FERNANDA GUERREIRO ROSSI

“ANÁLISE DOS PROCESSOS DE POLPAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR: ESTUDO TERMOCINÉTICO DA INFLUÊNCIA DA ANTRAQUINONA NO TRATAMENTO ALCALINO”

CAMPINAS
2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

FERNANDA GUERREIRO ROSSI

"ANÁLISE DOS PROCESSOS DE POLPAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR: ESTUDO TERMOCINÉTICO DA INFLUÊNCIA DA ANTRAQUINONA NO TRATAMENTO ALCALINO"

Orientador: Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
PELA ALUNA FERNANDA GUERREIRO ROSSI E ORIENTADA
PELO PROF. DR. ELIAS BASILE TAMBOURGI

Assinatura do Orientador

CAMPINAS
2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Rossi, Fernanda Guerreiro
R735a Análise dos processos de polpação do bagaço de cana-de-açucar: estudo termocinético da influência da antraquinona no tratamento alcalino / Fernanda Guerreiro Rossi. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Elias Basile Tambourgi.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Bagaço de cana. 2. Operações unitárias (Engenharia química). I. Tambourgi, Elias Basile, 1957-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

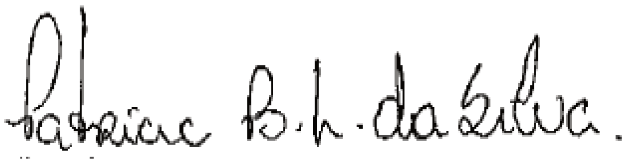
Título em Inglês: Analysis of pulping processes cane sugar bagasse: thermo kynetics studies of the influence of anthraquinone in alkaline treatment
Palavras-chave em Inglês: Cane bagasse, Unit operations (Chemical engineering)
Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática
Titulação: Doutora em Engenharia Química
Banca examinadora: Juliana Moura de Luna, Luiz Carlos Bertevello, Patrícia Bernardi Leite da Silva, Sávio Souza Venâncio Vianna
Data da defesa: 05-10-2012
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Fernanda Guerreiro Rossi, em 05 de outubro de 2012 e aprovada pela banca constituída pelos doutores:

Elias Basile Tambourgi

Juliana Moura de Luna

Luiz Carlos Bertevello



Patrícia Bernardi Leite da Silva

Sávio Souza Venâncio Vianna

Dedico este trabalho ao meu filho Enzo e a todas as mães que com o "coração apertado" se ausentam em busca da realização de um sonho...

AGRADECIMENTOS

Alcançar mais esse objetivo só foi possível graças à minha família e amigos que colaboraram e apoiaram desde o início. Meu "muitíssimo obrigada":

À minha mãe querida, exemplo de força e doação, por cada minuto à mim cedido no decorrer dessa longa jornada, sem ela nada disso seria possível;

Ao meu esposo Fabio, pelo incentivo e exemplo de disciplina e perseverança;

Ao professor e "anjo"amigo Elias Basile Tambourgi pela orientação, paciência, dedicação e confiança durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Ricardo Aurélio da Costa, do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Universitário da FEI, pelos ensinamentos, orientação, conselhos e discussões que muito contribuíram para o meu aprendizado.

Ao professor e amigo Luiz Carlos Bertevello, pela amizade e pelas oportunidades ao longo da minha carreira;

Aos professores e amigos Luis Fernando Peffi Ferreira e Ivan Carlos Franco, pela paciência, pela ajuda, pelas risadas e agradável convivência;

Ao chefe do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Universitário da FEI, Rodrigo Magnabosco e aos professores Baltus Cornelius Bonse e Gilberto José Pereira pela valiosa ajuda com as análises termogravimétricas e por disponibilizar os equipamentos e o laboratório;

A Sra Adelaide de Sá por viabilizar de forma muito organizada o acesso ao laboratório de Materiais do Centro de Laboratórios Mecânicos da FEI;

À professora Dra Andréia de Araújo Morandim Giannetti do Departamento de Engenharia Química do Centro Universitário da FEI;

Ao pessoal do Centro de Laboratórios Químicos da FEI;

Às alunas e amigas: Catharina Rocha e Carolina Espínola Negrão, pela dedicação e paciência durante os ensaios no laboratório;

Aos meus irmãos, Fabiana e Lucas, amores da minha vida, pelo incentivo e apoio incondicional sempre em todos os momentos;

À minha prima e amiga Renata Guerreiro Baldassarre, por todo apoio e ajuda durante o trabalho;

Á minha sogra, tia e amiga Tokiko Higa pelo carinho e incentivo;

Ao meu querido pai, que mesmo ausente deixou um legado importante: um exemplo de caráter e bondade... Dói muito a saudade!

À minha querida avó Pierina, minha segunda mãe que nos deixou no final deste trabalho, obrigada pelo exemplo de vida... Se sou o que sou, devo parte à você!!

Às amigas da faculdade e irmãs de coração: Juliana Ahualli Pires Morgado, Renata Rosário, Viviane Pavan, Cristiane Tolotti Rossi, Karina Bizarria Paes Ribeiro que sempre acreditaram em mim;

À todos os professores e colegas do Centro Universitário da FEI, que direta ou indiretamente contribuíram para esse trabalho;

E acima de tudo um agradecimento especial a Deus por me permitir alcançar mais essa conquista...

"O sucesso nunca é definitivo
O fracasso nunca é fatal
É a coragem que conta"
(George Tiltonood)

RESUMO

O bagaço de cana-de-açúcar é um resíduo agrícola que ocupa um lugar de destaque em vários países, pela sua abundância, fácil acessibilidade e baixo custo. No Brasil, estima-se uma produção anual de aproximadamente 140 milhões de toneladas de bagaço sendo que apenas 8,5 milhões de toneladas são convertidas em energia. Dessa forma, mesmo utilizando a maior parte do bagaço como combustível nas próprias destilarias, o excedente é ainda bastante significativo e pode ser empregado na manufatura de produtos de alto valor agregado. Visando o reaproveitamento deste resíduo, o presente trabalho teve como objetivo analisar a influência da antraquinona nos tratamentos alcalinos baseado num estudo termocinético. Foi realizada uma análise de variância (ANOVA) e um planejamento fatorial 2^3 e os resultados dessas análises mostraram que as melhores condições de tratamento foram obtidas com a polpação alcalina na presença de antraquinona. A influência da antraquinona foi investigada através de análises termogravimétricas (TGA) e métodos quantitativos foram aplicados aos termogramas com o objetivo de determinar a energia de ativação aparente (Ea) referente à degradação térmica do bagaço de cana *in natura* e do bagaço tratado com soda na presença e ausência de antraquinona. A energia de ativação aparente (Ea) foi calculada usando o método de FLYNN & WALL (ASTM 1641) considerando condições dinâmicas, atmosfera inerte (N_2) e taxas de aquecimento 1,2,5 e 10°C/min. O bagaço de cana tratado na melhor condição de polpação apresentou energia de ativação aparente (Ea) mais elevada. Sendo assim, a melhor condição para o bagaço de cana foi obtida na polpação alcalina com 9% de soda e 0,3% de antraquinona durante 3 horas, a qual apresentou quantidade de lignina residual igual a 1,44%, porcentagem de celulose 95% e energia de ativação aparente (Ea) entre 164 e 188 $KJ.mol^{-1}$, variando de acordo com as taxas de aquecimento analisadas.

Palavras-chave: bagaço de cana, polpação, antraquinona, celulose, lignina, termogravimetria, energia de ativação

ABSTRACT

Sugarcane bagasse is an agricultural residue highlighted in several countries for its abundance, easy accessibility and low cost. In Brazil, the estimated annual production is approximately 140 million tons of bagasse with only 8,5 million tons are converted into energy. Thus, even using most of the bagasse as fuel in their own distilleries, the overplus is still quite significant and can be used in the manufacture of products with high added value. In order to reuse this waste, this work aimed to compare the processes of soda and organosolv pulping and analyze the influence of anthraquinone in alkaline treatments, since these are the most prominently used in pulp production of high quality. Analysis of variance (ANOVA) and 2^3 factorial design were performed and results of these analysis showed that the best treatment conditions were obtained with the alkaline pulping with anthraquinone. The influence of anthraquinone was investigated by thermogravimetric analysis (TGA) and quantitative methods were applied to the thernograms in order to determine the apparent activation energy (Ea) on the thermal degradation of sugar cane bagasse and treated with soda in presence and absence anthraquinone. The apparent activation energy (Ea) was calculated using the FLYNN & WALL (ASTM 1641) method considering dynamic conditions, inert atmosphere (N_2) and heating rates 1,2,5 and 10°C/min. The treated bagasse by the best condition pulping showed apparent activation energy (Ea) higher. Thus, the best condition for bagasse alkaline pulping was obtained with 9% sodium hydroxide and 0,3% anthraquinone for 3 hours, which exhibited amount of residual lignin 1,166%, cellulose contents 92,54% and apparent activation energy (Ea) ranging with the heating rates between 164 and 188KJ.mol-1.

Keywords: Bagasse, pulping, anthraquinone, cellulose, lignin, thermogravimetry, activation energy.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO *1*

1.1 Introdução **1**

1.1 Objetivos **3**
1.1.1 Objetivos Específicos 3

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA *5*

2.1 Biomassa **5**

2.2 Cana-de-açúcar **6**

2.3 Bagaço de cana-de-açúcar **6**
2.3.1 Celulose 7
2.3.2 Hemicelulose 9
2.3.3 Lignina 9

2.4 Separação dos componentes de materiais lignocelulósicos **11**
2.4.1 Polpação 11
2.4.2 Antraquinona como aditivo na polpação alcalina 13
2.4.3 Lignina residual 14

2.5 Análises térmicas: termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) **15**
2.5.1 Análise térmica dos componentes da biomassa 17
2.5.2 Cinética da decomposição térmica 17
2.5.3 Método cinético Flynn & Wall (ASTM E 1641) 19

2.6 Análise estatística **20**
2.6.1 Análise de variância (ANOVA) 21
2.6.2 Planejamento fatorial 22
2.6.3Modelo estatístico 23
2.6.4 Planejamento fatorial 2^3 24
2.6.5 Análise estatística aplicada à polpação do bagaço de cana-de-açúcar 25

3. MATERIAIS E MÉTODOS *29*

3.1Materiais **29**
3.1.1 Reagentes 29
3.1.2 Equipamentos 30

3.2 Metodologia experimental **30**
3.2.1 Preparação do Bagaço de Cana-de-Açúcar 30
3.2.2 Processo de Polpação 30
3.2.3 Planejamento de Experimentos 32
3.2.3.1 Análise de Variância 32
3.2.3.2 Tratamento Estatístico dos dados para Análise de Variância 33
3.2.3.3 Planejamento Fatorial 34
3.2.3.4 Tratamento Estatístico dos dados para Planejamento Experimental 35
3.2.4 Análise da Composição do Bagaço de Cana Polpado pelo Método Gravimétrico 35
3.2.4.1 Determinação do Teor de Lignina Klason 35
3.2.4.2 Determinação do Teor de Holocelulose 35
3.2.4.3 Determinação do Teor de Celulose 36
3.2.5 Análises Termogravimétricas 36

3.2.5.1 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 36
3.2.5.2 Estudo Cinético 37

4.RESULTADOS E DISCUSSÕES *39*

4.1 Análise de Variância (ANOVA) para avaliação dos meios de polpação em estudo. 39
4.1.1Análise de Variância (ANOVA) para a quantidade de lignina residual 39
4.1.2 Análise de Variância (ANOVA) para a quantidade de celulose disponível 40
4.1.3 Análise de Variância (ANOVA) para a quantidade de holocelulose 41
4.1.4 Análise de Variância (ANOVA) para a razão entre a quantidade de celulose disponível e quantidade de lignina residual 43
4.1.5 Análise de Variância (ANOVA) para a relação entre a quantidade de celulose e quantidade de holocelulose 44

4.2 Planejamento Fatorial 2^3 para análise da influência da antraquinona no processo de polpação alcalina 45
4.2.1 Tratamento Estatístico para Porcentagem de Lignina Residual (LIG) 45
4.2.2 Tratamento Estatístico para Porcentagem de Holocelulose (HOLO) 51
4.2.3 Tratamento Estatístico para Porcentagem de Celulose (CEL) 56
4.2.4 Tratamento Estatístico para a Razão entre as quantidades de celulose e lignina residual (RAZÃO) 62
4.2.5 Tratamento Estatístico para a Relação entre as quantidades de celulose e holocelulose (CEL/HOLO) 67

4.3 Análise Termogravimétrica (TGA) 72
4.3.1 Análises Térmicas para o bagaço de cana *in natura* 73
4.3.2 Análises Térmicas do bagaço tratado com soda 3% durante 1 hora (SO -1) 78
4.3.3Análises Térmicas para o bagaço tratado com soda 9% em presença de antraquinona (0,3%) durante 3 horas (SAQ + 82
4.3.4 Variações de Perda de Massa em função das taxas de aquecimento 87

4.4Estudo cinético 89

5.CONCLUSÕES *95*

5.1Sugestões para trabalhos futuros 97

6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS *99*

APÊNDICE A *107*

APÊNDICE B *112*

Lista de Tabelas

Tabela 1. 1 *Composição das fibras lignocelulósicas do bagaço de cana e seus respectivos teores energéticos* ***Erro! Indicador não d***
Tabela 2. 1 *- Tabela de Análise de Variância para o ajuste de um modelo pelo método dos mínimos quadrados* *21*
Tabela 2. 2 *Ensaios realizados e variáveis codificadas para o planejamento fatorial completo* 2^3 *25*
Tabela 3. 1 *Condições de Operação do Reator durante a polpação do bagaço de cana-de-açúcar utilizando três meios diferentes* *31*
Tabela 3. 2 *Variáveis independentes analisadas nos processos de polpação alcoólico e alcalino do bagaço de cana-de-açúcar.* *32*
Tabela 3. 3 *Codificação dos tratamentos realizados para o bagaço de cana-de-açúcar* *33*
Tabela 3. 4 *Planejamento fatorial* 2^3 *e análise das variáveis independentes: concentração de soda, concentração de antraquinona e tempo de polpação para o bagaço de cana-de-açúcar.* *34*
Tabela 4. 1 *Análise da variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento fatorial* 2^3*, Porcentagem de Lignina* *45*
Tabela 4. 2 *Valores dos coeficientes de correlação múltipla R,* R^2 *e* R^2 *ajustado e valores de p (teste T-Student) e de F (teste de Fisher) para a porcentagem de lignina (LIG)* *50*
Tabela 4. 3 *Análise da variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento fatorial* 2^3*, Porcentagem de Holocelulose* *51*
Tabela 4. 4 *Valores dos coeficientes de correlação múltipla R,* R^2 *e* R^2 *ajustado e valores de p (teste T-Student) e de F (teste de Fisher) para a porcentagem de holocelulose (HOLO)* *56*
Tabela 4. 5 *Análise da variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento fatorial* 2^3*, Porcentagem de Celulose.* *56*
Tabela 4. 6 *Valores dos coeficientes de correlação múltipla R,* R^2 *e* R^2 *ajustado e valores de p (teste T-Student) e de F (teste de Fisher) para a porcentagem de celulose (CEL)* *61*
Tabela 4. 7 *Análise da variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento fatorial* 2^3*, Razão Celulose/Lignina (RAZÃO)* *62*
Tabela 4. 8 *Valores dos coeficientes de correlação múltipla R,* R^2 *e* R^2 *ajustado e valores de p (teste T-Student) e de F (teste de Fisher) para a razão CEL/LIG (RAZÃO)* *67*
Tabela 4. 9 *Análise da variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento fatorial* 2^3*, Relação Celulose/Holocelulose (CEL/HOLO)* *68*
Tabela 4. 10 *Valores dos coeficientes de correlação múltipla R,* R^2 *e* R^2 *ajustado e valores de p (teste T-Student) e de F (teste de Fisher) para a relação CEL/HOLO* *72*
Tabela 4.11 *Composição Química dos Materiais desconsiderando a quantidade de extrativos* *73*
Tabela 4. 12 *Perdas de Massa (%) obtidas entre 150°C e 500°C em função das diferentes taxas de aquecimento utilizadas nas análises térmicas para o bagaço de cana in natura, bagaço de cana tratado com soda e bagaço de cana tratado com soda e antraquinona.* *87*
Tabela 4. 13 *Parâmetros cinéticos: Energia de Ativação (Ea) e fator pré-exponencial obtidos para o bagaço de cana in natura e para o bagaço tratado com soda e soda/AQ.* *92*
Tabela 4. 14 *Temperaturas iniciais (Ti), máximas (Tm), finais (Tf) dos estágios de decomposição do bagaço de cana in natura e parâmetros cinéticos, energia de ativação aparente (Ea), fator pré-exponencial (A) e logaritmo neperiano (lnA) obtidos pelo método de Flynn & Wall (ASTM E 1641) para diferentes taxas de aquecimento (β).* *93*
Tabela 4. 15 *Temperaturas iniciais (Ti), máximas (Tm), finais (Tf) dos estágios de decomposição do bagaço de cana tratado com soda (SO-1) e soda /antraquinona (SAQ+1) , energia de ativação aparente (Ea) e fator pré-exponencial (A), método de Flynn & Wall (ASTM E 1641)* *94*
Tabela A. 1 *Análise de Variância para os Tratamentos Codificados - Variáveis dependentes (respostas) avaliadas: Porcentagem de lignina residual, porcentagem de holocelulose, porcentagem de celulose obtida, razão entre a quantidade de celulose e lignina e relação entre a celulose e holocelulose* *107*
Tabela A. 2 *Resultados das Análises pelos Métodos Gravimétricos: Porcentagens de Lignina Residual, Holocelulose e Celulose Disponível* *108*
Tabela A. 3 *Parâmetros avaliados na Análise de Variância (ANOVA) para a porcentagem de LIGNINA RESIDUAL no bagaço de cana-de-açúcar deslignificado.* *109*
Tabela A. 4 *Parâmetros avaliados na Análise de Variância (ANOVA) para a porcentagem de CELULOSE no bagaço de cana-de-açúcar deslignificado.* *109*

