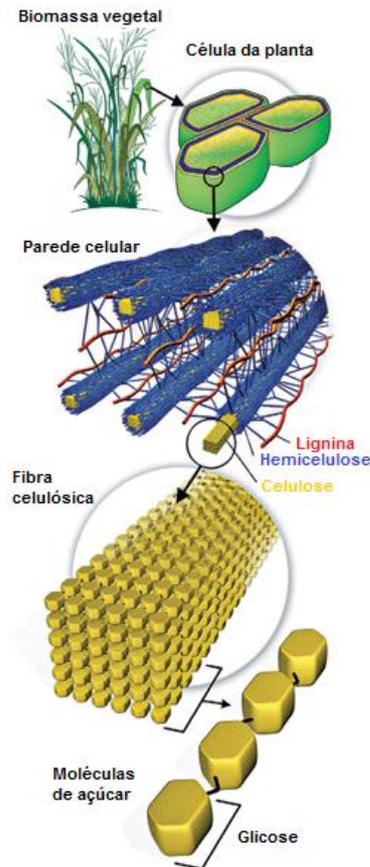


Figura 1 - Estrutura dos materiais lignocelulósicos (SANTOS *et al*, 2012)

A celulose e a hemicelulose são carboidratos enquanto que a lignina é uma parcela não sacarina. A composição química destes elementos pode variar dependendo do tipo de biomassa, idade, etapa de crescimento e outras condições (QUILHÓ, 2011). A composição química de alguns materiais lignocelulósicos é mostrada na Tab. (1).

Tabela 1 – Composição química parcial de alguns materiais lignocelulósicos (Silva, 2010).

Material lignocelulósico	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Farelo de cevada	23,0	32,7	24,4
Sabugo de milho	31,7	34,7	20,3
Folhas de milho	37,6	34,5	12,6
Bagaço de cana	40,2	26,4	25,2
Palha de arroz	43,5	22,0	17,2
Palha de trigo	33,8	31,8	20,1
Palha de sorgo	34,0	44,0	20,0
Casca de aveia	30,5	28,6	23,1
<i>Eucalyptus grandis</i>	40,2	15,7	26,9
<i>Eucalyptus globulus</i>	46,3	17,1	22,9

O bagaço de cana-de-açúcar é um dos materiais lignocelulósicos com a maior porcentagem de lignina em sua composição, nota-se também que a porcentagem de celulose presente no bagaço é uma das maiores entre os materiais lignocelulósicos relacionados, estando acima de 40%.

2.2. BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

A cana-de-açúcar, *Saccharum officinarum*, é uma gramínea originária da Índia e foi introduzida no Brasil durante o período colonial, transformando-se em uma das principais culturas da economia brasileira, sendo utilizada na produção de álcool e açúcar (NASCIMENTO, 2009).

No processamento da cana-de-açúcar, após a separação do caldo de cana, do qual são produzidos o açúcar e o etanol, o resíduo mais abundante é o bagaço, que é em parte queimado para a geração de calor e energia para a própria usina e atualmente vem sendo comercializado para reduzir os problemas da crise no fornecimento de energia elétrica (AGUIAR, 2010).

O bagaço de cana-de-açúcar é um dos principais materiais lignocelulósicos utilizados para a bioconversão em etanol, já que estes materiais apresentam alta concentração de carboidratos além de ser aquele que reúne os melhores atributos econômicos para ser industrializado, como a produção em grande quantidade, seu poder calorífico superior ser de 15.491 kJ/kg, já se apresenta processado das moendas, tem custo mínimo e está pronto para uso no local, evitando aumento de custo devido ao transporte (RABELO, 2007).

A produção do etanol de segunda geração consiste basicamente em três etapas: pré-tratamento, hidrólise da celulose, gerando monossacarídeos e dissacarídeos; e fermentação do hidrolisado. A hidrólise de celulose gera glicose e celobiose, que é um dissacarídeo formado por duas moléculas de glicose. Porém a hidrólise de lignina ou hemicelulose pode gerar difenóis, furfural, derivados de fenilpropano e outros subprodutos, que podem inibir o processo de fermentação (OGEDA E PETRI, 2010). Para evitar o aparecimento de tais subprodutos é preciso realizar um pré-tratamento.

2.3. PRÉ-TRATAMENTO ALCALINO

O objetivo do pré-tratamento do bagaço de cana é remover a hemicelulose e a lignina, reduzir a cristalinidade da celulose e aumentar a porosidade dos materiais. Os pré-tratamentos podem ser de diversos tipos com diferentes rendimentos e efeitos distintos sobre a biomassa lignocelulósica. Dentre os vários métodos de pré-tratamento, os mais comumente utilizados são explosão a vapor e a reação em meio alcalino (SILVA, 2010).

O pré-tratamento explosão a vapor consiste na descompressão súbita de um sistema pressurizado contendo vapor d'água saturado à elevada pressão e a biomassa vegetal, após a descompressão a água que está em equilíbrio com o vapor é rapidamente evaporada gerando literalmente uma explosão no interior das fibras (SAAD, 2010).

O efeito principal da reação alcalina é a retirada da lignina da biomassa lignocelulósica, melhorando a reatividade dos polissacarídeos remanescentes. O hidróxido de sódio (NaOH), o hidróxido de potássio (KOH), o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou hidróxido de amônio (NH_4OH) são bases apropriadas para este pré-tratamento, sendo que o NaOH é o que tem sido mais estudado (QUILHÓ, 2011).

O tratamento da biomassa lignocelulósica com NaOH diluído causa a sua dilatação, conduzindo a um aumento da área de superfície interna, à diminuição da cristalinidade, à separação das ligações estruturais entre a lignina e os carboidratos e à quebra da estrutura da lignina (QUILHÓ, 2011).

Este pré-tratamento resulta em dois coprodutos: uma polpa de celulose e o licor negro rico em lignina.

2.4. CELULOSE

A celulose é o material orgânico mais abundante na terra, é o mais importante e abundante polímero orgânico estando localizada principalmente na parede celular secundária e fazendo parte da estrutura fibrosa organizada. Sua unidade repetitiva é composta por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas (Fig. 2). Esta unidade repetitiva, conhecida como celobiose, contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Devido a essas ligações de hidrogênio há uma forte tendência de a celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (SILVA, 2010).

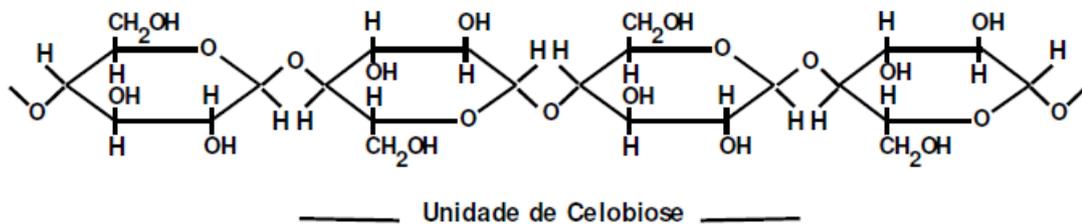


Figura 2 - Esquema da estrutura da celulose (FENGEL e WEGENER, 2003).

2.5. HEMICELULOSE

A hemicelulose, em contraste com a celulose, contém unidades repetidas de vários monossacarídeos. A hemicelulose é um polímero de pentoses (principalmente xilose e arabinose), de hexoses (glicose e galactose) e de ácidos urônicos (glucurônico, galacturônico, etc.) conforme mostrado na Fig. (3) (QUILHÓ, 2011).

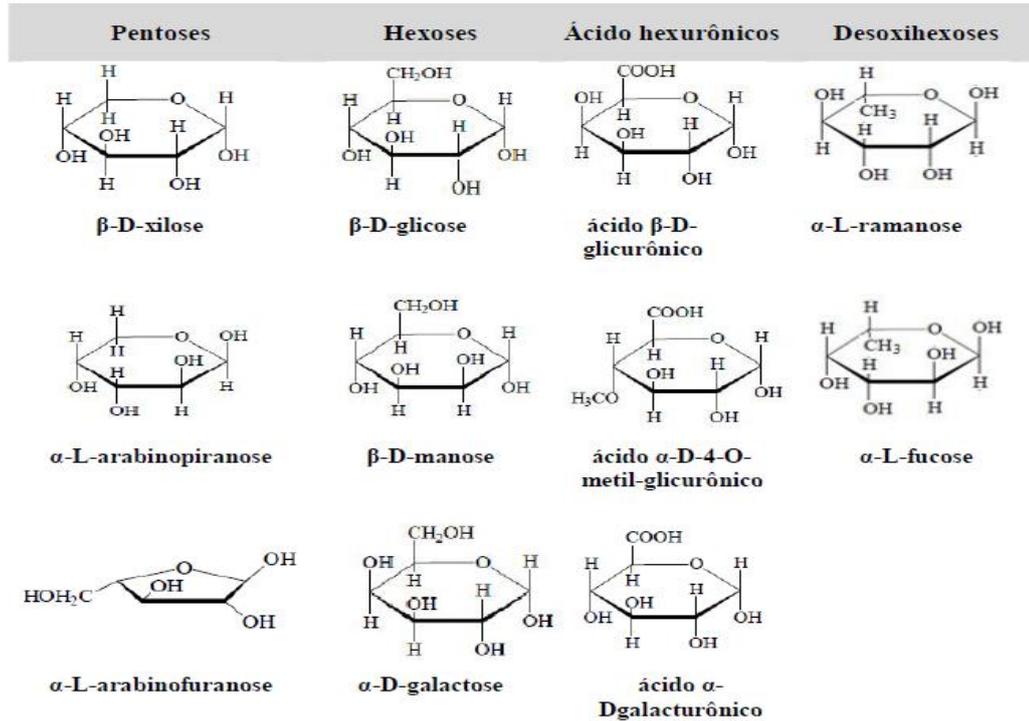


Figura 3 - Monossacarídeos constituintes da hemicelulose (CHRISTOFOLETTI, 2010).

Em relação à celulose a hemicelulose se diferencia por possuir ramificações, embora a cadeia principal possa ser um homopolímero (constituído pela repetição de uma unidade de açúcar) ou um heteropolímero (mistura de diferentes açúcares). As hemiceluloses são muito mais fáceis de hidrolisar em comparação com a celulose, não se agregam, mesmo quando co-cristalizam com a celulose, e são em grande medida solúveis em soluções alcalinas (QUILHÓ, 2011). As hemiceluloses podem ser utilizadas para a produção de biopolímeros.

2.6. LIGNINA

A lignina é um dos principais componentes dos tecidos de gimnospermas e angiospermas, ocorrendo em vegetais e tecidos vasculares. Ela tem um importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólitos, sendo responsável pela resistência mecânica dos vegetais, além de proteger os tecidos contra o ataque de micro-organismos (FENGEL e WEGENER, 2003).

O termo lignina foi introduzido em 1838 por Anselme Payen para designar o resíduo solúvel obtido no tratamento da madeira por ácido nítrico concentrado. Durante um longo período de tempo a constituição química da lignina não era conhecida. Apenas em 1917, Peter Klason propôs que a lignina poderia ser

classificada como uma macromolécula constituída de unidades do álcool coniferílico mantidas juntas por meio 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 fenilpropanóides unida por ligações éter e carbono-carbono (SOUZA, 2007).

A lignina é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil. As ligações éteres dominam a união entre as unidades da lignina, que apresenta um grande número de interligações (SILVA, 2010).

Ela age como uma resina amorfa e atua como um cimento entre as fibrilas e como um agente enrijecedor no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose (QUILHÓ, 2011).

Sua estrutura não pode ser completamente determinada devido à diversidade estrutural existente ao passar de um vegetal para outro ou mesmo quando são analisadas partes diferentes de uma mesma planta (SILVEIRA, 2009). A Fig. (4) apresenta um modelo proposto para a lignina da madeira.

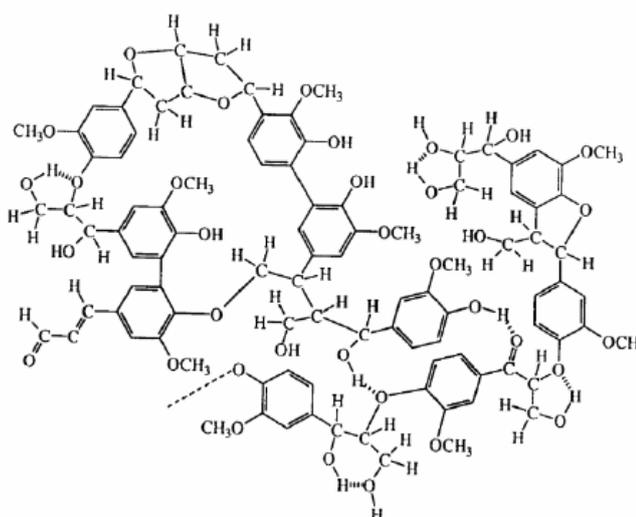


Figura 4 - Modelo proposto para a lignina da madeira (SOUZA, 2007).

Os grupos funcionais principais da lignina são os grupos metoxila, grupos hidroxila, carbonilas e carboxílicos, grupos éteres, grupos ésteres e insaturações C=C.

Nas indústrias de papel e celulose, a lignina é utilizada como combustível em processos de cogeração para a geração de eletricidade. Pesquisas sobre como utilizar este coproduto para novas aplicações vêm sendo tema de estudo por muitos pesquisadores, sendo grande parte voltada para o desenvolvimento de compósitos poliméricos de lignina (BORGES, 2010). A Tab. (2) representa algumas aplicações de lignina.

Tabela 2 - Utilização de ligninas para diversas finalidades (FERNANDES, 2005).

Dispersantes	Inseticidas, pesticidas, pigmentos, herbicidas, argilas, cerâmicas
Emulsificantes e estabilizantes	Asfalto, borracha, látex
Sequestrantes de metais	Efluentes industriais, micronutrientes agrícolas
Aditivos	Concreto, agentes de limpeza industrial, curtimento de couro
Ligantes e adesivos	Tintas de impressão, Laminados
Outros	Coagulação de proteínas, resinas de troca iônica

2.7. ANÁLISES TÉRMICAS

Segundo GIOLITO e IONASHIRO (1980), análises térmicas são técnicas que medem propriedades físicas ou químicas de uma substância em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. Para este trabalho o foco está nas análises térmicas conhecidas como análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial.

A análise termogravimétrica (TGA) registra a perda de massa de uma substância de acordo com a temperatura, esta análise oferece informações sobre a estabilidade térmica da substância e o número de estágios de degradação que a substância sofre durante o processo (FERNANDES, 2005).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica utilizada para ter informações sobre os eventos térmicos sofridos pela substância, obtidos por meio da diferença de energia fornecida à substância enquanto esta é submetida a uma programação controlada de temperatura, ou seja, permite medir a variação da entalpia da amostra em função da temperatura. As medidas de DSC fornecem informações a respeito das propriedades físicas das amostras como ponto de fusão e capacidade calorífica (FERNANDES, 2005). O'NEILL (1966), em seu trabalho, propõe um método utilizando a técnica de DSC para determinação do calor

específico à pressão constante, que se baseia na proporcionalidade entre o fluxo de calor da amostra e o calor específico instantâneo, quando este está sujeito a um programa linear de aumento de temperatura.

Outra análise térmica importante a ser realizada é a análise do poder calorífico, que é a quantidade de energia na forma de calor liberada pela combustão de uma unidade de massa (JARA, 1989) e pode ser expresso no Sistema Internacional em joules por grama (J/g) ou quilojoules por quilograma (kJ/kg). Segundo QUIRINO *et al* (2005), o poder calorífico superior é aquele em que a combustão se efetua a volume constante e no qual a água formada durante a combustão é condensada e o calor que é derivado desta condensação é recuperado. Quanto maior o poder calorífico de uma substância, maior o seu potencial energético. A determinação do Poder calorífico superior pode ser feita por meio de uma bomba calorimétrica.

2.8. ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA

A lignina, por ser uma macromolécula muito complexa e heterogênea, apresenta uma grande dificuldade para a determinação de sua estrutura e cada processo de isolamento de molécula pode causar uma diferenciação estrutural. As análises espectrofotométricas servem como uma confiável ferramenta para a identificação de elementos estruturais da molécula, permitindo ter uma noção sobre sua estrutura. A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) compreende a região do espectro entre 4000 e 400 cm^{-1} . Esta é a técnica mais utilizada para a caracterização estrutural da lignina e pode ser usada como ferramenta para compreender a estrutura de ligninas isoladas, e para dar informação sobre grupos químicos alterados, removidos e/ ou adicionados durante o processo de polpação.

A espectroscopia de infravermelho da lignina é quase exclusivamente para caracterização qualitativa (FERNANDES, 2005). Na metodologia de interpretação de espectros infravermelho de ligninas, são empregados compostos modelo que podem ser usados como padrões ou então para relacionar alguns picos de absorção. Assim, atribuições dos picos de absorção na região do infravermelho de ligninas não são feitas apenas a partir de um simples espectro, mas sim estudando comparativamente também o espectro infravermelho de alguns de seus derivados e de compostos modelo (SALIBA, 2001).

2.9. TGA ACOPLADO A FTIR

Durante a análise pela técnica de TGA são liberados gases provenientes da degradação térmica da substância. Uma maneira de determinar quais gases são liberados durante este processo é a realização de uma espectrofotometria dos gases. Esta técnica acopla o equipamento de TGA ao FTIR por meio de uma linha aquecida acoplada na saída do analisador térmico, pela qual os gases liberados pelo TGA são encaminhados para uma interface entre o analisador e o espectrofotômetro para que sejam recolhidos os espectros.

Os espectros são recolhidos enquanto a análise térmica é realizada, em intervalos de tempo pré-definidos. Para que se tenha um bom resultado é necessário que ambas as análises sejam iniciadas ao mesmo tempo, já que são feitas por instrumentos diferentes.