Tabela A. 5 *Parâmetros avaliados na Análise de Variância (ANOVA) para a porcentagem de HOLOCELULOSE no bagaço de cana-de-açúcar deslignificado* *109*
Tabela A. 6 *Parâmetros avaliados na Análise de Variância (ANOVA) para a RAZAO CELULOSE/LIGNINA no bagaço de cana-de-açúcar deslignificado* *109*
Tabela A. 7 *Parâmetros avaliados na Análise de Variância (ANOVA) para a relação CELULOSE/HOLOCELULOSE no bagaço de cana-de-açúcar deslignificado.* *109*
Tabela A. 8 *Valores Médios de porcentagem de LIGNINA RESIDUAL obtidos na Análise de Variância (ANOVA) dos tratamentos codificados para deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar.* *110*
Tabela A. 9 *Valores Médios de porcentagem de CELULOSE obtidos na Análise de Variância (ANOVA) dos tratamentos codificados para deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar.* *110*
Tabela A. 10 *Valores Médios de porcentagem de HOLOCELULOSE obtidos na Análise de Variância (ANOVA) dos tratamentos codificados para deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar.* *110*
Tabela A. 11 *Valores Médios da RAZAO CEL/LIG obtidos na Análise de Variância (ANOVA) dos tratamentos codificados para deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar.* *111*
Tabela A. 12 *Valores Médios da RAZAO CEL/HOLO obtidos na Análise de Variância (ANOVA) dos tratamentos codificados para deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar.* *111*
Tabela B. 1 *Matriz utilizada no planejamento fatorial 2^3 composta pelas variáveis independentes analisadas e pelas respostas : porcentagem de celulose (CEL), porcentagem de lignina (LIG), porcentagem de holocelulose (HOLO), razão entre as quantidades de celulose e lignina (RAZÃO), relação entre as quantidades de celulose e holocelulose* *112*
Tabela B. 2 *Estimativa dos efeitos principais e de interação no planejamento fatorial 2^3, utilizando o erro padrão para a porcentagem de celulose* *114*
Tabela B. 3 *Estimativa dos efeitos principais e de interação no planejamento fatorial 2^3, utilizando o erro padrão para a porcentagem de lignina* *114*
Tabela B. 4 *Estimativa dos efeitos principais e de interação no planejamento fatorial 2^3, utilizando o erro padrão para a porcentagem de holocelulose* *114*
Tabela B. 5 *Estimativa dos efeitos principais e de interação no planejamento fatorial 2^3, utilizando o erro padrão para a razão celulose/lignina (RAZÃO)* *115*
Tabela B. 6 *Estimativa dos efeitos principais e de interação no planejamento fatorial 2^3, utilizando o erro padrão para a relação entre as quantidades de celulose e holocelulose (CEL/HOLO* *115*

Lista de Figuras

Figura 2. 1 *Formas do grupo glicosídio componente da molécula da glicose. Fonte: (KLOCK et al., 2005)* 8
Figura 2. 2 *Esquema ilustrativo da formação da celulose (KLOCK et al., 2005)* 9
Figura 2. 3 *Esquema ilustrativo da molécula de lignina (FERNANDES, 2005)* 10
Figura 2. 4 *Formula estrutural da antraquinona (GOMIDE e OLIVEIRA 1979)* 13
Figura 2. 5 *Mecanismo de ação da Antraquinona (GOMIDE e OLIVEIRA 1979)* 14
Figura 3. 1 *Reator de Aço Inox, capacidade 5L onde foram realizadas as polpações* 31
Figura 4. 1 *Porcentagem de lignina residual no bagaço de cana-de-açúcar após deslignificação: análise dos tratamentos realizados com etanol/água, soda e soda/antraquinona.* 40
Figura 4. 2 *Porcentagem de celulose disponível no bagaço de cana-de-açúcar após deslignificação: análise dos tratamentos realizados com organossolve, soda e soda/antraquinona.* 41
Figura 4. 3 *Porcentagem de holocelulose obtida no bagaço de cana-de-açúcar após deslignificação: análise dos tratamentos realizados com organossolve, soda e soda/antraquinona* 42
Figura 4. 4 *Razão entre a quantidade de celulose disponível e lignina residual obtida para o bagaço de cana-de-açúcar após deslignificação: análise dos tratamentos realizados com etanol/água, soda e soda/antraquinona* 43
Figura 4. 5 *Relação entre as quantidades de celulose e holocelulose obtidas para o bagaço de cana-de-açúcar após deslignificação: análise dos tratamentos realizados com etanol/água, soda e soda/antraquinona* 44
Figura 4. 6 *Gráfico de Pareto para a análise da resposta % de lignina (LIG)* 46
Figura 4. 7 *Médias Marginais calculadas para porcentagem de lignina considerando as variáveis tempo , concentração de soda e antraquinona* 47
Figura 4. 8 *Superfície de resposta obtida para a porcentagem de lignina em função da concentração de soda e tempo de polpação* 48
Figura 4. 9 *Curva de contorno obtida para a porcentagem de lignina em função da concentração de soda e tempo de polpação.* 49
Figura 4. 10 *Curva de contorno obtida para a porcentagem de lignina em função da concentração de antraquinona (AQ) e da concentração de soda considerando o tempo de 1 hora de polpação* 49
Figura 4. 11 *Curva de contorno obtida para a porcentagem de lignina em função da concentração de antraquinona (AQ) e da concentração de soda considerando o tempo de 3 horas de polpação* 50
Figura 4. 12 *Gráfico de Pareto para a análise da resposta % de holocelulose (HOLO)* 53
Figura 4. 13 *Médias Marginais calculadas para porcentagem de holocelulose considerando as variáveis tempo , concentração de soda e antraquinona* 53
Figura 4. 14 *Superfície de resposta obtida para a porcentagem de holocelulose em função da concentração de soda e concentração de antraquinona* 54
Figura 4. 15 *Curva de contorno obtida para a porcentagem de holocelulose em função da concentração de antraquinona (AQ) e da concentração de soda considerando o tempo de 1 hora de polpação* 55
Figura 4. 16 *Curva de contorno obtida para a porcentagem de holocelulose em função da concentração de antraquinona (AQ) e da concentração de soda considerando o tempo de 3 horas de polpação* 55
Figura 4. 17 *Gráfico de Pareto para a análise da resposta % de Celulose (CEL)* 57
Figura 4. 18 *Médias Marginais calculadas para porcentagem de celulose considerando as variáveis tempo , concentração de soda e antraquinona .* 58
Figura 4.19 *Superfície de resposta obtida para a porcentagem de celulose em função da concentração de soda e tempo de polpação* 59
Figura 4.20 *Curva de contorno obtida para a porcentagem de celulose em função da concentração de soda e tempo de polpação* 59
Figura 4.21 *Curva de contorno obtida para a porcentagem de celulose em função da concentração de antraquinona (AQ) e da concentração de soda considerando o tempo de 1 hora de polpação.* 60
Figura 4.22 *Curva de contorno obtida para a porcentagem de celulose em função da concentração de antraquinona (AQ) e da concentração de soda considerando o tempo de 3 horas de polpação.* 61
Figura 4. 23 *Gráfico de Pareto para a análise da resposta razão CEL/LIG (RAZÃO)* 63
Figura 4. 24 *Médias Marginais calculadas para a razão celulose/lignina (RAZÃO) considerando as variáveis tempo , concentração de soda e antraquinona* 64
Figura 4. 25 *Superfície de resposta obtida para a razão celulose/lignina (RAZÃO) em função da concentração de soda e tempo de polpação.* 65

Figura 4. 26 *Curva de contorno obtida para a razão celulose/lignina (RAZÃO) em função da concentração de soda e tempo de polpação.* 65
Figura 4. 27 *Curva de contorno obtida para a razão celulose/lignina em função da concentração de antraquinona (AQ) e da concentração de soda considerando o tempo de 1 hora de polpação* 66
Figura 4. 28 *Curva de contorno obtida para a razão celulose/lignina em função da concentração de antraquinona (AQ) e da concentração de soda considerando o tempo de 3 horas de polpação* 66
Figura 4. 29 *Gráfico de Pareto para a análise da resposta relação CEL/HOLO* 68
Figura 4. 30 *Médias marginais calculadas para a relação celulose/holocelulose (CEL/HOLO) considerando as variáveis tempo, concentração de soda e antraquinona* 69
Figura 4. 31 *Superfície de resposta obtida para a relação celulose/holocelulose (CEL/HOLO) em função da concentração de soda e tempo de polpação* 70
Figura 4. 32 *Curva de contorno obtida para a relação celulose/holocelulose (CEL/HOLO) em função da concentração de soda e tempo de polpação* 70
Figura 4. 33 *Curva de contorno obtida para relação celulose/holocelulose (CEL/HOLO) em função da concentração de antraquinona (AQ) e da concentração de soda considerando o tempo de 1 hora de polpação.* 71
Figura 4. 34 *Curva de contorno obtida para relação celulose/holocelulose (CEL/HOLO) em função da concentração de antraquinona (AQ) e da concentração de soda considerando o tempo de 3 horas de polpação.* 71
Figura 4. 35 *Curvas TG/DTG para o bagaço de cana In natura – Taxa de Aquecimento 1°C/min* 76
Figura 4. 36 *Curva DSC para o bagaço de cana In natura – Taxa de Aquecimento 1°C/min* 76
Figura 4. 37 *Curvas TG/DTG para o bagaço de cana In natura – Taxa de Aquecimento 2°C/min* 76
Figura 4. 38 *Curva DSC para o bagaço de cana In natura – Taxa de Aquecimento 2°C/min* 77
Figura 4. 39 *Curvas TG/DTG para o bagaço de cana In natura – Taxa de Aquecimento 5°C/min* 77
Figura 4. 40 *Curva DSC para o bagaço de cana In natura – Taxa de Aquecimento 5°C/min* 77
Figura 4. 41 *Curvas TG/DTG para o bagaço de cana In natura – Taxa de Aquecimento 10°C/min* 78
Figura 4. 42 *Curva DSC para o bagaço de cana In natura – Taxa de Aquecimento 10°C/min* 78
Figura 4. 43 *Curvas TG/DTG para o bagaço de cana tratado com soda 3% durante 1 hora (SO -1) Taxa de Aquecimento 1°C/min* 80
Figura 4. 44 *Curva DSC para o bagaço de cana tratado com soda 3% durante 1 hora (SO -1) - Taxa de Aquecimento 1°C/min* 80
Figura 4. 45 *Curvas TG/DTG para o bagaço de cana tratado com soda 3% durante 1 hora (SO -1)* 80
Figura 4. 46 *Curva DSC para o bagaço de cana tratado com soda 3% durante 1 hora (SO -1)* 81
Figura 4. 47 *Curvas TG/DTG para o bagaço de cana tratado com soda 3% durante 1 hora (SO -1)* 81
Figura 4. 48 *Curva DSC para o bagaço de cana tratado com soda 3% durante 1 hora (SO -1)* 81
Figura 4. 49 *Curvas TG/DTG para o bagaço de cana tratado com soda 3% durante 1 hora (SO -1).* 82
Figura 4. 50 *Curva DSC para o bagaço de cana tratado com soda 3% durante 1 hora (SO -1).* 82
Figura 4. 51 *Curvas TG/DTG para o bagaço de cana tratado com soda 9% e antraquinona 0,3% durante 3 horas (SAQ +1) Taxa de Aquecimento 1°C/min* 84
Figura 4. 52*Curva DSC para o bagaço de cana tratado com soda 9% e antraquinona 0,3% durante 3 horas (SAQ +1). Taxa de Aquecimento 1°C/min* 85
Figura 4. 53*Curvas TG/DTG para o bagaço de cana tratado com soda 9% e antraquinona 0,3% durante 3 horas (SAQ +1) Taxa de Aquecimento 2°C/min* 85
Figura 4. 54 *Curva DSC para o bagaço de cana tratado com soda 9% e antraquinona 0,3% durante 3 horas (SAQ +1) Taxa de Aquecimento 2°C/min* 85
Figura 4. 55 *Curvas TG/DTG para o bagaço de cana tratado com soda 9% e antraquinona 0,3% durante 3 horas (SAQ +1) Taxa de Aquecimento 5°C/min* 86
Figura 4. 56 *Curva DSC para o bagaço de cana tratado com soda 9% e antraquinona 0,3% durante 3 horas(SAQ +1) Taxa de Aquecimento 5°C/min* 86
Figura 4. 57 *Curvas TG/DTG para o bagaço de cana tratado com soda 9% e antraquinona 0,3% durante 3 horas (SAQ +1) Taxa de Aquecimento 10°C/min* 86
Figura 4. 58 *Curva DSC para o bagaço de cana tratado com soda 9% e antraquinona 0,3% durante 3 horas (SAQ +1) Taxa de Aquecimento 10°C/min* 87

1. INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

Atualmente há um grande interesse, tanto por parte da sociedade como por parte das indústrias, na utilização de recursos renováveis. Por este motivo, estão sendo cada vez mais estudados métodos que utilizam resíduos agrícolas lignocelulósicos para a obtenção de produtos químicos de maior valor agregado (MIRANDA, 2009). Para a determinação da qualidade do material lignocelulósico, os parâmetros químicos como teores de celulose e lignina têm sido considerados os mais relevantes e normalmente são relacionados com os aspectos quantitativos de rendimento e consumo de produtos químicos durante os processos de deslignificação (ARANTES, 2009). A polpação química é baseada no princípio de que a lignina pode ser degradada seletivamente, usando químicos apropriados e permitindo a separação das fibras sem destruir a celulose (ZANATA, 2012). Diante deste cenário, diferentes processos de polpação vem sendo bastante estudados, alguns inclusive como alternativas complementares aos processos convencionais visando a diminuição dos problemas e impactos ambientais (MIRANDA, 2009).