A análise dos resultados obtidos é feita em conjunto, para cada estágio de degradação observado pela TGA é observado o espectro equivalente da análise FTIR, podendo assim ser determinado o produto liberado durante o estágio de degradação. Esta técnica é utilizada por YANG *et al*, (2007), como ferramenta para caracterizar a hemicelulose, a celulose e a lignina do bagaço de cana e por LIU *et al*, (2010), no seu trabalho sobre interação dos componentes durante a pirólise da biomassa.

3. METODOLOGIA

3.1. OBTENÇÃO DA LIGNINA

As amostras de lignina foram obtidas por meio de uma reação de polpação alcalina com hidróxido de sódio em quatro diferentes concentrações:

- Lignina extraída com solução de NaOH 1% m/m (Lignina 1%);
- Lignina extraída com solução de NaOH 10% m/m (Lignina 10%);
- Lignina extraída com solução de NaOH 20% m/m (Lignina 20%);
- Lignina extraída com solução de NaOH 25% m/m (Lignina 25%).

As reações de polpações ocorreram em reatores de aço inox onde foram adicionados 15 g de bagaço de cana-de-açúcar juntamente com 150 mL de solução de NaOH nas diferentes concentrações (1, 10, 20 e 25% m/m), mantendo uma razão sólido: líquido de 1:10. As polpações alcalinas foram feitas em duplicata. Os reatores foram conduzidos em banho-maria à temperatura de 80°C por duas horas, sendo o conteúdo ocasionalmente agitado. Logo após o resfriamento dos reatores, fez-se a lavagem das polpas com água destilada até a neutralização da fibra. Após a lavagem das fibras, o licor negro resultante, rico em lignina, foi levado para a precipitação.

O licor negro foi colocado em um béquer sobre uma placa de agitação e com o auxílio de um conta-gotas foi adicionado lentamente ácido clorídrico (HCl) concentrado P.A. para a precipitação da lignina. Com um pHmetro mediu-se a acidez da solução até que este fosse próximo de 3 e então ligou-se a placa de aquecimento em 80°C para reduzir o volume da solução.

As quatro amostras foram filtradas em papel de filtro. Após a filtração, o papel de filtro contendo a lignina foi seco em estufa a 80°C por 12 horas. Quando secas, as amostras de lignina presentes no papel de filtro foram raspadas dentro de um graal e maceradas com um pistilo até que virassem um pó, cada amostra separadamente, e colocadas em béqueres devidamente identificados e levados ao dessecador para posteriormente serem analisadas.

À amostra de lignina 25% foi adicionado um aditivo chamado antraquinona, em uma concentração de 0,15% m/m. Este aditivo tem função de preservar a celulose contida no material lignocelulósico.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA POR FTIR-DRIFT

As amostras de Lignina 1, 10, 20 e 25% foram analisadas em forma de pó por FTIR em um acessório de refletância difusa (DRIFT), com referência de ouro, sensibilidade 50. Esta análise serviu de auxílio para a compreensão da estrutura da lignina nas diferentes concentrações do álcali. Por meio deste tipo de análise pode-se observar como a concentração da solução usada na polpação interferiu na estrutura da lignina extraída.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS LIGNINAS POR TGA/DSC-FTIR

Realizou-se a análise termogravimétrica em um analisador SDT Q600 TA, apresentado na Fig. (5), que proporciona uma medição instantânea da variação de massa (TGA) e também da calorimetria exploratória diferencial (DSC) de uma amostra da temperatura ambiente até uma temperatura de 1500°C.



Figura 5 - Analisador térmico TGA/DSC simultâneo.

Este analisador térmico apresenta um design de feixe duplo horizontal com compensação de crescimento automático de feixe, podendo analisar duas amostras

TGA simultaneamente. Para a análise de DSC, os dados de fluxo de calor são normalizados utilizando o peso instantâneo da amostra em qualquer temperatura.

A análise FTIR dos gases liberados durante a termogravimetria foi realizada utilizando um equipamento de interface entre TGA/FTIR THERMO SCIENTIFIC TGA/FTIR (Fig. 6), conectado a um espectrofotômetro Nicolet IS10, conforme apresentado na Fig. (7).



Figura 6 - Interface THERMO SCIENTIFIC TGA/FTIR.



Figura 7 - Espectrofotômetro Nicolet IS10.

Esta unidade permitiu que os gases provenientes da análise termogravimétrica fossem guiados por meio de uma linha de transferência aquecida até uma célula de fluxo da interface TGA-IR, onde os espectros de infravermelho foram recolhidos. A célula de gás é niquelada, 100 mm de comprimento e volume interno de 23 mL com janelas de KBr, capaz de suportar temperaturas de até 325°C. A linha de transferência é feita de vidro revestido de aço inoxidável e é conectada diretamente ao tubo do forno TGA, proporcionando uma passagem de gases totalmente inerte para a célula de gás.

A análise de TGA/DSC foi realizada com 10 mg de amostra em forma de pó, utilizando cadinho de platina e aquecidas de uma temperatura de 25°C até 650°C em uma rampa de aquecimento de 10°C por minuto sob um fluxo de nitrogênio (N₂) de 50mL por minuto. A interface THERMO SCIENTIFIC entre TGA/FTIR foi definida como 200°C a célula e 190°C a linha.

3.4.DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR POR BOMBA CALORIMÉTRICA

A determinação do poder calorífico das amostras de lignina foi realizada em uma Bomba calorimétrica da marca Leco e modelo AC 600. Esta bomba calorimétrica foi desenvolvida para determinar o poder calorífico de vários tipos de materiais orgânicos como biomassa, combustíveis e resíduos.

A análise é realizada com as amostras em formato de pastilha, então as amostras de lignina foram pastilhadas e depois encaminhadas para a análise. As amostras foram colocadas na cápsula da bomba calorimétrica e o poder calorífico foi determinado automaticamente. A análise foi feita em duplicata para as quatro amostras de lignina. A Figura 8 apresenta o modelo da bomba calorimétrica utilizada para a determinação do poder calorífico das amostras.



Figura 8 - Bomba Calorimétrica

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fez-se a extração da lignina contida no bagaço de cana-de-açúcar. A Fig. (9) mostra a coloração do licor negro obtido por meio da polpação alcalina. Conforme dito anteriormente foram realizadas extrações de quatro amostras e para todas elas o licor negro extraído apresentou a mesma coloração e consistência.



Figura 9 - Licor negro obtido com a polpação alcalina.

Após a precipitação com o ácido clorídrico, as amostras passaram de uma cor negra para um marrom. Nas amostras de lignina 1 e 25% a separação da lignina ocorreu visivelmente, enquanto que as soluções das amostras de lignina 10 e 20% formaram um coloide de difícil separação. Quando prontas para análise, às amostras ficaram como um pó, conforme a Fig. (10).

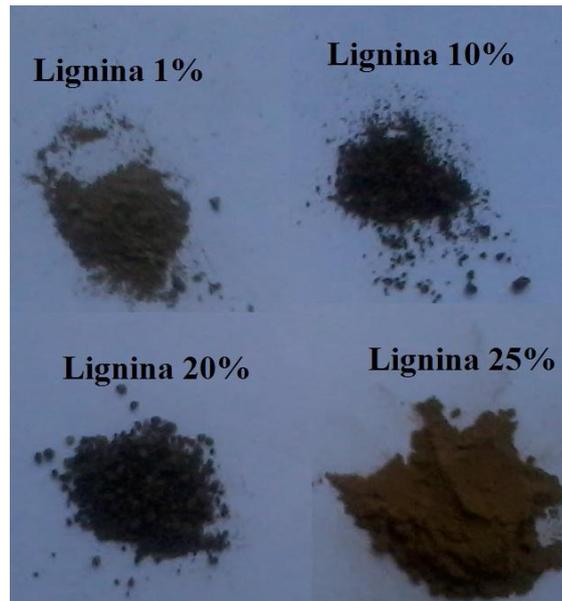


Figura 10 - Amostras de lignina extraídas com as diferentes soluções de NaOH.

4.1. CARACTERIZAÇÃO POR FTIR-DRIFT

Para as quatro amostras de lignina estudadas os espectros obtidos pelo método FTIR-DRIFT tiveram praticamente a mesma aparência, na Figura 11 são apresentados os espectros obtidos a partir da técnica.

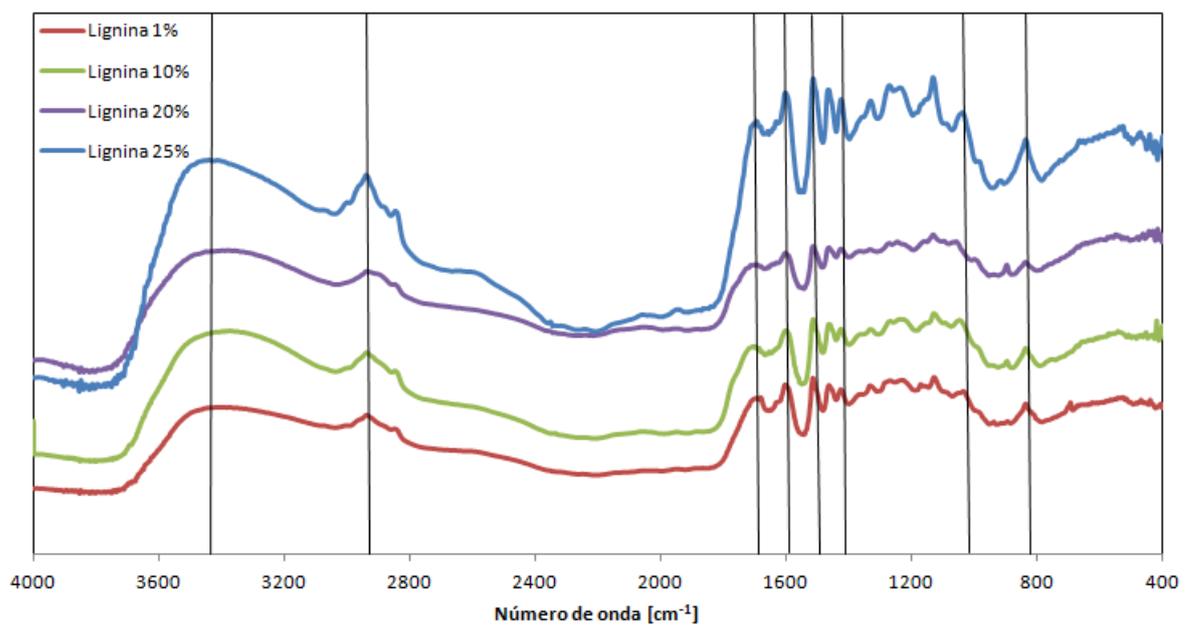


Figura 11 - Espectros FTIR-DRIFT das amostras de lignina 1, 10, 20 e 25%.

Como é possível notar as quatro amostras apresentaram os mesmos picos de absorção, relacionados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 - Bandas de absorção na região do IV da Lignina.

Número de onda (cm ⁻¹)	Característica da banda	Referência
3440 – 3375	Estiramento OH	LISPERGUER <i>et al.</i> , 2009
2940 – 2935	Estiramento de CH _n	LISPERGUER <i>et al.</i> , 2009
1700 – 1680	Estiramento C=O	PASQUALI e HERRERA, 1996
1603 – 1597	C=C vibrações do anel aromático	LISPERGUER <i>et al.</i> , 2009
1514	C=C vibrações do anel aromático	PASQUALI e HERRERA, 1996
1425	Vibrações do anel aromático	PASQUALI e HERRERA, 1996
1060 – 1030	Alongamento C-O grupo metoxil	LISPERGUER <i>et al.</i> , 2009
835	Anel aromático tri-substituído	LISPERGUER <i>et al.</i> , 2009

De acordo com os dados encontrados na literatura, os componentes mais prováveis a serem encontrados nas amostras de lignina analisada, relacionados com os espectros obtidos na figura A são: alcenos, ésteres aromáticos, cetonas e álcool, contendo os grupos funcionais observados: OH em 3440 a 3375 cm⁻¹, C=O em 1700 a 1680 cm⁻¹ e C-O-(H) em 1050 cm⁻¹.

4.2. CARACTERIZAÇÃO POR TGA-FTIR

Como já dito anteriormente, a análise termogravimétrica permite avaliar a estabilidade térmica da amostra e acompanhar a perda de massa em função da temperatura. A Figura 12 apresenta as curvas de TGA das amostras de lignina de 1, 10, 20 e 25%. As quatro amostras não apresentaram estabilidade térmica, isto é, já

perdem começam a perder massa no início do aquecimento; e todas elas apresentaram uma grande quantidade de resíduo ao final da análise, superior a 39% da massa inicial, chegando a 60% de resíduo para a amostra de lignina 20%, o que está apresentado na Tabela 4.

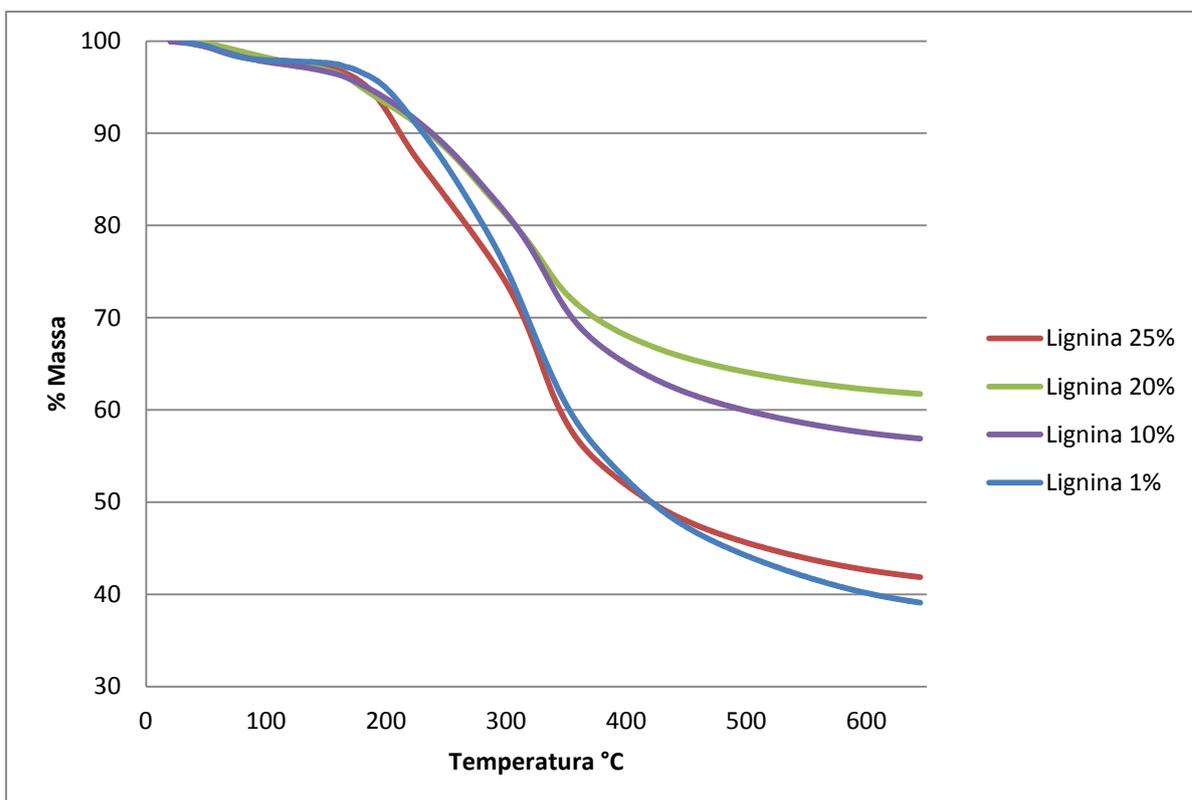


Figura 12 - Curva Termogravimétrica obtidas a 10°C/min em atmosfera de nitrogênio para as quatro amostras de lignina extraídas com soluções de NaOH em diferentes concentrações.

As amostras de Lignina 1, 10 e 25% apresentaram três estágios de degradação, sendo o primeiro estágio, com pico em torno de 60°C, no segundo estágio de degradação inicia-se a pirólise da lignina e no terceiro estágio de degradação é onde ocorreram as maiores perdas de massa para as três amostras. Na Figura 13 são retratados os estágios de degradação das amostras de lignina a partir da curva DTG para as amostras de lignina citadas.

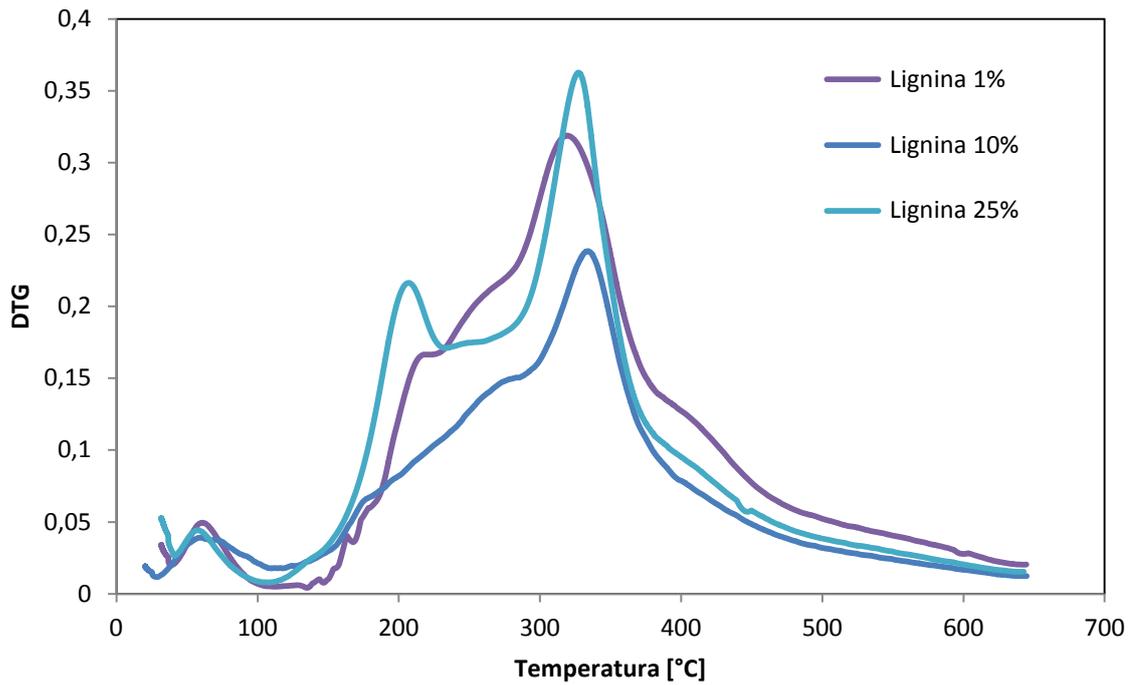


Figura 13 - Curvas DTG para as amostras de lignina 1, 10 e 25%.