Um resíduo agrícola largamente empregado nestes estudos é o bagaço de cana-de-açúcar, que ocupa um lugar de destaque em vários países, pela sua abundância, fácil acessibilidade e baixo custo, fatores que são realidade no Brasil, devido a grande capacidade de produção de álcool e açúcar dentro no país (GOLDSTEIN, 1995).

Segundo SANTOS *et al* 2011, somente 6,5% do bagaço de cana produzido anualmente no Brasil é transformado em energia elétrica). Mesmo utilizando a maior parte do bagaço como combustível nas próprias destilarias, o excedente é ainda bastante significativo e poderia ser empregado na manufatura de produtos de alto valor agregado, como por exemplo: a metilcelulose e carboximetilcelulose espessantes muito usados na indústria de alimentos e farmacêutica; membranas de acetato de celulose; fibras têxteis e etanol. A SAFRA 2011/2012 produziu 139 milhões de toneladas de bagaço de cana e somente 8,5 milhões de toneladas foram convertidas em energia (Fonte: UNICA, 2012). Visando a obtenção de polpas para dissolução obtidas a partir do bagaço de cana-de-açúcar,

CARASCHI *et al* 1996, mostraram que o processo de deslignificação com soda/AQ produz uma celulose com maior grau de polimerização em relação ao tratamento organossolve. GOMIDE e OLIVEIRA, 1979 mostraram a ação benéfica proporcionada pela presença da antraquinona na polpação alcalina de eucalipto. Esses autores verificaram que a antraquinona promove aumento no rendimento da deslignificação, no teor de alfa-celulose e na viscosidade. O aumento da viscosidade evidencia que a antraquinona protege a celulose contra despolimerização terminal em meio alcalino através da oxidação do grupo redutor dos carboidratos estabilizando-os FERNANDEZ 2010 concluiu que o processo alcalino de polpação Soda/AQ produz polpas celulósicas com propriedades físico-mecânicas, tais como volume específico aparente, resistência à tração e índice de alongamento melhores do que o processo bissulfito a base magnésio. As polpas celulósicas obtidas a partir do processo Soda/AQ apresentaram ainda maior rendimento depurado, deslignificação mais efetiva (maior quantidade de lignina dissolvida em menor tempo) e tempo de cozimento quatro vezes menor do que as polpas obtidas no tratamento com bissulfito. A utilização da antraquinona como aditivo nestes processos começou no Brasil na década de 80 quando algumas indústrias do segmento de papel e celulose descobriram que mesmo em baixas quantidades, a antraquinona propiciava aumento de rendimento e incremento na taxa de desligninficação entre outros benefícios. Atualmente a maior parte da produção de celulose do país é conduzida com antraquinona nos seus processos. Vários autores (LIMA *et al* 1993, ROBLES 1996, SILVA JR *et al* 1997, ALMEIDA 1999, SILVA *et al* 2001) também mostraram os benefícios do uso da antraquinona de acordo com o mecanismo de ação mas não existe nenhuma análise termocinética dos processos alcalinos de tratamento para bagaço de cana em presença deste aditivo. A antraquinona afeta o processo como um todo, por isso deve-se considerar os seus impactos ao longo do tratamento. A aquisição de parâmetros cinéticos é de grande importância na compreensão do sistema em estudo, pois fornece informações sobre as prováveis rotas de reação que compõem o processo total de transformação. O estudo da decomposição térmica via termogravimetria permite a obtenção destes parâmetros que podem ser aplicados à modelos matemáticos para a simulação da complexa transformação do bagaço de cana-de-açúcar em derivados celulósicos. Essa possibilidade contribui para um melhor entendimento dos resultados esperados e também dos procedimentos de produção. Diante deste contexto, o presente trabalho teve como

objetivo analisar os processos de polpação, avaliar a influência da antraquinona no tratamento alcalino e também calcular os parâmetros cinéticos que podem ser utilizados na definição de condições operacionais tais como pressão, temperatura, composição da alimentação, condições de fluxo e outros parâmetros envolvidos na transferência de calor e massa durante o processo de polpação do bagaço de cana-de-açúcar.

2.1 Objetivos

Analisar os processos de polpação do bagaço de cana-de-açúcar e avaliar a influência da antraquinona no tratamento alcalino baseado num estudo termocinético.

2.1.1 Objetivos Específicos

- Verificar as principais diferenças entre os processos de polpação alcalina e organossolve para o bagaço de cana-de-açúcar através da análise de variância (ANOVA);
- Escolher através do planejamento fatorial completo, o processo de polpação mais adequado para o bagaço de cana-de-açúcar, com o objetivo de obter polpas celulósicas passíveis de conversão em outros produtos de maior valor agregado;
- Caracterizar a polpa obtida através das análises térmicas Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Determinar os parâmetros cinéticos para a decomposição do bagaço de cana-de-açúcar antes e depois da polpação química na presença de antraquinona usando o método de FLYNN & WALL (ASTM E 1641).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomassa

A relação entre o meio ambiente e o desenvolvimento da humanidade tem despertado a necessidade da viabilização de técnicas de aproveitamento dos recursos atualmente disponíveis. Segundo MIRANDA 2009, pode-se dizer que um dos problemas de maior impacto na vida do homem moderno é a busca de equilíbrio na utilização das fontes de energia. Um dos recursos renováveis que tem suscitado grande interesse da comunidade científica é a biomassa que pode ser definida como toda matéria orgânica passível de transformação em energia (bioenergia). A biomassa nada mais é do que um biopolímero constituído de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e algumas espécies inorgânicas. Pode ser também considerada uma fonte de energia renovável, potencialmente sustentável e benigna ao meio ambiente. As pesquisas com biomassa incluem materiais naturais e derivados tais como resíduos de madeira, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos industriais e agrícolas, resíduos provenientes da indústria de papel, da indústria alimentícia, resíduos animais, serragem e até mesmo a grama.

O Brasil é um país naturalmente rico em biomassa. A agricultura brasileira gera uma quantidade de resíduos orgânicos provenientes da produção e beneficiamento em diferentes tipos de cultura. Além disso, a agroindústria também tem gerado quantidades expressivas de resíduos, o que torna necessário rever a sua disposição na cadeia produtiva, pois além de ser um problema econômico devido ao desperdício, é também um sério problema ambiental. Em médio e longo prazo, as pressões ambientalistas poderão acarretar em um maior aproveitamento energético da biomassa (ZANATA, 2012). A utilização de biomassa desponta como uma oportunidade promissora para contribuir na oferta de energia e insumos químicos e se constitui em uma alternativa econômica e viável aos projetos tradicionais. O potencial econômico da biomassa é geralmente considerado mais favorável para plantas que crescem em abundância e para os resíduos disponíveis em quantidades relativamente grandes como o girassol, algodão, soja, cana-de-açúcar entre outros. (MIRANDA 2009, ZANATA 2012). Para um melhor aproveitamento da biomassa é fundamental o conhecimento do comportamento térmico e dos parâmetros cinéticos desta, durante o processo de termoconversão (SANTOS *et al.,* 2011).

2.2 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar, *Saccharum officinarum,* é uma gramínea originária da Índia e introduzida no Brasil na época colonial, sendo hoje muito cultivada em regiões tropicais e subtropicais do país. Desde a sua origem até os dias atuais ela vem passando por modificações, o que resultou em várias espécies, as quais diferem entre si principalmente quanto ao conteúdo de fibras e açúcares. Hoje, a maior parte da cana-de-açúcar cultivada é um híbrido de planta original com outras espécies da mesma família (JOAQUIM, 1997). Dos constituintes da cana-de-açúcar, apenas o talo vem apresentando valor econômico por sua capacidade de acumulação de açúcares e produção de fibras. Estruturalmente, a cana consiste de vários tipos de tecidos, tais como o córtex (ou casca), tecido parenquimatoso e hastes fibrovasculares. O córtex é composto de fibras muito lignificadas, sendo caracterizado pela espessura da parede celular, comprimento e rigidez de suas fibras. Este tecido confere proteção contra os efeitos mecânicos externos, servindo de suporte para a planta. A parte interior do talo é constituída por um tecido parenquimatoso (medula) de caráter não fibroso, o qual possui como principal função o armazenamento do suco adocicado produzido pela planta. Imerso dentro deste tecido encontram-se as hastes fibrovasculares, compostas de fibras curtas e vasos que atuam na sustentação e condução dos alimentos e outros produtos ao longo da planta (PATURAU, 1989).

O Brasil é um dos maiores produtores de cana-de-açúcar do mundo. Estima-se que na SAFRA 2011/2012 sejam produzidas 556 milhões de toneladas de cana sendo 139 milhões de toneladas correspondentes ao bagaço, uma vez que cada tonelada de cana-de-açúcar gera aproximadamente 250 Kg de bagaço (UNICA 2012). Atualmente, o bagaço de cana é utilizado como fonte energética dentro da própria usina, mas a quantidade de excedente é tamanha que tem gerado problemas ambientais e de estocagem. Sendo assim, o bagaço remanescente pode ser utilizado em diversos processos industriais, como por exemplo, na fabricação de papel, de móveis, na alimentação animal, na produção de furfural, produção de ésteres de celulose e ainda na produção de etanol de 2° geração.

2.3 Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço é um tipo de biomassa gerado durante o processamento de cana-de-açúcar constituído em média por 45-50% de umidade, 43-52% de fibras e 2-6% de sólidos

solúveis. A composição química das fibras é basicamente composta por três frações principais: celulose (40%), hemicelulose (25-27%) e lignina (20-30%), as quais juntas correspondem a mais de 90% da massa total. Em geral, o teor de cinzas encontrado no bagaço é pequeno, mas a quantidade de extrativos (constituídos por uma grande variedade de compostos orgânicos) chega a representar cerca de 5% da massa total. A compreensão da estrutura química e os principais componentes que constituem o bagaço é extremamente importante no desenvolvimento dos processos produtivos (ZANATA, 2012).

O bagaço de cana reúne importantes requisitos técnicos e econômicos, além da sua reatividade frente à agentes de polpação e de hidrólise ácida devido as suas propriedades morfológicas. A presença de feixes fibrovasculares favorece os mecanismos de impregnação e transporte que são característicos dos processos de polpação na transformação do bagaço em polpa celulósica (GURGEL, 2010).

2.3.1 Celulose

A celulose, respondendo isoladamente por aproximadamente 40% de toda reserva de carbono disponível na biosfera, é a fonte mais abundante deste elemento base dos componentes orgânicos. Está presente em todas as plantas, desde árvores altamente desenvolvidas até em organismos mais primitivos e seu conteúdo nestas espécies varia de 20 a 99%. A estrutura física e morfológica nativa da celulose é complexa, e os detalhes da estrutura são dificilmente determinados experimentalmente. Este polímero natural é um homopolissacarídeo linear que apresenta uma elevada massa molecular, considerável grau de cristalinidade, insolubilidade em água e estrutura rígida (FENGEL; WEGENER, 1989). Da hidrólise da celulose obtêm-se polímeros menores, oligossacarídeos com cadeias terminais redutoras e não redutoras que, após hidrólises mais extensas, decompõem-se dando origem à celobiose (dissacarídeo redutor) e a glicose. Pertencente à função química dos carboidratos, ou glicídios, a glicose é um polissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo β-D-glicose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, originando um polímero linear. De acordo com KLOCK *et al* 2005, quando o grupo hidroxila deste carbono se apresenta no lado direito, temos a D-glicose, quando do lado esquerdo, temos a L-glicose. Os prefixos D e L são referentes à atividade ótica da substância. A denominação β se refere à formação de outro carbono quiral. Na glicose, o grupo aldeídico do carbono 1

pode reagir com o grupo alcoólico do carbono 5, formando um semi-acetal interno (anel estável de seis átomos). A hidroxila que se forma por meio do fechamento do anel é chamada de grupo glicosidico, sendo que o carbono 1 fica quiral, formando dois isômeros. A forma que contém o grupo glicosídico do mesmo lado do plano do anel que o grupo alcoólico do carbono 2, é chamada de forma α. A que o tem do lado oposto ao grupo alcoólico do carbono 2, é denominada β.

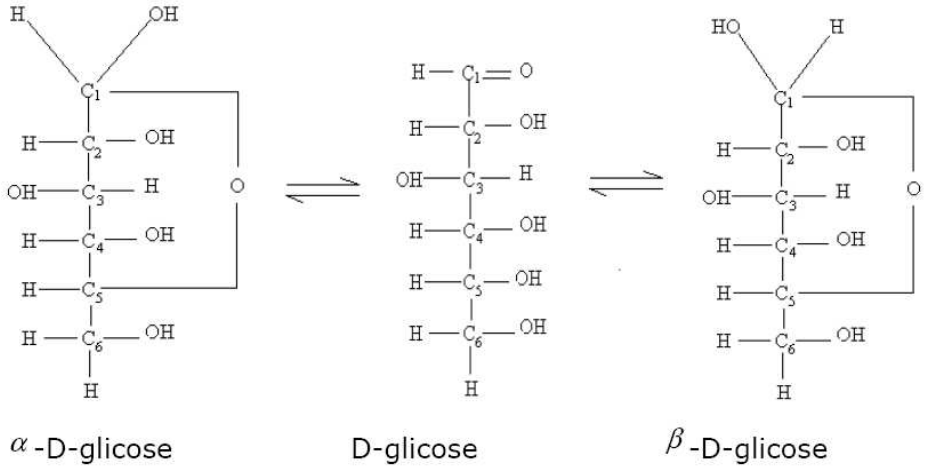


Figura 2. 1 - Formas do grupo glicosídio componente da molécula da glicose Fonte: (KLOCK *et al*., 2005).

Para a formação da molécula de celulose, acontecem sucessivas reações entre hidroxilas do carbono 1 de β-D-glicose, com hidroxilas do carbono 4 de outras β-D-glicose, originando um polímero linear. Em uma molécula de celulose, cada unidade de glicose contém três hidroxilas livres, ligadas, respectivamente, aos carbonos 2, 3 e 6, sendo que os grupos terminais são diferentes entre si (um é redutor e o outro é não-redutor, devido ao grupo hemiacetil). As moléculas de celulose tendem a formar ligações hidrogênio intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de glicose de moléculas adjacentes). O primeiro tipo de interação é responsável por certa rigidez das cadeias unitárias e o segundo pela formação da fibra vegetal (FENGEL; WEGENER, 1989). Devido às suas fortes ligações de hidrogênio, a celulose é praticamente insolúvel em água e em solventes orgânicos comuns (HON, 1996).

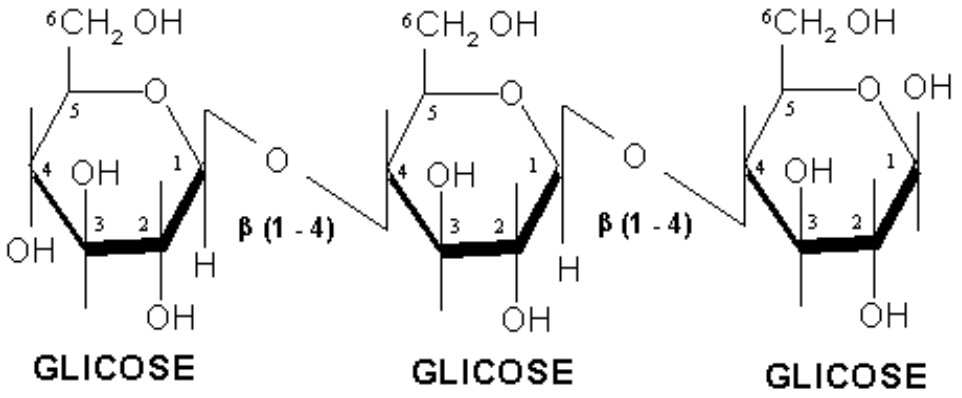


Figura 2. 2 - Esquema ilustrativo da formação da celulose (KLOCK et al., 2005)

2.3.2 Hemicelulose

As hemiceluloses são macromoléculas que estão intimamente associadas à celulose nos tecidos das plantas. Ao contrário da celulose, as cadeias desse polímero apresentam ramificações. Enquanto a celulose, como substância química, tem como unidade fundamental exclusivamente a β-D-glicose, nas hemiceluloses os açúcares que estão presentes com maior freqüência são a β-D-glicose, β-D-xilose, β-D-manose, α-D-arabinose e α-D-galactose. Estes açúcares possuem 5 ou 6 átomos de carbono, sendo portanto denominados pentoses e hexoses, respectivamente. Os polímeros formados por estas unidades são denominados pentosanas e hexosanas. Essas cadeias contém ainda uma pequena quantidade de ácidos derivados de monossacarídeos como a ácido β-D-glucorônico, β-D-galactourônico e ácido α-D-4-O-metilglucorônico. Isoladas da madeira, essas macromoléculas apresentam-se como misturas complexas de polissacarídeos, desta forma, o termo hemicelulose não se refere à um composto químico, mas sim a um conjunto de polímeros. As hemiceluloses podem ser extraídas das plantas utilizando soluções diluídas de hidróxido de sódio e são rapidamente hidrolisadas em pentoses e hexoses (MONTEIRO D. S. 2007)

2.3.3 Lignina

A lignina é uma macromolécula que confere rigidez à parede das células vegetais. A função da lignina é "cimentar" as fibras de celulose, agindo como uma barreira à degradação da parede celular, estando intimamente ligadas às hemiceluloses. Ao contrário da celulose e das hemiceluloses, a lignina não pode ser descrita como uma combinação

simples de algumas unidades monoméricas. Ela é constituída por hidrocarbonetos poliméricos complexos, compostos por grupos alifáticos e aromáticos que formam esse polímero natural. Os detalhes subestruturais das ligninas diferem de uma fonte para outra. A lignina pode reagir como uma série de agentes químicos formando derivados solúveis. Geralmente, quando a lignina é submetida a ataque ácido em meio a solventes orgânicos, têm-se como produtos solúveis as ligninas denominadas organossolúveis. Outra classe se refere aos produtos das reações da lignina com reagentes inorgânicos sendo os produtos as tioligninas, ligninas alcalinas e lignossulfatos. Nesse caso, a lignina sofre reações com os reagentes inorgânicos, sulfeto de sódio, hidróxido de sódio e sulfito respectivamente. A aplicação de reagentes inorgânicos tem sido a base para os principais processos industriais de deslignificação níveis (MONTEIRO D. S., 2007).

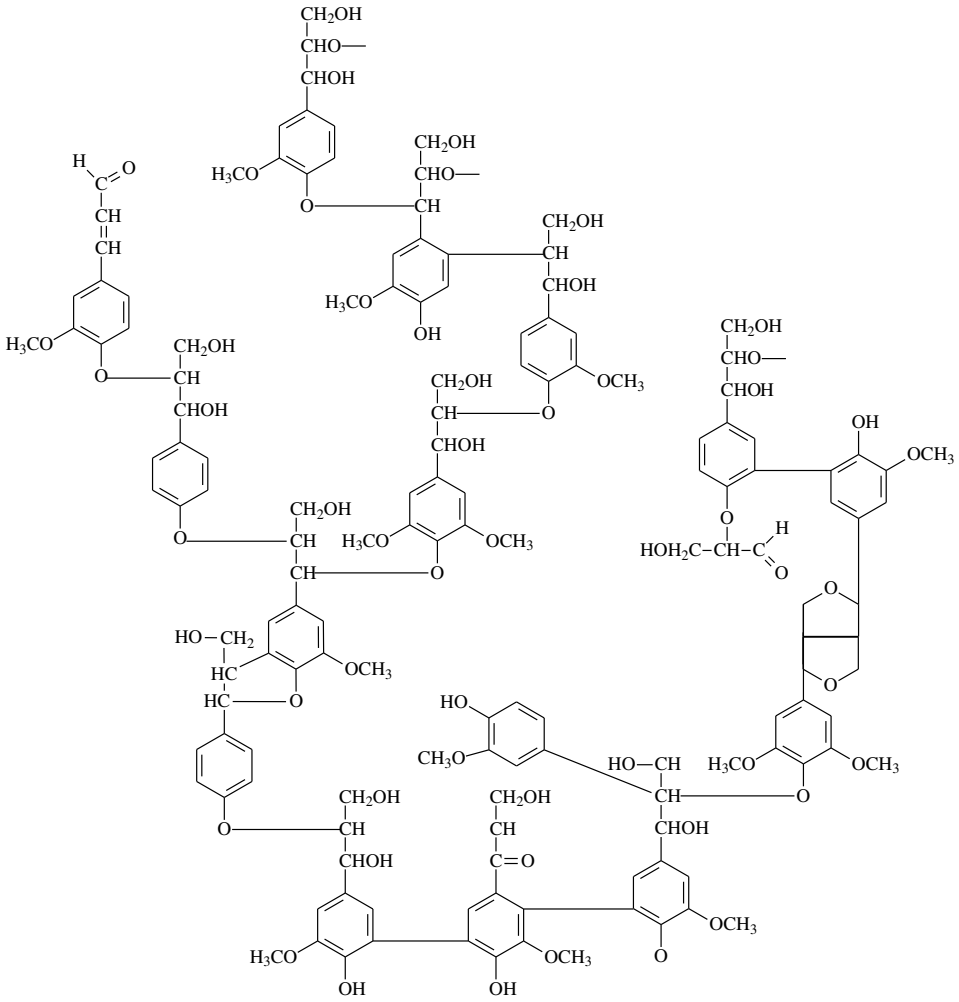


Figura 2. 3 - Esquema ilustrativo da molécula de lignina (FERNANDES, 2005)

2.4 Separação dos componentes de materiais lignocelulósicos

A biomassa lignocelulósica, no geral, é relativamente resistente à bioconversão e o bagaço de cana-de-açúcar não é uma exceção. A relação entre os fatores estruturais e composicionais refletem a complexidade dos materiais lignocelulósicos e a variabilidade nestas características explica a digestibilidade variando entre fontes diferentes de biomassa. Para a utilização dos materiais lignocelulósicos é necessário um pré-tratamento, processo preliminar para a separação dos seus componentes químicos, principalmente a lignina que pode ser considerada a principal barreira física que torna as fibras desses materiais "cimentadas" entre si (GAMBARATO, 2010).

Existem vários tipos de pré-tratamento que podem ser usados para aumentar a susceptibilidade da associação celulose-lignina e estes podem ser agrupados em quatro categorias: físico, químico, biológico ou uma combinação de todos esses, o que dependerá do grau de separação requerido e do fim proposto (AZZAM, 1989; CLARK *et al.,* 1989; CÁPEK MÉNARD *et al*., 1992). Os pré-tratamentos químicos têm recebido uma maior atenção, já que os pré-tratamentos físicos são relativamente ineficientes no aumento da digestibilidade da biomassa e os tratamentos combinados raramente têm digestibilidade melhorada quando comparados aos tratamentos simples (GHARPURAY *et al.,* 1983). O pré-tratamento químico remove a lignina sem degradar a cadeia celulósica que deve apresentar propriedades adequadas à sua posterior utilização. Como a lignina está quimicamente ligada às hemiceluloses, uma degradação parcial das hemiceluloses ocorre no processo de pré-tratamento. Além disso, há uma diminuição do grau de polimerização e cristalinidade da celulose associada com o inchaço da amostra, aumentando assim a porosidade do material.

2.4.1 Polpação

Um dos processos de separação dos materiais lignocelulósicos que tem por objetivo remover a lignina sem degradar a cadeia celulósica é chamado de polpação. De acordo com ARANTES 2009, os processos de polpação são definidos como processos de separação das fibras dos materiais lignocelulósicos mediante a utilização de energia. Existem vários tipos de polpação, sendo que os mais conhecidos e utilizados são: polpação soda, soda/antraquinona, sulfito, Kraft e organossolve. São processos que utilizam água

como solvente e requerem o uso de reagentes inorgânicos em altas concentrações para a quebra das ligações e consequente remoção da lignina. Nos processos de polpação química, a deslignificação ocorre em meio ácido, alcalino ou neutro, onde o material é submetido à altas temperaturas e pressões.

O processo Kraft, conhecido como polpação sulfato, utiliza como licor de cozimento hidróxido de sódio e sulfeto de sódio com elevadas temperaturas (170°C - 190°C). Uma das principais características do processo Kraft é a alta qualidade da celulose obtida. Essa qualidade é avaliada pelo teor de lignina residual, grau de degradação dos carboidratos e propriedades físico-mecânicas. Porém essas características podem sofrer algumas alterações de acordo com algumas variáveis do processo como a carga alcalina, o tempo e a temperatura de deslignificação. O processo Kraft apresenta como desvantagem o inconveniente de emitir poluentes à atmosfera que vão desde gases mal cheirosos devido à presença de enxofre até material particulado (GAMBARATO, 2010).

O processo soda consiste no tratamento da matéria-prima fibrosa com solução aquosa concentrada de hidróxido de sódio, em temperaturas entre 160°C e 190°C. Durante esse processo, a lignina e as polioses (hemicelulose) são degradas em grande extensão. (ARANTES, 2009). O processo soda apresenta a desvantagem de baixos rendimentos e qualidade inferior da polpa celulósica em relação ao processo Kraft. Essas desvantagens podem ser atribuídas ao tempo de deslignificação excessivamente longo, às altas temperaturas e às altas concentrações de soda necessárias para a produção de polpas que possam ser branqueadas. Mesmo assim, esse processo seria uma possível solução para substituição do processo Kraft caso se conseguissem melhoras na taxa de deslignificação e no rendimento e qualidade da polpa. A antraquinona adicionada ao processo soda (processo soda/antraquinona) em condições otimizadas de deslignificação, tem se mostrado como uma realidade para tais finalidades.

Os processos organossolve vem sendo bastante utilizados na indústria de celulose e papel por serem versáteis e pouco poluentes. Estes processos também tem recebido atenção significativa como alternativa aos processos químicos convencionais de obtenção de polpa celulósica. No processo organossolve, se utilizam solventes orgânicos em associação com quantidades variáveis de água (10% - 50%). Dentre os solventes incluem-

se os alcoóis, aldeídos, cetonas, fenóis, éteres, ácidos carboxílicos, tiocompostos e aminas. (ARANTES, 2009)

2.4.2 Antraquinona como aditivo na polpação alcalina

A utilização da antraquinona na indústria iniciou na década de 80 quando começou a ser investigada quanto à sua ação como catalisador na produção de celulose. Entretanto por alguns anos a utilização de antraquinona (AQ) na indústria de celulose destinada a materiais de embalagem para gêneros alimentícios foi proibida pelo governo americano que caracterizava a como um produto químico pouco conhecido e de possíveis efeitos maléficos ao homem, mas em 1980 o emprego da antraquinona com uma pureza mínima de 98% foi liberado para essa finalidade.

A antraquinona ($C_{14}H_8O_2$) caracteriza-se por ser uma substância orgânica de peso molecular 208,23g/mol que apresenta coloração amarela cristalina, temperatura de fusão 286°C e temperatura ebulição de 379,8°C. Sua fórmula estrutural é representada na figura 2.4 (GOMIDE *et al* 1980).

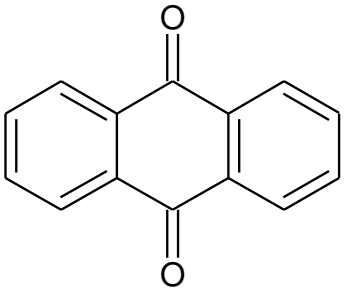


Figura 2. 4 - Formula estrutural da antraquinona (GOMIDE e OLIVEIRA 1979)

Segundo GOMIDE e OLIVEIRA 1979 *apud* GAMBARATO 2010, as reações da antraquinona no processo alcalino consistem basicamente na oxidação dos polissacarídeos presentes no material em estudo e na hidrólise das ligações éteres da lignina. A antraquinona causa a oxidação do grupo redutor dos carboidratos estabilizando-os em relação às reações de despolimerização terminal. A estabilização resulta em proteção contra as reações de degradação e solubilização destes carboidratos, trazendo como resultado um aumento no rendimento. A ação da antraquinona sobre a lignina é explicada pela reação de hidrólise das ligações β-éter ocasionando a formação de fragmentos de lignina de menor

peso molecular e resultando numa intensificação da taxa de deslignificação, conforme demonstrado na figura 2.5.

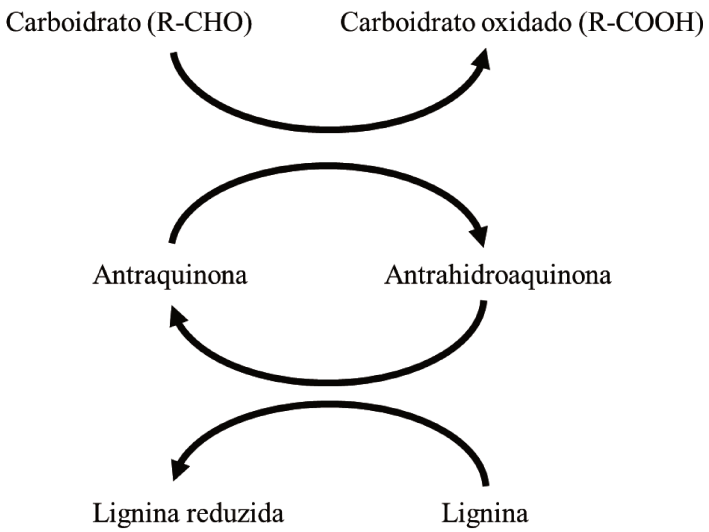


Figura 2. 5 - Mecanismo de ação da Antraquinona (GOMIDE e OLIVEIRA,1979)

De acordo com esse mecanismo, a antraquinona é reduzida primeiramente no licor de cozimento pelos açúcares existentes no mesmo e como consequência há a formação de antrahidroquinona que é facilmente solubilizada em condições alcalinas. A antrahidroquinona juntamente com os agentes inorgânicos do licor de cozimento penetra na estrutura do material lignocelulósico a ser tratado acelerando a quebra das ligações éter, melhorando a solubilidade dos fragmentos formados e impedindo a sua condensação. Assim, a antrahidroquinona é reoxidada a antraquinona que por sua vez oxida os grupos terminais redutores da molécula de celulose estabilizando-os. Dessa forma inicia-se novamente o ciclo de reações de oxi-redução (BUSNARDO *et al.,* 1982).

2.4.3 Lignina residual

A quantidade de lignina que permanece após o processo de deslignificação é denominada lignina residual ou remanescente. Sua estrutura e reatividade estão relacionadas às mudanças ocorridas com a molécula durante os processos de polpação e ainda dificultam os processos de branqueamento. De acordo com ARANTES 2009, o fato da lignina não ser totalmente removida e a dificuldade de se remover essa lignina residual sem degradar os polissacarídeos pode estar ligado a vários fatores, como a extensão das

reações de condensação que formam produtos insolúveis. A lignina residual pode também apresentar elevada massa molar, dificultando sua passagem através do tecido ou ainda tornar-se fortemente adsorvida às fibras.

2.5 Análises térmicas: termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises térmicas são um conjunto de técnicas que permitem avaliar as propriedades de uma substância em função do tempo e da temperatura. SILVA 2008, afirma que as técnicas termoanalíticas são extremamente úteis nos estudos das propriedades térmicas, controle de reações químicas, elucidação da cinética e do mecanismo dos processos de decomposição térmica. As técnicas termoanalíticas mais utilizadas são a Termogravimetria (TG), a Análise Térmica Diferencial (DTG) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

De acordo com SILVA *et al* 2004 apud STOLTZ 2010, a termogravimetria (TG) é um método para determinação da taxa de decomposição de uma substância e é bastante utilizada no estudo da eficácia de aditivos em materiais orgânicos quando se deseja avaliar a sua estabilidade térmica e oxidativa. Esta técnica permite, entre outras coisas, determinar a temperatura de decomposição e ainda fornece dados sobre a estabilidade térmica dos compostos. Muitas são as vantagens da termogravimetria, tais como a necessidade de pequena quantidade de amostra para realização dos ensaios, fácil preparação da amostra e vasta aplicabilidade (indústria alimentícia, cerâmica, construção civil, farmacêutica, inorgânica, orgânica, polímeros, vidros e outros). Além disso, permite a obtenção de informações necessárias para a determinação dos parâmetros cinéticos de uma reação. (ZANATA, 2012; STOLTZ, 2010).