A amostra de Lignina 20% apresentou quatro estágios de degradação, o que fica evidenciado na Figura 14, que apresenta sua curva derivada.

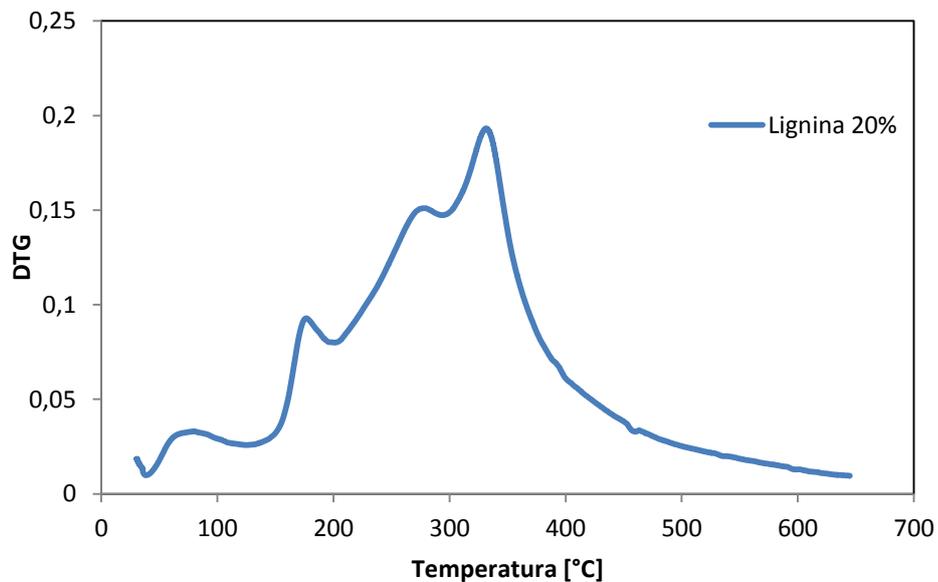


Figura 14 - Curva DTG para a amostra de lignina 20%.

As temperaturas T_{onset} , T_{endset} e T_{pico} e o resíduo para as quatro amostras de lignina foram obtidas e são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores de T_{onset} , T_{endset} , T_{pico} e resíduo para as amostras de Lignina 1% a 25%.

Amostras (%)/ Temperaturas (°C)	Lignina 1%			Lignina 10%			Lignina 20%			Lignina 25%		
	T_{onset}	T_{pico}	T_{endset}	T_{onset}	T_{pico}	T_{endset}	T_{onset}	T_{pico}	T_{endset}	T_{onset}	T_{pico}	T_{endset}
1° Estágio	25	61,5	154	25	58	170	25	64,87	150	25	58	112
2° Estágio	154	215	273	170	276	293	150	177	208	112	205	270
3° Estágio	273	328	480	293	338	382	208	273	307	270	314	382
4° Estágio	-	-	-	-	-	-	307	335	386	-	-	-
Resíduo	39%			56,75%			61,9%			42,2%		

Com o objetivo de determinar quais foram os produtos obtidos a partir da pirólise da lignina, os gases liberados na análise de TGA foram encaminhados para o acessório de FTIR, à medida que os gases saíam do instrumento de TGA os espectros eram recolhidos com 32 varreduras em intervalos de tempo de 47s. Em média foram colhidos 60 espectros para cada amostra de lignina.

Para cada pico de degradação verificado na análise de TGA foi obtido o perfil dos gases liberados. Os espectros dos gases liberados foram analisados e esses foram determinados. Para a determinação dos gases liberados, foram encontrados os números de onda dos valores de pico específicos de infravermelho dos principais gases liberados pela pirólise da biomassa, que são apresentados na tabela 5 a seguir: CO_2 : 2363 cm^{-1} , CO : 2167 cm^{-1} e CH_4 : 3017 cm^{-1} (YANG *et al.*, 2006).

Tabela 5 - Bandas de absorção dos gases liberados pela pirólise da biomassa.

Banda de absorção [cm^{-1}]	Gás liberado
2363	CO_2
2167	CO
3017	CH_4
1600	Vapores de água e voláteis

Para a amostra de Lignina 1%, o primeiro estágio de degradação com pico em $61,5^\circ\text{C}$ é referente à liberação de vapores de água e alguns compostos voláteis. No segundo estágio de degradação ocorre liberação de uma grande quantidade de

dióxido de carbono (CO_2), a temperatura de pico desse estágio é 215°C , a liberação do CO_2 é causada principalmente pela quebra e reforma de grupos funcionais carboxila (COOH) e cetona ($\text{C}=\text{O}$). No terceiro estágio de degradação ocorre a maior perda de massa, atingindo o pico na temperatura de 328°C . Neste estágio são liberadas grandes quantidades de CO_2 e há também uma liberação de metano (CH_4), causada pelo craqueamento do metoxil ($\text{O}-\text{CH}_3$), presente em grande quantidade na lignina. A Figura 15 apresenta os espectros correspondentes à amostra de Lignina 1%.

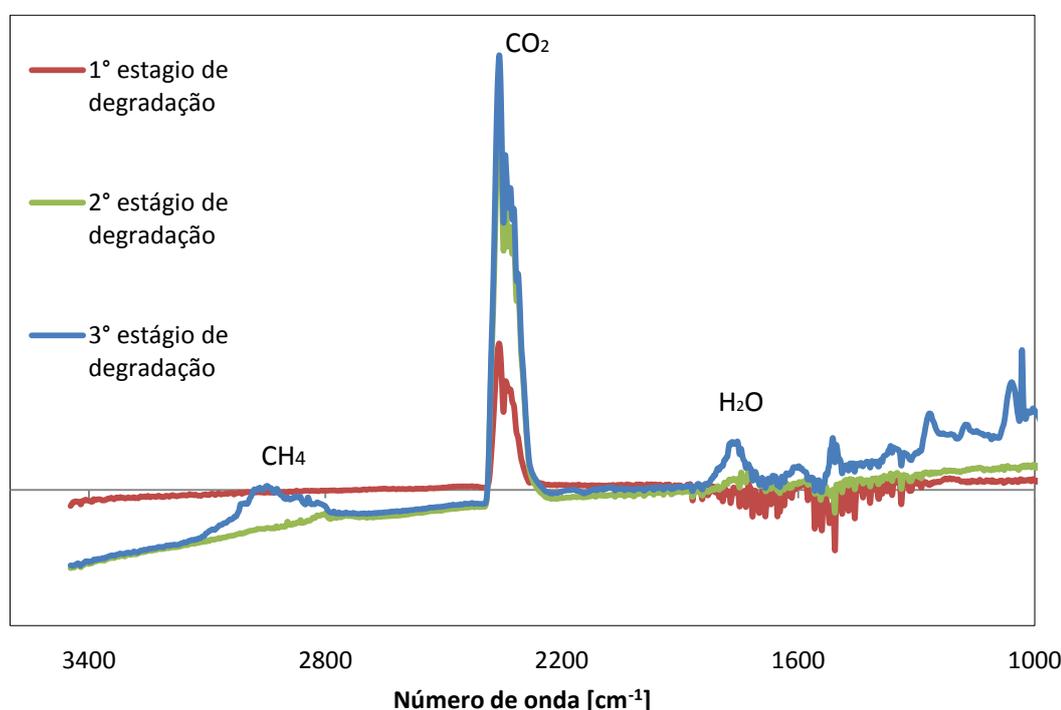


Figura 15 - Espectro dos gases liberados durante a TGA da amostra de lignina 1%.

A amostra de Lignina 10% apresenta no primeiro estágio de degradação, com temperatura de pico em 58°C , uma pequena parcela de perda de massa, referente à evaporação de algum vapor d'água presente na amostra, no segundo estágio de degradação há um início de liberação de CO_2 . O terceiro estágio de degradação atinge temperatura de pico a 338°C , e neste estágio ocorre a maior perda de massa, relacionada com liberação de CO_2 . Existe também neste estágio uma liberação de frações de monóxido de carbono (CO). A Figura 16 apresenta o espectro de liberação dos gases para a amostra de lignina 10%.