A análise térmica ou termogravimetria derivada (DTG) fornece a derivada da primeira curva termogravimétrica em função do tempo ou da temperatura. Com o objetivo de melhorar a avaliação e visualização das curvas de TG, foram desenvolvidos instrumentos capazes de registrar automaticamente a derivada das curvas termogravimétricas, auxiliando a esclarecer cada passo, uma vez que as mesmas apresentam picos relacionados às etapa de variação de massa para determinadas variações de temperatura. Os picos mostrados nas curvas DTG indicam a temperatura em que a velocidade de decomposição é máxima. É

possível ainda com o auxílio das curvas DTG determinar variações de massa em reações que se sobrepõem, o que seria muito difícil apenas com as curvas TG. (MIRANDA, 2009)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica bastante utilizada na caracterização de polímeros, fármacos, alimentos, compostos orgânicos e inorgânicos e permite uma análise em que sejam identificadas transições endotérmicas e exotérmicas durante a análise. Nesta técnica, mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência inerte, enquanto ambos são submetidos á uma programação controlada de temperatura, de maneira que a amostra e a referência sejam mantidas em condições isotérmicas. A técnica DSC proporciona informações qualitativas e quantitativas sobre a caracterização de polímeros e medidas específicas como a temperatura de transição vítrea (Tg), temperatura de fusão (Tm), calor específico, pureza, estabilidade térmica e oxidação (MIRANDA, 2009).

O equipamento para análise termogravimétrica consiste numa balança de precisão acoplada à um forno que permite programar o aumento de temperatura de forma linear com o tempo. A amostra é colocada numa plataforma junto à balança dentro de um cadinho também chamado de “panelinha” que pode ser de alumina ou platina. Um pequeno forno elétrico envolve a plataforma de maneira que a temperatura pode ser controlada variando a potência do forno. Os dados de massa gerados são captados pela saída serial do microcomputador. Alguns equipamentos medem simultaneamente a variação de massa da amostra através da curva termogravimétrica (TG) e também o fluxo de calor (DSC). Os resultados apresentados na curva termogravimétrica (TG) podem ser expressos em função do tempo (TG isotérmica) ou em função das temperaturas (TG dinâmica) (ZANATA, 2012).

Os resultados obtidos pela termogravimetria podem ser afetados por fatores instrumentais tais como: taxa de aquecimento, atmosfera do forno, geometria do cadinho e também por fatores característicos da amostra (massa, tamanho, modo de preparação). Em geral, para as termobalanças convencionais o valor máximo da taxa de aquecimento é limitado em 100°C/min. Elevadas taxas de aquecimento implica em graves gradientes térmicos fazendo com que as temperaturas do forno e da amostra medidas pelo termopar sofram limitações de transferência de calor. Dessa forma, baixas taxas de aquecimento,

geralmente até 40°C/min são preferidas para a determinação dos parâmetros cinéticos. O vapor dos produtos gerados pela pirólise pode ser removido por gases inertes, daí a importância da atmosfera do forno. Normalmente alimenta-se hélio, argônio ou nitrogênio, sendo o último (N_2) o mais comumente usado como gás de purga nos estudos termogravimétricos (ZANATA, 2012).

2.5.1 Análise térmica dos componentes da biomassa

A quantidade relativa dos componentes da biomassa celulose, hemicelulose e lignina exerce um papel determinante no seu comportamento degradativo. De acordo com ALVES & FIGUEREDO 1988 *apud* ZANATA 2012, a pirólise de materiais lignocelulósicos pode ser interpretada como resultado de uma degradação térmica independente de um pequeno número de frações discretas, cada qual com uma cinética definida. A maior fração obtida é atribuída à decomposição da celulose e as menores frações provavelmente correspondem à degradação da hemicelulose e aos vários estágios de decomposição da lignina. Em estudos realizados para cada componente isoladamente identificou-se a cinética de decomposição da celulose como de primeira ordem, embora não se tenha conseguido ajustar um modelo para descrever com precisão a degradação da hemicelulose e lignina. Sendo assim, concluiu-se que a biomassa se decompõe termicamente por reações independentes dos seus três componentes principais. Os valores das faixas de temperatura de degradação para cada um destes componentes varia um pouco de acordo com autores (ZAMBANIOTOU *et al.,* 2008, ZHANG *et al.,* 2006, GRONLI *et al.,* 2002, SENNECA 2007, MUNIR *et al* 2009., *apud* OUNAS *et al* 2011) que analisaram o processo de pirólise da biomassa. No entanto, apesar das diferenças todos esses estudos concluíram que a celulose e hemicelulose se decompõem em baixas temperaturas enquanto que a lignina sofre degradação em temperaturas mais elevadas. Os desacordos existentes na literatura são em parte reflexo na diferença de constituição da biomassa.

2.5.2 Cinética da decomposição térmica

A determinação de parâmetros cinéticos envolve cálculos geralmente complexos principalmente no que diz respeito à aplicação de modelos matemáticos. Entretanto, com o advento de programas de computador e softwares específicos, tem-se conseguido um estudo mais minucioso dos resultados obtidos nas análises térmicas. Com estes resultados é

possível traçar uma pré-determinação sobre o comportamento dos materiais em condições de temperatura constante (isotérmicas) ou em condições dinâmicas (não isotérmicas). Desta forma são obtidas informações sobre energia de ativação (Ea), fator pré-exponencial (A), estabilidade oxidativa, tempo de vida, além da possibilidade de otimização dos processos utilizados (MIRANDA, 2009). Dentre os parâmetros obtidos num estudo cinético, os mais importantes são a energia de ativação (Ea) e o fator pré-exponencial (A). Segundo MENENDÉZ, TAVANI & NOLASCO 1999 *apud* MIRANDA 2009, a energia de ativação representa a barreira que deve ser transposta para que a reação tenha início e o fator pré-exponencial, em reações homogêneas, está relacionado à frequência de colisões efetivas entre moléculas reativas. O modelo cinético para a reação de decomposição térmica no estado sólido geralmente é determinado analisando-se os dados experimentais e utilizando uma equação que promova o melhor ajuste da curva obtida. Uma vez determinado o modelo cinético, o passo seguinte é a determinação dos parâmetros cinéticos os quais podem ser estipulados através de métodos analíticos. De acordo com GURGEL *et al.,* 2012 e MIRANDA 2009, a análise cinética de decomposição no estado sólido é baseada em uma equação cinética que apresenta uma única etapa, a qual pode ser descrita em função de $k(T)$ e $f(\alpha)$.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \times f(\alpha) \qquad \text{(Eq.2.1)}$$

Onde t é o tempo, T é a temperatura, α é o grau de conversão, $k(T)$ é o coeficiente de velocidade de conversão (depende da temperatura) e $f(\alpha)$ a função que representa o modelo da reação. A dependência do coeficiente de velocidade de conversão com a temperatura pode ser descrita pela Equação de Arrhenius:

$$k(T) = Aexp \times \left(\frac{-Ea}{RT}\right) \qquad \text{(Eq. 2.2)}$$

Combinado as equações 2.1 e 2.2 tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Aexp \times \left(\frac{-Ea}{RT}\right) \times f(\alpha) \qquad \text{(Eq 2.3)}$$

Onde A é o fator pré-exponencial, Ea a energia de ativação e R a constante universal dos gases. A variação do grau de conversão pode ser analisada como uma função

da temperatura. Em condições não-isotérmicas (dinâmica), na qual a amostra é aquecida a uma razão de aquecimento constante $\beta = \frac{dT}{dt}$, então tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT}\frac{dT}{dt} = \beta\frac{d\alpha}{dT} \quad \text{(Eq 2.4)}$$

Combinando as equações 2.3 e 2.4 tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \times exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \times f(\alpha). \quad \text{(Eq 2.5)}$$

Onde β é a taxa de aquecimento.

Algumas aproximações tem sido propostas para resolver a equação 2.5, utilizando para isso diferentes métodos cinéticos. Geralmente esses métodos podem ser divididos em métodos integrais, como os de Ozawa (1965) e Flynn & Wall (1966) e métodos diferenciais, como os de Friedman (1964) e Kissinger (1957). O método de Flynn & Wall (ASTM E1641) foi empregado para calcular os parâmetros cinéticos do presente trabalho.

2.5.3 Método cinético Flynn & Wall (ASTM E 1641)

O método ASTM E 1641 (Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry) foi baseado no método integral proposto por Flynn & Wall (1966). Para a determinação dos parâmetros cinéticos energia de ativação (Ea) e fator pré-exponencial (A), assumiu-se que a decomposição obedece a uma cinética de primeira ordem. A energia de ativação (Ea) pode ser calculada de acordo com a equação 2.6.

$$Ea = -\left(\frac{R}{b}\right) \times \Delta(log\beta)/\Delta\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{(Eq. 2.6)}$$

Onde β (K/min) é a taxa de aquecimento, Ea (J/mol) é a energia de ativação de Arrhenius estimada, b($\frac{1}{K}$) é a variável de interação com a primeira interação fixada a 0,457/K, R a constante ideal dos gases (8,314J/mol.K) e T a temperatura absoluta (K) da conversão α.

O gráfico do $log\beta$ versus $\frac{1}{T}$ para cada nível de conversão α resulta em uma reta. O métodos dos mínimos quadrados foi usado para ajustar cada reta e determinar o coeficiente angular $\Delta(log\beta)/\Delta\left(\frac{1}{T}\right)$. A energia de ativação (Ea) é então calculada pela equação 2.6,

usando o valor 0,457/K para b na primeira interação. O valor de Ea/RTc, é calculado para Tc sendo a temperatura de conversão para a taxa de aquecimento mais próxima do ponto central das taxas de aquecimento analisadas, obtém-se uma nova estimativa do valor de b com auxílio da tabela publicada por Doyle (1961). O procedimento é repetido até que o valor variação da energia de ativação seja menor que 1%. Este valor de energia refinado é reportado como a Energia de Ativação de Arrhenius. O fator pré-exponencial (A) é então calculado pela equação 2.7.

$$A = -\left(\frac{\beta}{E}\right) \times R \times \ln(1-\alpha) \times 10^{a} \qquad \text{(Eq.2.7)}$$

2.6 Análise estatística

A complexidade dos materiais lignocelulósicos é refletida pela relação entre os fatores estruturais e composicionais das diferentes fontes de biomassa. Uma possibilidade de avaliar as propriedades de substâncias que são afetadas por um grande número de fatores como é o caso do bagaço de cana-de-açúcar, é o emprego de técnicas e conhecimentos estatísticos que ajudam na investigação dos efeitos desses fatores nas propriedades analisadas. O uso de planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos pode extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil e com isso melhorar os processos. De acordo com BARROS NETO *et al.,* 2010, a atividade estatística mais importante não é simplesmente a análise dos dados e sim o planejamento dos experimentos em que esses dados foram obtidos.

O emprego do planejamento experimental para avaliar os efeitos e impactos dos fatores nas respostas desejadas pode ser realizado através de várias estratégias. Uma delas é a Análise de Variância (ANOVA), que permite verificar a existência de alguma diferença significativa entre as médias ou ainda verificar se os fatores exercem influência em alguma variável dependente. A principal aplicação da ANOVA é a comparação de médias provenientes de grupos diferentes. Outra possibilidade é a utilização de planejamentos fatoriais de dois níveis, muito úteis em investigações preliminares, que podem ser ampliados para formar um planejamento mais elaborado se quisermos aprofundar o estudo da relação entre as respostas e os fatores mais significativos.

2.6.1 Análise de variância (ANOVA)

A validade do modelo e a significância estatística da curva ajustada podem ser testadas pela Análise de Variância (ANOVA) cujos elementos estão reunidos na tabela 2. As expressões mostradas se aplicam ao ajuste de um modelo geral com "p" parâmetros através do método dos mínimos quadrados. (PIMENTEL, BARROS NETO 1995 *apud* GAMBARATO 2010). Cada resposta individual é identificada com dois índices: "i" que indica o nivela da variável independente e "j" que distingue as repetições feitas em cada nível.

Tabela 2. 1 - Tabela de Análise de Variância para o ajuste de um modelo pelo método dos mínimos quadrados

Fonte	Soma quadrática	Graus de liberade (GL)	Média quadrática
Modelo	$SQ_{reg} = \sum n_i[(y_e)i - y_m]^2$	$p-1$	$MQ_{reg} = SQ_{reg}/p-1$
Residual	$SQr = \sum\sum[y_{ij} - (y_e)i]^2$	$n-p$	$MQ_r = SQ_r/n-p$
Falta de Ajuste	$SQ_{faj} = \sum n_i[(y_e)i - y_{im}]^2$	$m-p$	$MQ_{faj=} SQ_{faj}/m-p$
Erro Puro	$SQep = \sum\sum[y_{ij} - y_{im}]^2$	$n-m$	$MQ_{ep=} SQ_{ep}/n-m$
Total	$SQ_T = \sum\sum[y_{ij} - y_m]^2$	$n-1$	

Onde ni=número de repetições no nível i, m= número de níveis distintos da variável x, n= número total de medidas; p= ero de parâmetros do modelo. O índice i indica o nível da variável x; o índice j refere-se às medidas repetidas da variável y ım dado nível de x. O segundo somatório das expressões SQ_r, SQ_{ep} e SQ_T vai de j=1 até j= n_i. Os outros somatórios vão de até i= m, y_m é a média de todos os valores de y. y_{im} é a média das determinações repetidas no nível i.

A análise de variância (ANOVA) se baseia na decomposição da soma quadrática dos desvios de todas as observações em relação à média SQ_T em dois: SQ_{reg} e SQr.

$$SQ_T = SQ_{reg} + SQr \quad \text{(Eq. 2.8)}$$

Onde SQ_{reg} é calculado a partir dos valores estimados pelo modelo e representa a parcela da variação das observações em torno da média global que o modelo consegue reproduzir e SQr é a soma quadrática dos resíduos deixados pelo modelo.

Para avaliar a qualidade do modelo não basta analisar somente os dois parâmetros SQ_{reg} e SQr. Não de pode esquecer que cada termo acrescentado exclui do modelo um grau de liberdade (GL) este deve sempre ser considerado nos argumentos estatísticos. É preciso avaliar se o grau de liberdade retirado por um termo adicional é compensado pelo aumento na quantidade de variação que passou a ser explicada pelo modelo e isto pode ser feito comparando as médias quadráticas. Essas médias podem ser obtidas dividindo as somas quadráticas (SQ_{reg} e SQr) pelos seus respectivos graus de liberdade. Quanto maior a razão entre as médias quadráticas $\left(\mathrm{MQ}_{reg}/\mathrm{MQ}_{r}\right)$, melhor será o modelo. Essa razão é chamada de fator estatístico F ou teste F (baseado na metodologia estatística desenvolvida nos anos 30 na Estação Experimental de *Rothamstead* por FISHER). Existem valores tabelados para F em diversos intervalos de confiança e graus de liberdade. Se o F calculado for maior que o F tabelado para os mesmos graus de liberdade, a qualidade do ajuste é estatisticamente satisfatória.

O coeficiente de correlação múltipla (R^2) é a razão entre a soma quadrática explicada pelo modelo e a soma quadrática total:

$$R^2 = {SQ_{reg}}\Big/{SQ_T} \qquad \text{(Eq.2.9)}$$

Onde SQ_T representa a variação dos sinais analíticos em torno da sua própria média e SQ_{reg} é a parcela dessa variação que o modelo consegue descrever. A razão R^2 é chamada de variação percentual explicada pelo modelo e varia de 0 a 1.

2.6.2 Planejamento fatorial

Quando se tem poucas informações do sistema ou não se sabe quais são as variáveis que mais influenciam esse sistema em estudo, deve-se realizar uma triagem de variáveis e descartar as não significativas. Para tanto pode ser utilizada a técnica do planejamento fatorial (fatorial completo 2^n ou fracionário 2^{n-x}) (ARANTES 2009). Para executar um planejamento fatorial, começamos especificando os níveis em que cada fator deve ser estudado, os valores de fatores ou classes (nos casos qualitativos) que vamos usar para fazer os experimentos. Para fazer um planejamento fatorial completo, devemos realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. O planejamento

mais simples é aquele em que todos os fatores são estudados em apenas dois níveis. De acordo com BARROS NETO *et al.,* 2010, para k fatores, isto é k variáveis, um planejamento completo de dois níveis exige a realização de 2x2x.....2 = 2^k ensaios diferentes, sendo chamado por isso de planejamento fatorial 2^k. Para realização do planejamento 2^k, devemos realizar ensaios e registrar as respostas observadas em todas as possíveis combinações através da matriz de planejamento normalmente representada na forma de tabela. Os ensaios são geralmente conduzidos em duplicata para garantir a estimativa do erro experimental de cada resposta individual. A extensão desse erro é importante para decidirmos se existem ou não efeitos significativos que possam ser atribuídos à ação dos fatores. Quando o efeito de uma variável depende do nível da outra, dizemos que as duas variáveis interagem, e podemos calcular o valor do efeito de interação entre elas. Nos planejamentos de dois níveis, costuma-se identificar os níveis superior e inferior com os sinais (+) e (-) respectivamente, A atribuição desses sinais também pode ser feita para os níveis de fatores qualitativos. Uma característica importante dos planejamentos fatoriais de dois níveis é que cada efeito é a diferença de duas médias. Metade das observações contribui para uma das médias, e a metade restante aparece na outra média.

Quando trabalhamos com um grande número de fatores, as definições algébricas se tornam mais complexas. Neste caso, desenvolve-se um algoritmo para o cálculo dos efeitos. No algoritmo usado para este cálculo, os verdadeiros valores dos níveis dos fatores são substituídos por +1 ou -1, o que corresponde à uma codificação das variáveis originais. Para transformar os valores originais em valores codificados podemos usar a equação 2.10:

$$X_1 = \frac{Xi - X}{\frac{X_+ + X_-}{2}} \qquad \text{(Eq.2.10)}$$

Onde X_1= variável codificada; X_i= variável real; X = média aritmética dos valores máximos e mínimos estudados; X_-= valor mínimo da variável analisada; X_+= valor máximo da variável analisada;

2.6.3Modelo estatístico

O modelo estatístico usado para descrever as respostas de um planejamento fatorial é formulado em termos das variáveis codificadas (x_1 , x_2 ,....., x_n). A resposta observada no

nível (x_1 , x_2) é considerada uma variável aleatórea y(x_1 , x_2). Essa variável se distribui em torno de uma média populacional η(x_1 , x_2) com uma variância populacional σ^2 (x_1 , x_2). Podemos escrever portanto:

$$y(x_1, x_2) = \eta(x_1, x_2) + \varepsilon(x_1, x_2) \quad \text{(Eq 2.11)}$$

onde $\varepsilon(x_1, x_2)$ representa o erro aleatóreo com que as respostas flutuam em torno da média populacional definida pelos valores x_1 e x_2. O modelo postula ainda que a média populacional $\eta(x_1, x_2)$ é representada adequadamente pela expressão:

$$\beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad \text{(Eq.2.12)}$$

Onde β_0 é a média de todas as respostas do planejamento, β_1 é o efeito principal da variável x_1 , β_2 é o efeito principal da variável x_2 e β_{12} é o efeito da interação das variáveis x_1 e x_2 .

Substituindo a equação 2.12 na equação 2.11, vemos que uma observação individual feita num ensaio pode ser representada por:

$$y(x_1, x_2) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon(x_1, x_2) \quad \text{(Eq 2.13)}$$

onde $\varepsilon(x_1, x_2)$ é o erro aleatóreo associado à resposta $y(x_1, x_2)$. Esta é uma descrição que vale para os vértices do planejamento pois os valores das variáveis codificadas x_1 e x_2 estão restritos, pela definição, a +1 e -1.

2.6.4 Planejamento fatorial 2^3

Um planejamento fatorial 2^3 é aplicado quando se tem dois níveis e três variáveis a se investigar. Desta forma o planejamento fatorial completo passa a ter, portanto 2^3=8 ensaios. Os ensaios estão dispostos na tabela chamada ordem padrão, representada pela tabela 3.

Tabela 2. 2 Ensaios realizados e variáveis codificadas para o planejamento fatorial completo 2^3

Ensaio	Variável 1 (x_1)	Variável 2 (x_2)	Variável 3 (x_3)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Para construção do modelo estatístico as variáveis codificadas agora são $x_1, x_2\ e\ x_3$. Dessa forma, analogamente à equação 13, temos:

$$y(x_1, x_2, x_3) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \cdots + \varepsilon(x_1, x_2) \quad \text{(Eq.2.14)}$$

Onde β_0 é a média de todas as respostas do planejamento, β_1 é o efeito principal da variável x_1, β_2 é o efeito principal da variável x_2, β_3 é o efeito principal da variável x_3, β_{12} é o efeito da interação das variáveis x_1 e x_2, β_{13} é o efeito da interação das variáveis x_1 e x_3, β_{23} é o efeito da interação das variáveis x_2 e x_3 e β_{123} é o efeito da interação das variáveis x_1, x_2 e x_3 (BARROS NETO *et al.,* 2010).

2.6.5 Análise estatística aplicada à polpação do bagaço de cana-de-açúcar

No planejamento de qualquer experimento, a primeira coisa a ser feita é decidir quais são os fatores e as repostas de interesse. Os fatores propostos podem ser de origem qualitativa ou quantitativa, mas a variável dependente necessariamente deverá ser contínua (ERNESTO, 2009). Para avaliar quais fatores influenciam o processo de polpação foi realizada uma análise da literatura a respeito do assunto.

Segundo JERÔNIMO 1997, o tempo de cozimento é uma variável importante num processo de polpação, pois afeta diretamente a taxa de remoção de lignina e a qualidade do produto final. A mesma autora estudou o efeito da adição de antraquinona na polpação alcalina e sua influência no branqueamento da celulose de *Eucalyptus saligna* durante 60 e 90 minutos com temperaturas variando entre 150 e 170°C respectivamente, e ambos apresentaram grande viabilidade como alternativa aos processos convencionais. Ainda

baseado nos seus estudos, a autora constatou que acima de 180°C a celulose torna-se mais suscetível à degradação.

GAMBARATO 2010, realizou polpações soda/antraquinona utilizando solução de NaOH 20,64%, com 0,15% de antraquinona por 2 horas para validar modelos de oxidação de ligninas.

GURGEL 2010, utilizou o processo de polpação alcalina com soda/antraquinona como pré-tratamento do bagaço de cana para realizar a hidrólise ácida do mesmo e a sacarificação da celulose visando a produção de etanol. As condições de polpação foram: álcali ativo (NaOH) 16% em massa, 0,15% de antraquinona durante 1 hora. Esse pré-tratamento mostrou-se bastante eficiente favorecendo a hidrólise ácida com HCl e alcançando um rendimento de 65% na conversão de celulose à glicose. Para FERNANDEZ 2010, numa comparação de diferentes processos de polpação, o tempo total de cozimento é um parâmetro importante principalmente no que diz respeito ao dimensionamento de uma unidade de produção de polpa celulósica e consequentemente no nível de investimento. Suas pesquisas sobre os processos de polpação soda/antraquinona e bissulfito base magnésio com bambu para avaliar qual destes processos seria o mais indicado na obtenção de celulose branqueada, concluíram que a deslignificação é muito mais efetiva e que as polpas celulósicas se mostraram superiores em termos de propriedades mecânicas para o tratamento alcalino nas seguintes condições: concentração de NaOH variando entre 13 e 20%, concentração de antraquinona igual a 0,05%, a 170°C durante 1 hora de cozimento.

CARASCHI *et al.,* 1996 também analisaram a caracterização das polpas de dissolução obtidas a partir do bagaço de cana-de-açúcar através da comparação de dois processos diferentes de polpação: processo soda/antraquinona com 16% de álcali ativo (Na_2O), 0.15% antraquinona; a 160 °C, durante 60 minutos e processo etanol/água (ORGANOSSOLVE) utilizando a relação etanol/água 1:1 (v/v) a 190°C, durante 60 minutos e concluíram que o processo soda/antraquinona é mais eficiente na remoção de lignina e solubiliza menor quantidade de polioses. De acordo com ALMEIDA 2003, que estudou a influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-Solids® para madeiras de eucalipto, o aumento da concentração de álcali ativo proporcionou um aumento no nível de deslignificação, porém não se verificou redução no teor de lignina com concentrações superiores a 21%. Com auxílio da análise de variância (ANOVA), o mesmo autor constatou

que a dosagem de álcali apresenta efeito significativo também no rendimento do processo, ou seja, nota-se uma redução significativa no rendimento à medida que se aumenta a dosagem de álcali ativo.

ARANTES 2009, comparou polpas celulósicas obtidas nos processo de polpação utilizando hidrótropos (benzoato e xilenossulfonato de sódio) com as polpas obtidas nos processos soda/antraquinona (16% NaOH, 0,015% de antraquinona durante 1 hora a 160°C) e organossolve (etanol/água 1:1 (v/v) a 190°C durante 3 horas) e verificou que tempos de reação muito longos levam à uma degradação da matriz celulósica e um aumento nos teores de lignina residual. Percebeu também que temperaturas superiores a 190°C degradam a celulose acarretando uma queda no rendimento em polpa.

Os estudos realizados por CORREIA 2011 com o objetivo de encontrar uma condição ótima para a polpação do bambu, buscando um tempo mínimo de reação com máxima remoção de lignina sem perdas significativas e menor degradação da celulose, mostraram também que tempos de polpação muito elevados proporcionam um baixo rendimento em polpa. Foram analisados os tempos de 1 e 3 horas. Constatou-se que o cozimento de 1 hora não foi suficiente para dissolver a lignina e que o tempo de 3 horas pode ser utilizado desde que a temperatura seja controlada, uma vez que se a mesma ultrapassar 190°C haverá uma degradação significativa da polpa celulósica.

Dessa forma, fica claro que para avaliação de processos de polpação o tempo e o solvente utilizados nos tratamentos são variáveis de extrema importância e, portanto, objetivo de investigação do presente trabalho. Como respostas, a análise da quantidade de celulose obtida juntamente com a análise da lignina residual fornece informações relevantes principalmente no que diz respeito ao método mais adequado de polpação quando o objetivo é a produção de polpas celulósicas que podem ser utilizadas na obtenção de produtos de maior valor agregado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) utilizado, proveniente de diferentes lotes, foi gentilmente cedido pelo Sacolão Saúde, empresa do grupo NK, Nelson Kioshi Nakada Comercial Agrícola Ltda, localizada em São Bernardo do Campo, SP. Em todas as coletas de material, o bagaço foi previamente lavado, acondicionado em recipientes plásticos e mantido sobre refrigeração até o momento da lavagem e secagem no laboratório do Centro de Laboratórios Químicos (CLQ) do Centro Universitário da FEI

3.1Materiais

3.1.1 Reagentes

Constituintes dos licores de cozimento:

- Hidróxido de sódio, fórmula molecular NaOH e massa molar 40 ($g.mol^{-1}$) com 98% de pureza, fornecido pela Aliança Química;
- Álcool Etílico, fórmula molecular C_2H_5OH e massa molar 46 ($g.mol^{-1}$) com 99,5% de pureza, fornecido pela Dinâmica;
- Antraquinona, fórmula molecular $C_{14}H_8O_2$ e massa molar 208,22 ($g.mol^{-1}$) com 100% de pureza, fornecido pela *Science Lab*.

Soluções utilizadas nas determinações das porcentagens de lignina, holocelulose e celulose:

- Ácido sulfúrico, fórmula molecular H_2SO_4 e massa molar 98 ($g.mol^{-1}$) com 98% de pureza, fornecido pela Dinâmica;
- Ácido acético, fórmula molecular H_3CCOOH e massa molar 60,05 ($g.mol^{-1}$) com 99% de pureza, fornecido pela Synth;
- Clorito de sódio, fórmula molecular $NaClO_2$ e massa molar 90,44 ($g.mol^{-1}$) com 31% de pureza, fornecido pela Aliança Química;
- Hidróxido de potássio, formula molecular KOH e massa molar 56,11 ($g.mol^{-1}$) com 85% de pureza, fornecido pela Dinâmica;

3.1.2 Equipamentos

Os equipamentos necessários à realização dos experimentos encontram-se listados a seguir:

- Moinho de facas tipo Willey – BT 602 - Biothec
- Estufa de Secagem – BT 310 - Biothec
- Balança Eletrônica de Precisão de ±0,001g – AL 200C - Marte
- Reator de Bancada - Aço Inox – 5L - Metalquim
- Banho Termostático Digital – TBJ 12/200 - SBS
- Mesa Agitadora Orbital – CT 155 - CIENTEC
- Analisador Térmico TGA/DSC - SDT Q600 – TA Instruments

3.2 Metodologia experimental

3.2.1 Preparação do Bagaço de Cana-de-Açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar foi cortado em pedaços pequenos com auxílio de uma tesoura e lavado com água destilada cinco vezes para remoção do excesso de caldo de cana. Após a lavagem, o bagaço foi distribuído de maneira uniforme, em uma única camada, dentro de assadeiras de alumínio e colocado em estufas aquecidas a 65°C por 24 horas para sua secagem completa. Depois de seco, o bagaço foi transferido para um moinho de facas e triturado até se transformar em um pó fino (peneira 10 mesh). As amostras foram acondicionadas em recipientes plásticos devidamente identificados para posterior utilização.

3.2.2 Processo de Polpação

As polpações foram realizadas em reator de aço inox de capacidade 5L (Figura 3.1). Para cada polpação, utilizou-se 250 g de bagaço de cana preparado conforme descrito no ítem 3.2.1 e 3L de meio de polpação. Os meios de polpação analisados foram: meio alcoólico, mistura de etanol e água nas proporções 50/50 (v/v) e 70/30 (v/v) e meio alcalino, solução de hidróxido de sódio 3% e 9% (em massa) na presença e ausência de antraquinona. Os tempos de polpação variaram de acordo o planejamento experimental proposto conforme descrito no ítem 3.2.3.3. As condições de polpação variaram de acordo com o meio utilizado e estão descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3. 1 Condições de Operação do Reator durante a polpação do bagaço de cana-de-açúcar utilizando três meios diferentes

POLPAÇÃO	CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO REATOR	
Meio Utilizado	**Pressão (atm)**	**Temperatura (°C)**
Etanol/Água	1,5 – 1,7	114 – 116
Soda	1,8 – 2,0	129 – 131
Soda/Antraquinona	1,5 – 1,8	131 – 134

Ao final da reação, o reator foi resfriado e aberto após o sistema atingir a temperatura ambiente. A mistura obtida foi submetida à filtração simples com um filtro de pano confeccionado manualmente e lavada até a neutralidade. A amostra foi então colocada em estufa a 70°C durante 24 horas.