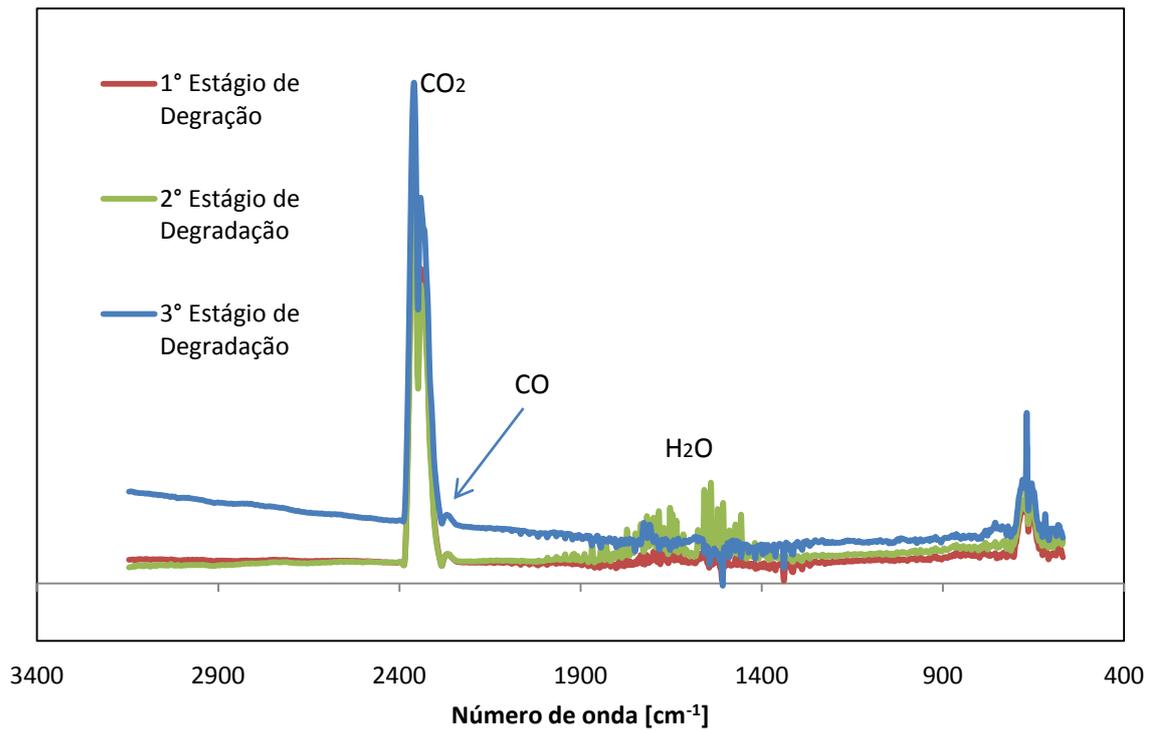


Figura 16 - Espectro dos gases liberados pela TGA da amostra de lignina 10%.

Na amostra de lignina 20% foram evidenciados quatro estágios de degradação, no primeiro estágio houve um início de liberação de CO_2 e de vapores de água, com pico em 64°C. O segundo estágio atingiu o pico em 177°C, continuando a liberação de CO_2 . No terceiro estágio iniciou-se a liberação de CO , não interrompendo a de CO_2 e no quarto estágio continuou-se liberando CO e CO_2 . A Figura 17 apresenta o espectro dos gases liberados pela amostra lignina 20%.

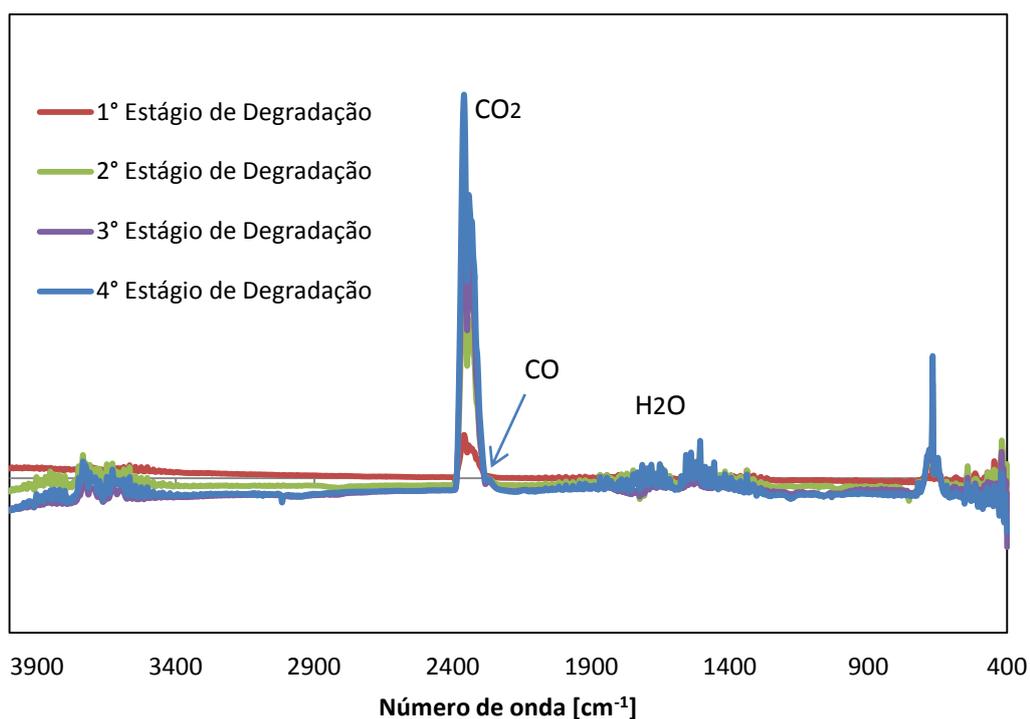


Figura 17 - Espectro dos gases liberados pela TGA da amostra de lignina 20%.

Para a amostra de lignina 25% os espectros de liberação de gases foram muito semelhantes aos da amostra de lignina 1%, a amostra apresentou no primeiro estágio de degradação liberação dos vapores de água, atingindo temperatura de pico em 58° C. No segundo estágio houve a liberação de CO_2 , o que se manteve em crescimento durante o terceiro estágio, onde ocorreu a liberação de CO_2 e também CH_4 . A Figura 18 apresenta o espectro de liberação de gases da amostra de lignina 25%.

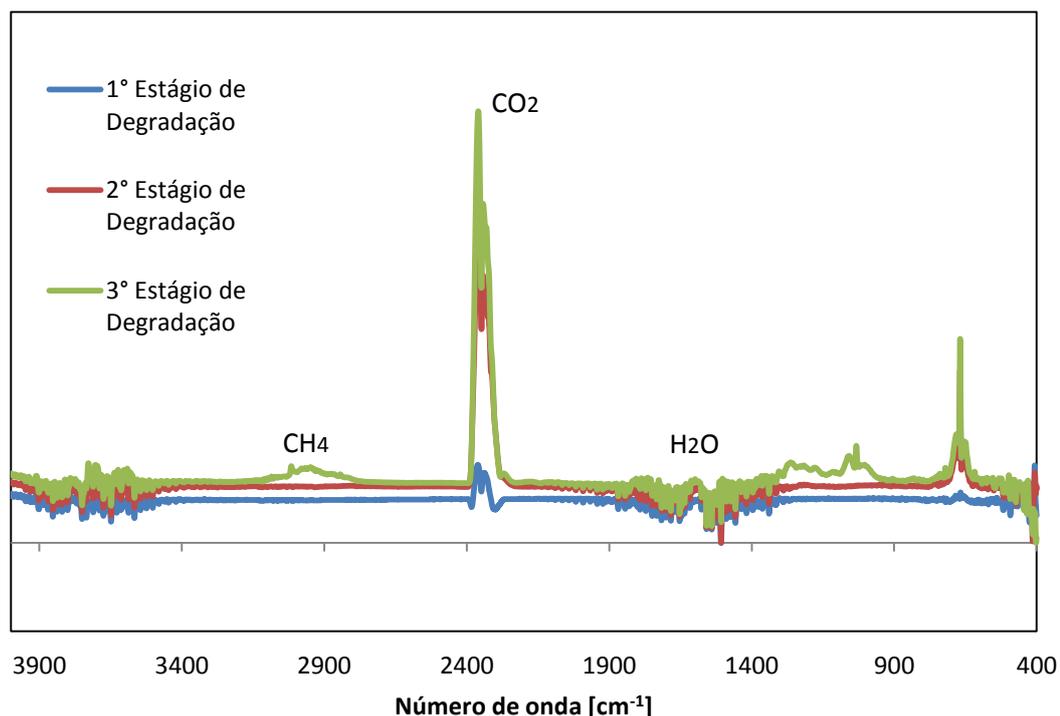


Figura 18 - Espectro dos gases liberados pela TGA da amostra de lignina 25%.

De acordo com os espectros obtidos dos gases liberados nota-se que as amostras de lignina 1 e 25% apresentaram comportamento semelhante, enquanto que as amostras de lignina 10 e 20% também apresentaram esta similaridade. Outro ponto interessante é que não nota-se uma queda na liberação de CO_2 , isto porque na lignina a liberação de CO_2 ocorre em maiores quantidades em altas temperaturas, geralmente maiores que 500°C , por esta razão não é percebido uma queda durante a liberação do CO_2 , visto que a análise ocorreu até uma temperatura de 650°C .