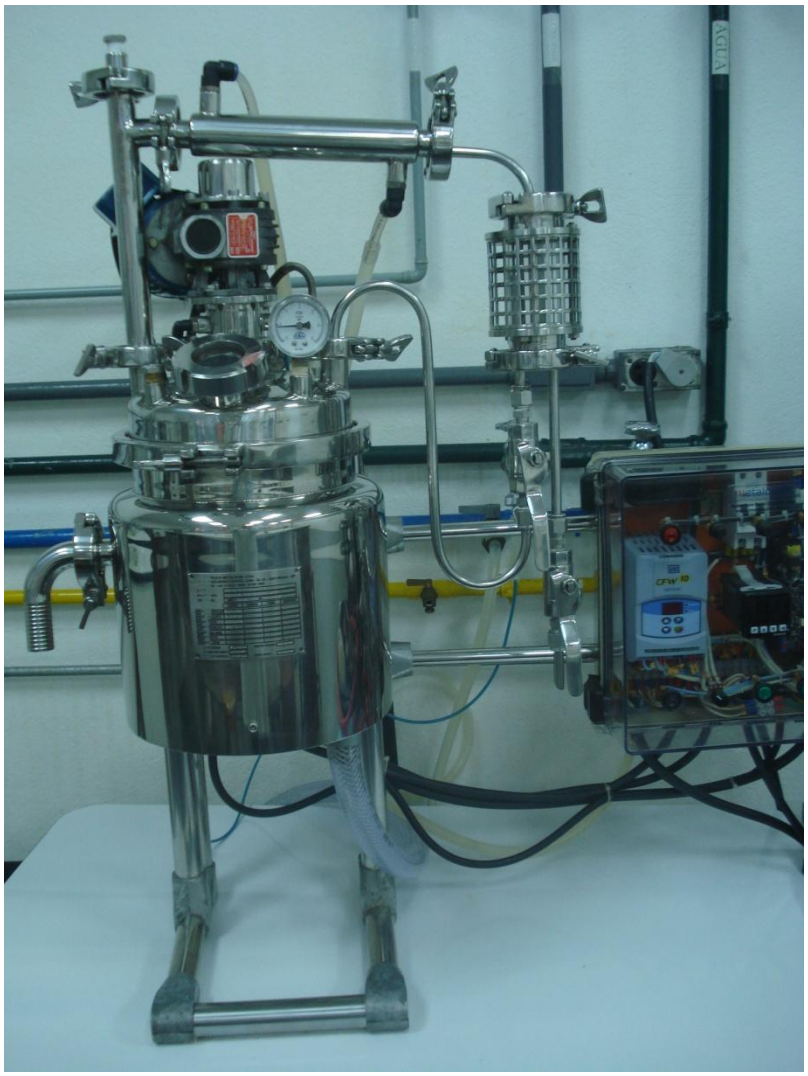


Figura 3.1 Reator de Aço Inox, capacidade 5L onde foram realizadas as polpações.

3.2.3 Planejamento de Experimentos

3.2.3.1 Análise de Variância

A Análise de Variância (ANOVA) foi utilizada para verificar a existência de diferenças estatísticas entre dois tipos de tratamento (alcalino e organossolve) para o bagaço de cana-de-açúcar. O termo "tratamento" se refere ao conjunto de informações correspondentes ao tempo e meio de polpação. Os valores das variáveis independentes tempo e concentração de solvente são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3. 2 Variáveis independentes analisadas nos processos de polpação alcoólico e alcalino do bagaço de cana-de-açúcar.

MEIO	TEMPO DE POLPAÇÃO (h)		ONCENTRAÇÃO DE SOLVENTE (%)	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Etanol/Água	1	3	50/50	70/30
Soda	1	3	3	9
Soda/Antraquinona	1	3	3/0,3	9/0,3

As variáveis dependentes analisadas foram: porcentagem de lignina residual (LIG), porcentagem de celulose disponível (CEL), porcentagem de holocelulose (HOLO), razão entre as quantidades de celulose e lignina (RAZÃO) e relação entre as quantidades de celulose e holocelulose (CEL/HOLO). O objetivo foi verificar as condições de operação capazes de minimizar a quantidade de lignina e maximizar a quantidade de celulose sem a degradação da polpa. Foram realizados 12 experimentos em triplicata totalizando 36 ensaios. Em todos os ensaios variou-se a concentração do solvente e o tempo de polpação. Para cada condição de ensaio, o tratamento foi codificado de acordo com a Tabela 3.3. As siglas OS e AQ correspondem aos termos organossolve e antraquinona, respectivamente. Desta forma, a codificação dos tratamentos pode ser descrita como:

Tratamento A: Bagaço de cana tratado com solução alcoólica composta por 50% de etanol e 50% água destilada durante 1 hora; **Tratamento B**: Bagaço de cana tratado com solução alcoólica composta por 70% de etanol e 30% água destilada durante 1 hora; **Tratamento C**: Bagaço de cana tratado com solução alcoólica composta por 50% de etanol e 50% água destilada durante 3 horas; **Tratamento D:** Bagaço de cana tratado com solução alcoólica composta por 70% de etanol e 30% água destilada durante 3 horas; **Tratamento E**: Bagaço

de cana tratado com solução alcalina 3% de NaOH durante 1 hora; **Tratamento F**: Bagaço de cana tratado com solução alcalina 9% de NaOH durante 1 hora; **Tratamento G**: Bagaço de cana tratado com solução alcalina 3% de NaOH durante 3 horas; **Tratamento H**: Bagaço de cana tratado com solução alcalina 9% de NaOH durante 3 horas; **Tratamento I**: Bagaço de cana tratado com solução alcalina 3% de NaOH com 0,3% de antraquinona durante 1 hora; **Tratamento J:** Bagaço de cana tratado com solução alcalina 9% de NaOH com 0,3% de antraquinona durante 1 hora; **Tratamento K:** Bagaço de cana tratado com solução alcalina 3% de NaOH com 0,3% de antraquinona durante 3 horas; **Tratamento L**: Bagaço de cana tratado com solução alcalina 9% de NaOH com 0,3% de antraquinona durante 3 horas;

Tabela 3. 3 Codificação dos tratamentos realizados para o bagaço de cana-de-açúcar

MEIO POLPAÇÃO	TEMPO DE POLPAÇÃO (h)	Codificação dos Tratamentos
OS 50/50 (v/v)	1	A
OS 70/30 (v/v)	1	B
OS 50/50 (v/v)	3	C
OS 70/30 (v/v)	3	D
SODA 3%	1	E
SODA 9%	1	F
SODA 3%	3	G
SODA 9%	3	H
SODA 3% AQ 0,3%	1	I
SODA 9% AQ 0,3%	1	J
SODA 3% AQ 0,3%	3	K
SODA 9% AQ 0,3%	3	L

3.2.3.2 Tratamento Estatístico dos dados para Análise de Variância

A Análise de Variância (ANOVA) foi realizada num intervalo de confiança de 95%, considerando $p < 0,05$ e uma única variável independente como categórica. A variável categórica utilizada corresponde ao TRATAMENTO, termo já definido anteriormente. Os efeitos estimados entre as variáveis dependentes, porcentagem de celulose disponível (CEL), porcentagem de holocelulose (HOLO), razão entre as quantidades de celulose e lignina (RAZÃO) e relação entre as quantidades de celulose e holocelulose (CEL/HOLO) foram analisados graficamente e tratados com o auxílio do programa comercial STATISTICS 7.1 através da opção *ONE WAY ANOVA*.

3.2.3.3 Planejamento Fatorial

Foi realizado um planejamento fatorial, onde se estudou a influência do tempo de polpação, concentração de hidróxido de sódio e a concentração de antraquinona. O planejamento fatorial resultante pode ser expresso pela notação matemática 2x2x2 ou 2^3. Os ensaios foram realizados em duplicata obtendo-se assim 16 respostas. As variáveis dependentes correspondentes a estas respostas foram: porcentagem de celulose disponível (CEL), porcentagem de lignina residual (LIG), porcentagem de holocelulose (HOLO), a razão entre as quantidades de celulose e lignina (RAZÃO) e relação entre as quantidades de celulose e holocelulose (CEL/HOLO). Os valores reais foram codificados segundo a expressão abaixo:

$$X_1 = \frac{Xi - X}{\frac{X_+ + X_-}{2}} \qquad \text{(Eq.3.1)}$$

Onde: X_1= variável codificada; X_i= variável real, X = média aritmética dos valores máximos e mínimos analisados; X_-= valor mínimo da variável analisada; X_+= valor máximo da variável analisada;

Os valores das variáveis independentes, tempo, concentração de soda e concentração de antraquinona são mostrados na Tabela 3.4.

Tabela 3. 4 Planejamento fatorial 2^3 e análise das variáveis independentes: concentração de soda, concentração de antraquinona e tempo de polpação para o bagaço de cana-de-açúcar.

EXPERIMENTO	VARIÁVEIS REAIS E CODIFICADAS		
	Concentração Antraquinona AQ (%)	Concentração Soda (%)	Tempo de Polpação (h)
1	0 (-1)	3 (-1)	1 (-1)
2	0,3 (+1)	3 (-1)	1 (-1)
3	0 (-1)	9 (+1)	1 (-1)
4	0,3 (+1)	9 (+1)	1 (-1)
5	0 (-1)	3 (-1)	3 (+1)
6	0,3 (+1)	3 (-1)	3 (+1)
7	0 (-1)	9 (+1)	3 (+1)
8	0,3 (+1)	9 (+1)	3 (+1)

3.2.3.4 Tratamento Estatístico dos dados para Planejamento Experimental

Para o planejamento fatorial 2^3, as curvas de superfície de resposta foram obtidas a partir de polinômios ortogonais ajustados em função das variáveis independentes investigadas: tempo de polpação e concentrações de soda e antraquinona e das variáveis dependentes: porcentagem de celulose disponível (CEL), porcentagem de lignina residual (LIG), porcentagem de holocelulose (HOLO), a razão entre as quantidades de celulose e lignina (RAZÃO) e relação entre as quantidades de celulose e holocelulose (CEL/HOLO). Os níveis de significância para cada um dos coeficientes foi determinado através do teste de hipótese t-Student ($p<0,05$) e o modelo polinomial ortogonal foi ajustado de acordo com o teste de Fisher (F). Os dados experimentais foram tratados com o auxílio do programa comercial STATISTICS 7.1 através da opção *Design of Experiments* (DOE) (CALADO *et al.*, 2003).

3.2.4 Análise da Composição do Bagaço de Cana Polpado pelo Método Gravimétrico

3.2.4.1 Determinação do Teor de Lignina Klason

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado segundo a norma TAPPI T222 os-76, 1979. Desta forma, 1g de amostra seca de bagaço integral previamente tratado foi pesado e transferido para um frasco de Erlenmeyer juntamente com 20 mL de H_2SO_4 72% por 2 horas sob agitação magnética à temperatura ambiente. Em seguida a solução foi diluída com 560 mL de água destilada e submetida ao refluxo por 4 horas. O resíduo foi filtrado em funil de vidro, lavado com água quente até pH neutro e seco em estufa a 103ºC até massa constante. A porcentagem de lignina foi calculada de acordo com a Equação 3.2:

$$\%\ Lig = \frac{m_{lig}^{f}}{m_{amostra}^{i}} \times 100\% \qquad \text{(Eq.3.2)}$$

Onde: $m_{lig}^{f} = massa\ de\ lignina\ final$ e $m_{amostra}^{i} = massa\ de\ amostra\ inicial\ (1g)$

3.2.4.2 Determinação do Teor de Holocelulose

A determinação da holocelulose foi realizada de acordo com BIANCHI, 1995. Para isso, foram pesados 5,00 g de bagaço de cana-de-açúcar tratado e adicionou-se 100,00 mL

de água destilada. A mistura foi colocada em banho termostático a 75°C e adicionou-se 0,50 mL de ácido acético e 0,75 g de clorito de sódio deixando reagir por 1h. Repetiu-se o mesmo procedimento de adição de ácido e de clorito mais duas vezes. A mistura foi retirada e então resfriada a 10°C, filtrada a vácuo até pH neutro (o resíduo deve apresentar coloração esbranquiçada). Por fim, secou-se o material em estufa a 106°C durante 6h. Para calcular a porcentagem de holocelulose utilizou-se a Equação 3.3

$$\%\ Holo = \frac{m^f_{holo}}{m^i_{amostra}} \times 100\% \qquad \text{(Eq.3.3)}$$

Onde:

$m^f_{holo} = massa\ de\ holocelulose\ final$ e $m^i_{amostra} = massa\ de\ amostra\ inicial\ (5g)$

3.2.4.3 Determinação do Teor de Celulose

A determinação do teor de celulose baseou-se nos estudos realizados por BIANCHI 1995. Pesou-se cerca de 1,00 g de amostra seca de holocelulose obtida conforme o item 2.3.2 e adicionou-se 15,00 mL de KOH 24%. A mistura foi mantida em agitador rotativo sob agitação de 130 rpm à temperatura ambiente durante 15h e em seguida, filtrada à vácuo. O resíduo sólido (celulose) foi lavado com duas porções de 250 mL de ácido acético 1%, 1L de etanol comercial e água destilada até neutralidade do filtrado. A celulose foi então seca em estufa a 105ºC até massa constante. A porcentagem de celulose foi calculada através da Equação 3.4:

$$\%\ Cel = \frac{m^f_{cel}}{m^i_{holocelulose}} \times 100\% \qquad \text{(Eq.3.4)}$$

Onde: $m^f_{cel} = massa\ de\ celulose\ final$ e $m^i_{cel} = massa\ de\ holocelulose\ inicial\ (1g$

3.2.5 Análises Termogravimétricas

3.2.5.1 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As técnicas de TG/DTG foram realizadas para avaliar a estabilidade e decomposição térmica das amostras de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (sem tratamento) e do bagaço de cana-de-açúcar polpado, conforme descrito no ítem 3.2.1 ,em

função da perda de massa e sendo as mesmas submetidas a variações de temperatura. Para tanto foi utilizado um equipamento DSC/TGA, que realiza as análises TG/DTG/DSC simultaneamente e está localizado no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Universitário da FEI, em São Bernardo do Campo, SP. As amostras foram dispostas em um cadinho de alumina sem tampa de capacidade 90 µL ao lado do cadinho de referência também de alumina. As condições de análise foram:

- Taxas de Aquecimento: 1, 2, 5 e 10°C/min
- Atmosfera Inerte (N_2 – Fluxo: 100 mL/min)
- Variação de Temperatura: 15 - 600°C
- Massas: Bagaço de Cana *in natura* aproximadamente 15 mg e bagaço de cana polpado em torno de 8 mg.

3.2.5.2 Estudo Cinético

A partir dos resultados obtidos nos termogramas não isotérmicos, foram realizados os tratamentos para determinação dos parâmetros cinéticos energia de ativação (Ea) e fator pré-exponencial (A), assumindo que a decomposição obedece a uma cinética de primeira ordem. O tratamento se baseou na norma ASTM E1641 (Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry). Este método consiste no aquecimento das amostras em diferentes taxas de aquecimento variando entre 1 e 10°C/min. As temperaturas de conversão são determinadas a partir da curvas resultantes de perda de massa e a energia de ativação de Arrenhius (Ea) pode ser estimada através do coeficiente angular da reta obtida no gráfico do logarítimo da taxa de aquecimento versus o inverso das temperaturas absolutas conforme descrito pela Equação 3.5:

$$\Delta(log\beta)/\Delta(\frac{1}{T}) \qquad \text{(Eq.3.5)}$$

As definições a seguir se aplicam às expressões utilizadas no cálculo da energia de ativação

E = energia de ativação de Arrhenhius refinada (J/mol)

A = fator pré-exponencial (min^{-1})

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

β = taxa de aquecimento K/min

T = temperatura absoluta (K) para a determinada conversão

b = aproximação derivativa proveniente da Tabela 1 da NORMA E1641-07 (Foi utilizado o valor igual 0,457 na primeira interação conforme recomendação da norma para iniciar a estimativa de E).

a= aproximação integral obtida também da mesma tabela citada acima

α = valor de conversão da decomposição

Podemos então calcular a energia de ativação através da Equação 3.6:

$$E = -\left(\frac{R}{b}\right) \times \Delta(log\beta)/\Delta(\frac{1}{T}) \qquad \text{(Eq.3.6)}$$

Fazendo o cálculo de E/RTc, onde Tc é a temperatura de conversão para a taxa de aquecimento mais próxima do ponto central das taxas de aquecimento analisadas, obtém-se uma nova estimativa do valor de b com auxílio da tabela 1 da NORMA E1641-07. Isto deve ser repetido até que o valor variação da energia de ativação seja menor que 1%. Este valor de energia refinado é reportado como a Energia de Ativação de Arrhenius.