Nas amostras de lignina 10% e 20% notou-se uma pequena liberação de CO , segundo YANG, 2006, na pirólise da lignina em temperaturas menores que 600°C quase não há liberação de CO e a maior liberação desse gás ocorre em temperaturas maiores que 760°C devido ao craqueamento térmico de resíduos de alcatrão presentes na amostra, porém, durante a pirólise da celulose ocorre um pico de liberação de CO em 380°C , e já na pirólise da hemicelulose o pico de liberação de CO está em 280°C . De acordo com esta informação pode-se deduzir que o pico de liberação de CO na pirólise das amostras de lignina analisadas pode ser causado devido ao aparecimento de traços de hemicelulose nas amostras. A liberação de CO

ocorre devido ao craqueamento da carbonila e carboxila presentes nesses compostos.

4.3. CARACTERIZAÇÃO POR DSC

Na análise de DSC é possível observar os eventos endotérmicos e exotérmicos característicos da decomposição térmica da lignina. No termograma apresentado na Figura 19 é possível notar que as amostras de lignina 1, 10, 20 e 25% apresentaram dois eventos térmicos. No primeiro evento aparece um pequeno pico endotérmico em 60°C, resultante da evaporação da água presente nas amostras. O segundo evento térmico possui um pico maior e exotérmico, pico este atribuído à carbonização da lignina. As amostras de lignina 1 e 25% resultaram em curvas bem parecidas, assim como as amostras de lignina 10 e 20%, que se mostraram bem semelhantes.

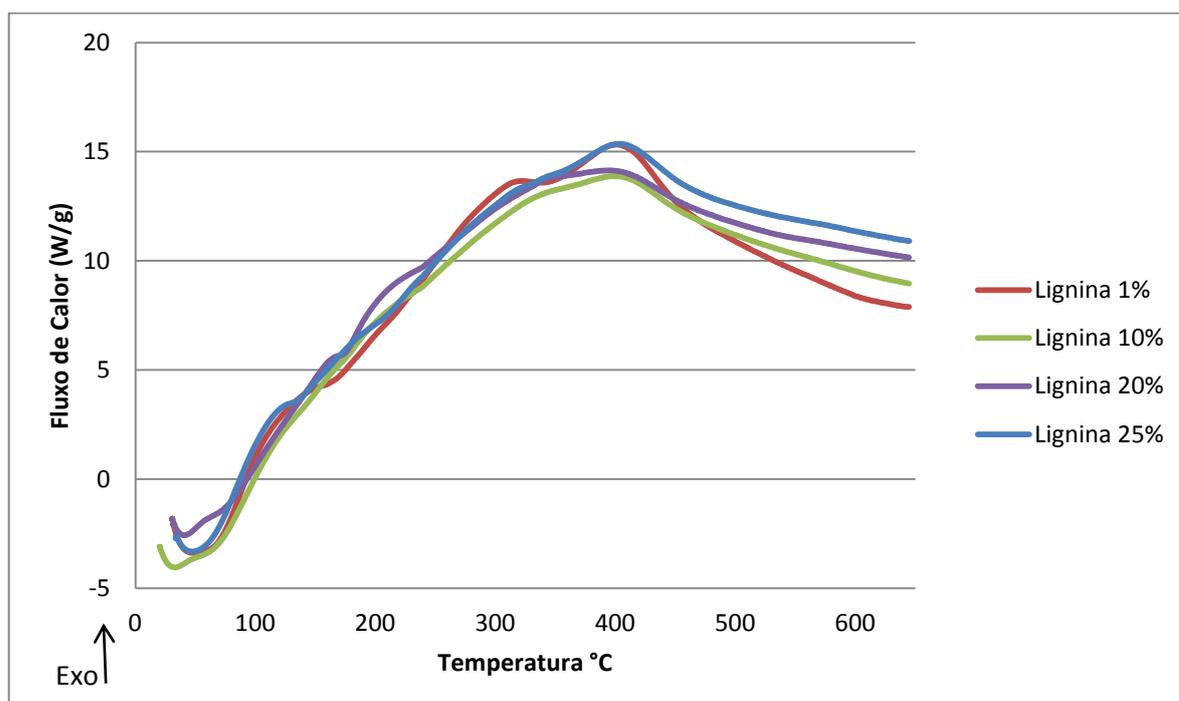


Figura 19 - Termograma DSC das amostras de lignina 1, 10, 20 e 25%.

A área sobre a curva DSC representa a variação de entalpia resultante do evento térmico, sabendo a entalpia do processo e usando a Equação 1 da termodinâmica pode-se calcular o calor específico à pressão constante das quatro amostras de lignina, resultados estes apresentados na Tabela 6.

$$\Delta h = c_p \Delta T \quad (1)$$

Onde:

- Δh é a variação de entalpia dada em J/g;
- ΔT é a variação da temperatura envolvida no processo, dada em K;
- c_p é o calor específico à pressão constante, em J/g.K.

Tabela 6 - Calores específicos para as amostras de Lignina 1%, Lignina 10%, Lignina 20% e Lignina 25%.

Lignina 1%	0,235 kJ/kg.K
Lignina 10%	0,333 kJ/kg.K
Lignina 20%	0,296 kJ/kg.K
Lignina 25%	0,527 kJ/kg.K

Na literatura não foram encontrados resultados de calor específico para a lignina, porém encontraram-se valores para madeiras. ZHANG *et al.*, no seu trabalho de 2014, fazem uma determinação do calor específico para uma madeira utilizando a técnica de DSC. Outro autor que cita o calor específico é ISENMANN (2012), que determina o calor específico para o licor negro obtido pelo processo Kraft. Os calores específicos encontrados por estes autores são apresentados na Tabela 7 a seguir.

Tabela 7 - Calores específicos à pressão constante encontrados na literatura.

Amostra	Calor específico [kJ/kg K]	Autor
Madeira "bluestem"	2,46	ZHANG, <i>et al</i> , 2014
Licor negro	2,72	ISENMANN, 2012
Pelets de bagaço de cana	1,16	GUO, 2013

Os valores de calor específico para as amostras de lignina 1, 10, 20 e 25% estão bem abaixo dos valores obtidos pelos autores apresentados na tabela, porém ZHANG *et al.* (2014) afirmam que o calor específico decresce em eventos exotérmicos, e em seu trabalho este cálculo é realizado para o evento endotérmico de sua amostra, já neste trabalho o calor específico foi calculado para o evento exotérmico da amostra.

4.4. PODER CALORÍFICO SUPERIOR

A determinação do poder calorífico das amostras foi realizada por meio de uma bomba calorimétrica, os resultados obtidos para as quatro amostras de lignina são apresentados na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8 - Poder Calorífico Superior para as amostras de lignina 1, 10, 20 e 25%.

	PCS _{Réplica1} [kJ/kg]	PCS _{Réplica2} [kJ/kg]	PCS _{Médio} [kJ/kg]
Lignina 1%	13.373	13.277	13.325
Lignina 10%	7.950	8.071	8.011
Lignina 20%	6.609	7.056	6.832
Lignina 25%	13.474	12.947	13.210

Corroborando com as análises anteriores as amostras de lignina 1 e 25% apresentaram valores bem próximos, enquanto as amostras de 10 e 20% também apresentaram similaridade, isso pode ocorrer devido à preservação da celulose pelo aditivo colocado na amostra de lignina 25%. Durante a realização da análise as amostras de lignina 1 e 25% apresentaram somente cinzas ao final da análise, já as amostras de lignina 10 e 20% apresentaram a formação de um cristal de cheiro forte. A Figura 20 apresenta os cadinhos ao final da análise. A Figura 21 apresenta o aparato com o cadinho da amostra de lignina 10% ao sair da cápsula da bomba calorimétrica.

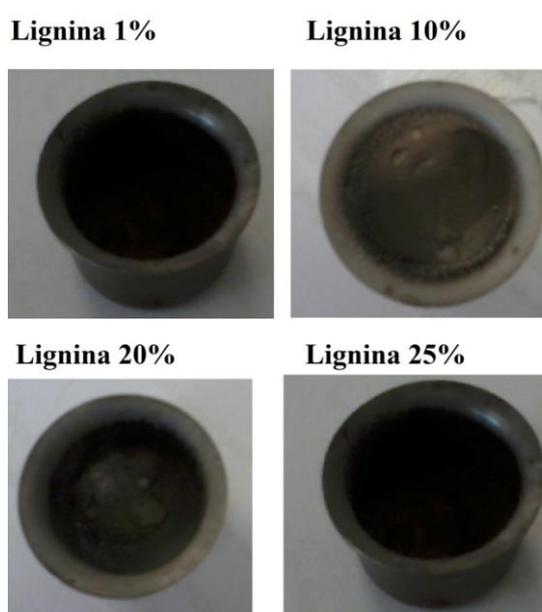


Figura 20 - Cadinhos da bomba calorimétrica para as amostras de lignina 1, 10, 20 e 25%.



Figura 21 - Cadinho da amostra de lignina 10% retirado da cápsula da bomba calorimétrica logo após a análise.

Na literatura não foram encontrados valores de poder calorífico superior (PCS) de lignina de cana-de-açúcar para uma fiel comparação dos resultados. Porém a Tabela 9 apresenta alguns valores para o PCS de amostras de diversas biomassas.

Tabela 9 - Poder calorífico superior e calor específico do licor negro.

Amostra	PCS kJ/kg	Referência
Licor negro	13.397	ISENMANN, 2012
Lignina de madeira mole	23.500	BLUNK <i>et al.</i> , 2001
Lignina organosolv	28.000	CHEN <i>et al.</i> , 2000
Lignina de eucalipto	26.890	CABALLERO <i>et al.</i> , 1996
Bagaço de cana	15.491	RABELO, 2007

Nota-se que os valores obtidos para o PCS das amostras de lignina 1 e 25% são bem próximos dos valores dessa propriedade para o licor negro de ISENMANN (2012) e para o bagaço de cana de RABELO (2007), porém os valores de PCS de outros autores estão bem acima dos encontrados para as ligninas analisadas. As

amostras de lignina 10 e 20% apresentaram um PCS muito inferior aos demais encontrados.

5. CONCLUSÕES

A extração da lignina presente no bagaço de cana-de-açúcar ocorreu de forma adequada, certa dificuldade surgiu ao separar a lignina precipitada do licor negro através da filtração das amostras de lignina 10 e 20%, dificuldade esta que foi contornada após fazer a redução do volume da solução.

As análises realizadas tiveram como objetivo caracterizar a lignina proveniente do bagaço de cana-de-açúcar. Com a espectrofotometria de infravermelho em módulo DRIFT observou-se que a estrutura da lignina é invariante à concentração do álcali utilizado na sua extração. Os resultados obtidos para os picos de número de onda das quatro amostras corresponderam aos encontrados na literatura.

Na análise de TGA/FTIR observou-se a pirólise da lignina e foram determinados seus produtos. Os resultados evidenciaram que independente da concentração do álcali utilizada para a extração da lignina do bagaço de cana, esta não apresenta estabilidade térmica. Nenhuma das amostras teve queima total, resultando em uma grande quantidade de resíduo ao final da análise, sendo que as amostras de lignina 10 e 20% apresentaram maior quantidade de resíduo.

Os gases liberados durante a análise TGA foram identificados através do FTIR acoplado. As amostras de lignina 1 e 25% tiveram perfil de liberação de gases semelhante, sendo que foram liberados dióxido de carbono, metano e vapor d'água, enquanto que as amostras de lignina 10 e 20% apresentaram liberação de dióxido de carbono, vapor d'água e uma pequena quantidade de monóxido de carbono.

A partir da análise de DSC da lignina observou-se que esta apresenta dois eventos térmicos. Foi determinado o valor do calor específico para as quatro amostras analisadas, valores estes que se encontraram abaixo de outros encontrados na literatura. Os resultados para o PCS mostraram que as amostras de lignina 1 e 25% apresentam um potencial energético significativo, porém as amostras de lignina 10 e 20% apresentaram um baixo potencial energético.

É interessante observar que todas as análises realizadas corroboram para a mesma informação, as amostras de lignina 1% e lignina 25% apresentaram um comportamento semelhante, enquanto que as amostras de lignina 10% e lignina 20% também apresentaram similaridade. Isso ocorre devido à adição de

antraquinona na amostra de lignina 25%, como este é um aditivo que preserva a celulose não houve liberação de nenhum traço de celulose na amostra de lignina 25%, o que deixou suas características similares à amostra de lignina 1%. No entanto, as amostras de lignina 10 e 20% m/m NaOH utilizada para a extração da lignina podem ter extraído traços de celulose e hemicelulose durante o processo de polpação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, C. M., **Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulases produzidas pelo fungo *Aspergillus Níger***. Dissertação (Mestrado), Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR, 2010.
- BORGES, F. C., **Proposta de um modelo conceitual de biorrefinaria com estrutura descentralizada**. Dissertação (Mestrado), Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- BLUNK, S. L.; JENKINS, B. M.; KADAM, K. L.: **Combustion properties of lignin residue from lignocellulose fermentation**. Proc. 4th biomass conference of the Americas, p.1385-1391. 2001.
- CABALLERO, J. A.; **Marcilla: Pyrolysis of kraft lignin: yields and correlation**. J. Anal. Appl. Pyrolysis 39 (2) pp. 161-183. 1996.
- CHRISTOFOLETTI, G. B., **Estudo dos efeitos de etapas de pré-tratamento na hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado), Ciência e Engenharia de materiais, USP, São Carlos, SP, 2010.
- CHEN, Y.; CHARPENAY, S.; JESEN, A.; WOJTOWICZ, M. A.; SERIO, M. A.: **Modeling of biomass pyrolysis kinetics**. In: Proc. 27th International Symposium on Combustion, Vol 1, pp. 1327-1334. 1998
- FAPESP. **Um futuro com energia sustentável: iluminando o caminho**. Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo; tradução, Maria Cristina Vidal Borba, Neide Ferreira Gaspar. Academia Brasileira de Ciências, 300 p.: il. ; 24 cm. 2010.
- FENGEL D, WEGENER G, 1989. **Wood Chemistry, Ultrastructure and Reactions**. Alemanha, 2003.
- FERNANDES, D. M., **Estudo da estabilidade térmica de blendas de poli(álcool vinílico) / lignina modificada**. Dissertação (Mestrado), Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.
- GOLDEMBERG, J., LUCON, O.. **Energia e meio ambiente no Brasil**. Estudos Avançados 21 (59), 2007.
- GUO, W. **Self-heating of stored biomass and pellets**. Biomass Pelletization Workshop. The University of British of Columbia. 2013. Disponível em: BIOMASS.UBC.CA. Acesso em 01/06/2014.
- IONASHIRO, M., GIOLITO, I. **Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica**. Cerâmica, v. 26, p. 17 – 24, 1980.
- ISENMANN, A. F. **Química a partir de recursos renováveis**. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Campus Timóteo. ISBN 978-85-913050-1-8. Timóteo, MG. 2012.
- JARA, E.R.P. O poder calorífico de algumas madeiras que ocorrem no Brasil. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, 1989. (Comunicação Técnica, 1797).
- LECO. **Características da bomba calorimétrica LECO AC600**. Disponível em: <http://es.leco-europe.com/product/ac600>. Acessado em: 27 de maio de 2014.
- MACEDO, I. C., **Situação atual e perspectivas do etanol**. Estudos Avançados 21 (59), 2007.
- NASCIMENTO, M. N. M.. **História, trabalho e educação: relações de produção e qualificação da força de trabalho na agroindústria canavieira**. Tese de doutorado. Universidade de Campinas. Faculdade de Educação. 2009.

- OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. **Hidrólise enzimática de biomassa**. *Quim. Nova*, v.33,n.7, p.1549-1558, 2010.
- O'Neill, M. J. **Measurement of Specific Heat Functions by Differential Scanning Calorimetry**. *Analytical Chemistry* 38 (10), 1331-1336,1966.
- PEREIRA, R. G. **Síntese de carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais e sua aplicação na adsorção de proteínas do soro do leite**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga, Bahia. 2012.
- QUILHÓ, L. F. T. L., **Produção de Bioetanol a partir de Materiais Lenho-celulósicos de Sorgo Sacarino: Revisão Bibliográfica**, Dissertação (Mestrado), Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2011.
- QUIRINO, W. F., *et al.* **Poder Calorífico da madeira e de materiais lignocelulósicos**. Publicado na Revista da Madeira nº 89 abril 2005 pag 100-106. 2005.
- RABELO, S. C. **Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de canadeaçúcar**. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- SAAD, M.B.W. **Avaliação técnica e econômica preliminar da produção de etanol via hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação de mestrado – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. 2010.
- SANTOS, F., *et al.* **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol**. *Quím. Nova*. vol.35, n.5, pp. 1004-1010. ISSN 0100-4042. 2012.
- SILVA, N. L. C., **Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose**, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2010.
- SILVEIRA, A. L. S., MILAGRES, A. M. F, **Obtenção e caracterização de ligninas de madeira**. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia, MG, 2009.
- LISPERGUER, J., PEREZ, P., URIZAR, S., **Structure and thermal properties of lignins: characterization by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry**. *J. Chil. Chem. Soc.*, 54, nº 4, 2009.
- LIU, Q., ZHONG, Z., WANG, S., LUO, Z. **Interactions of biomass components during pyrolysis: a TGA-FTIR study**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 90 (2011) 213–218. ELSEVIER. 2010.
- PASQUALI, C. E. L., HERRERA, H., **Pyrolysis of lignin and IR analysis of residues**, *Thermochemica Acta* 293, 39 – 46, 2006.
- 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, Santa Maria, MG, 2001.
- SUN, *et al.* **Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses**. *Carbohydrate Polymers* 56 195–204, 2004.
- YANG, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, D. H., ZHENG, C., **Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis**, *Science Direct, Fuel* 86. 1781–1788, 2006

ZHANG, K.; JOHNSON, L., NELSON, R., YUAN, W., PEI, Z. SIN, X. S., & WANG, D.: **Thermal properties of big bluestem as affected by ecotype and planting location along the precipitation gradient of the Great Plains.** *Energy*, 64, 164-171. 2014.