O fator pré-exponencial (A) é estimado pela Equação 3.7:

$$A = -\left(\frac{\beta}{E}\right) \times R \times \ln(1-\alpha) \times 10^{a} \qquad \text{(Eq.3.7)}$$

As porcentagens de perda de massa analisadas variaram entre 25 e 85% e foram calculadas em função das temperaturas de decomposição máxima com uma variação de ± 15°C. Para o cálculo das temperaturas absolutas referentes às conversões foram utilizadas as equações de reta relacionando a temperatura com a perda de massa.

4.RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise de Variância (ANOVA) para avaliação dos meios de polpação em estudo.

Inicialmente serão apresentados os resultados da Análise de Variância (ANOVA) realizados para verificar as diferenças entre os dois tipos de tratamento (polpação organossolve e polpação alcalina) do bagaço de cana-de-açúcar. Conforme a tabela 3.3 apresentada em Metodologia Experimental, os tratamentos foram codificados em letras (A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L) de acordo com as condições de polpação (tempo de cozimento e concentração de solvente nos meios avaliados). As informações correspondentes aos 36 ensaios realizados e os resultados obtidos estão representadas na Tabela A1 do Apêndice A. Foram realizadas Análises de Variância (ANOVA) para as porcentagens de holocelulose (HOLO), celulose (CEL), lignina residual (LIG), razão entre as quantidades de celulose e lignina (CEL/LIG) e razão entre as quantidades de celulose e holocelulose (CEL/HOLO), com o objetivo de verificar as condições de operação capazes de minimizar a quantidade de lignina residual nas amostras e disponibilizar quantidades elevadas de celulose para posterior conversão em outros derivados celulósicos tais como membranas (acetato de celulose), etanol, fibras têxteis e espessantes, como a carboximeticelulose, largamente utilizados na indústria alimentícia. Para o tratamento dos dados experimentais, utilizou-se o programa comercial STATISTICS 7.1.

4.1.1Análise de Variância (ANOVA) para a quantidade de lignina residual

A Figura 4.1 mostra que os tratamentos A,B,C e D, correspondentes às polpações organossolve, apresentaram as maiores porcentagens de lignina residual (22,53%, 18,74%, 21,9% e 22,48% respectivamente), indicando que estes seriam os tratamentos menos eficientes para a deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar. Os tratamentos I (soda 3% e antraquinona 0,3% - 1 hora de polpação) e E (soda 3% - 1 hora de polpação), apresentaram porcentagens de lignina maiores que 5% (6,7% e 7,85%, respectivamente), valores considerados satisfatórios em termos de deslignificação. Os demais tratamentos apresentaram porcentagens de lignina residual excelentes, inferiores a 5% sendo que as menores porcentagens, 1,53% e 1,64%, foram alcançadas nos tratamentos com soda 9% e antraquinona 0,3% e com soda 9% durante 3 horas (tratamentos L e H respectivamente).

As análises foram realizadas num intervalo de confiança de 95% e o nível de significância (p) do modelo ajustado foi avaliado pelo teste de Fisher (F). Todos os coeficientes obtidos para o modelo foram significantes, apresentando valores de p<0,05 (p=0,0000 conforme observado na tabela A3 do Apêndice A). Para o intervalo de confiança citado (95%) podemos afirmar que não existe diferença estatística significativa entre os tratamentos L e H (vide tabela A8 do Apêndice A).

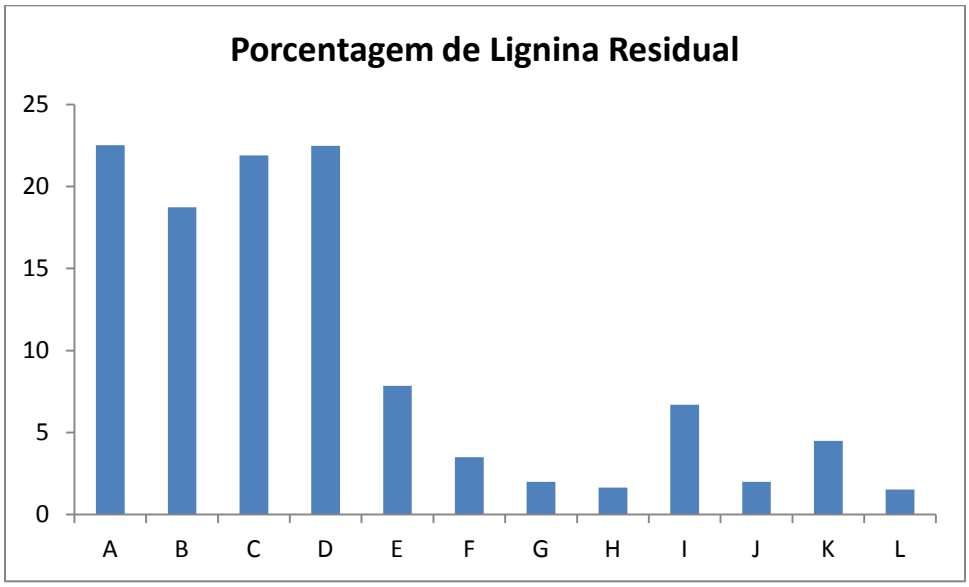


Figura 4. 1 Porcentagem de lignina residual no bagaço de cana-de-açúcar após deslignificação: análise dos tratamentos realizados com etanol/água, soda e soda/antraquinona.

4.1.2 Análise de Variância (ANOVA) para a quantidade de celulose disponível

A Figura 4.2 indica as quantidades de celulose obtidas em cada tratamento avaliado. A análise de variância (ANOVA) foi realizada num intervalo de confiança de 95%, os níveis de significância (p) para o modelo foram ajustados pelo teste de Fisher (F) e todos os coeficientes foram significantes, com p<0,05 (p=0,0000 como pode ser observado na tabela A4 do Apêndice A). De acordo com o gráfico representado pela figura 4.2, as menores porcentagens de celulose foram obtidas nos tratamentos A,B,C e D (49,44%, 52,13%, 48,90 e 53,96% respectivamente). Tais dados reforçam a suspeita de que os tratamentos alcoólicos podem ser considerados menos eficientes quando comparados aos tratamentos alcalinos com e sem antraquinona. Os tratamentos L e J (soda 9% e antraquinona 0,3% - 3

horas e soda 9% e antraquinona 0,3% - 1 hora) apresentaram as maiores porcentagens de celulose (95,01% e 94,4%) indicando que os maiores valores de celulose disponíveis são obtidos na polpação alcalina em presença de antraquinona. Segundo GOMIDE e OLIVEIRA, 1979 *apud* FERNÁNDEZ 2010, a antraquinona participa de um ciclo redox entre carboidratos e lignina, preservando os carboidratos através da oxidação dos seus grupos terminais redutores, restringindo dessa forma as reações de despolimerização terminal (*peeling*) e favorecendo o rendimento do processo. Considerando o Intervalo de Confiança de 95%, podemos afirmar que não há diferença estatística significativa entre os tratamentos L e J, o que pode ser confirmado pelas informações contidas na tabela A9 do Apêndice A. Neste caso, o tempo de cozimento parece não influenciar na obtenção de celulose, o que não condiz com a literatura, uma vez que vários autores (JERONIMO 1997, ARANTES 2009, FERNÁNDEZ 2010, CORREIA 2011) identificaram a importância da variável tempo de cozimento nos processos de polpação, principalmente no que diz respeito à taxa de deslignificação e à qualidade do produto final.

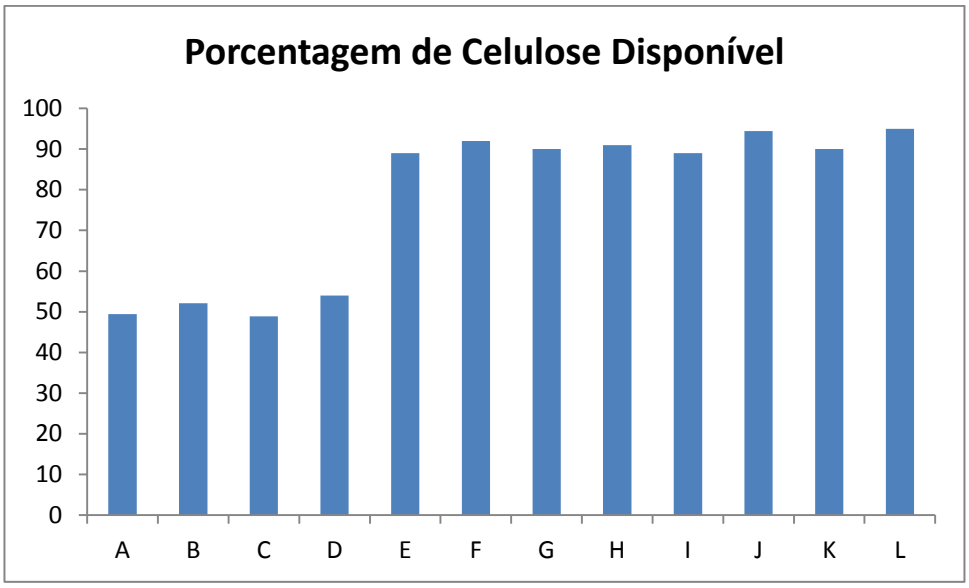


Figura 4. 2 Porcentagem de celulose disponível no bagaço de cana-de-açúcar após deslignificação: análise dos tratamentos realizados com organossolve, soda e soda/antraquinona.

4.1.3 Análise de Variância (ANOVA) para a quantidade de holocelulose

As quantidades de holocelulose (celulose + hemicelulose), obtidas nos tratamentos A,B,C,D,E,F,G,H,I,J,K,L são mostradas na Figura 4.3. De acordo com essa figura, os

tratamentos H, J e L apresentaram os maiores valores de porcentagem de holocelulose (96,35%, 96% e 96,89% respectivamente) e os menores valores de holocelulose foram encontrados nos tratamentos, A,B,C e D (61,25%, 82,44%, 77,06% e 62,07% respectivamente), reforçando ainda mais a hipótese de que os tratamentos organossolve são de fato pouco eficientes na polpação do bagaço de cana-de-açúcar. A análise de variância (ANOVA) foi realizada para um intervalo de confiança de 95% e os níveis de significância (p) para o modelo foram ajustados pelo teste de Fisher (F). Todos os coeficientes encontrados se mostraram significantes, para valores de $p<0,05$ ($p=0,0000$ coforme a tabela A5 do Apêndice a). Para o Intervalo de Confiança de 95% considerado, não existem diferenças significativas em termos de porcentagem de holocelulose para os tratamentos H (soda 9% - 3 horas), J (soda 9% e antraquinona 0,3% - 1 hora) e L (soda 9% e antraquinona 0,3% - 3 horas), fato que pode ser observado na tabela A10 do Apêndice A. Segundo MARABEZI 2009 e SANTOS 2008, a determinação da holocelulose é complementar à determinação da lignina. Quanto menor a quantidade de lignina, maior deve ser a quantidade de holocelulose. Além disso, a extração da holocelulose torna-se necessária uma vez que antecede a etapa de obtenção da celulose, daí a importância desta análise.

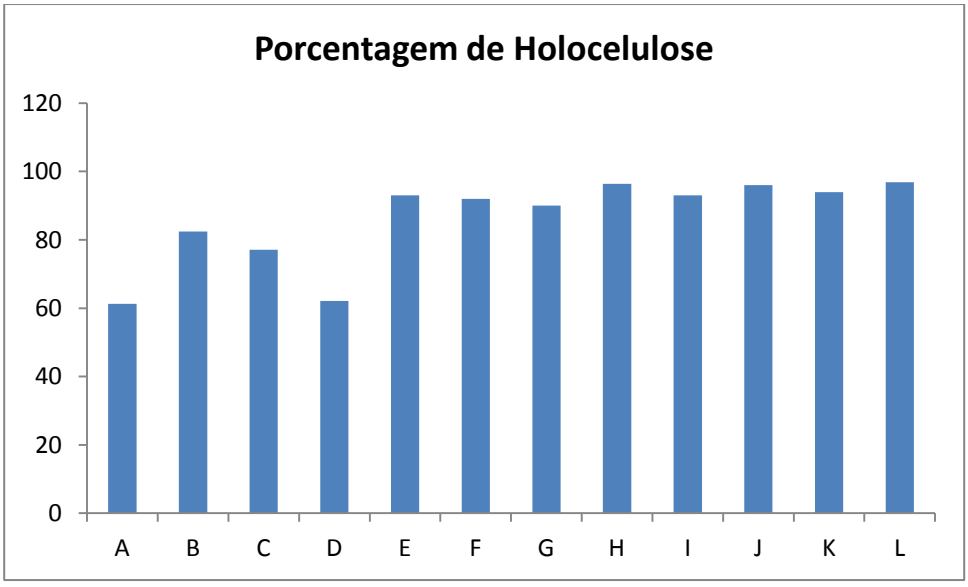


Figura 4. 3 Porcentagem de holocelulose obtida no bagaço de cana-de-açúcar após deslignificação: análise dos tratamentos realizados com organossolve, soda e soda/antraquinona

4.1.4 Análise de Variância (ANOVA) para a razão entre a quantidade de celulose disponível e quantidade de lignina residual

De acordo com a Análise de Variância (ANOVA) realizada num intervalo de confiança de 95%, as informações mostradas na Figura 4.4 mostram que o maior valor para a razão CEL/LIG foi obtido no tratamento L (63,39). Um fato muito interessante que pode ser também observado, é que para os tratamentos realizados em meio alcoólico, todos os valores da razão calculados não apresentaram diferença estatística relevante, ou seja, mesmo variando os parâmetros tempo de cozimento e concentração de solvente presente no meio reacional, não há diferença entre a relação das quantidades de celulose e lignina encontradas. Esta informação pode ser observada na tabela A11 do Apêndice A. Os valores da razão CEL/LIG para os tratamentos A, B, C, e D foram muito baixos (2,19%, 2,78%, 2,23% e 2,40% respectivamente) o que exclui definitivamente o tratamento organossolve da condição de melhor polpação. Vale lembrar que os níveis de significância (p) para o modelo foram ajustados pelo teste de Fisher (F) e todos os coeficientes encontrados se mostraram significantes, obtendo valores de $p<0,05$ ($p=0,00000$ coforme a tabela A6 do Apêndice A).

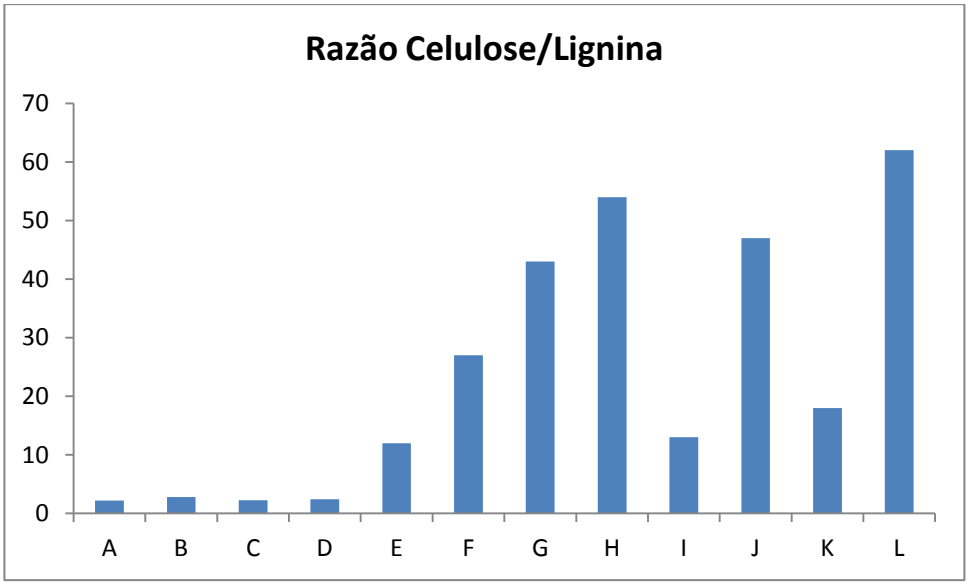


Figura 4. 4 Razão entre a quantidade de celulose disponível e lignina residual obtida para o bagaço de cana-de-açúcar após deslignificação: análise dos tratamentos realizados com etanol/água, soda e soda/antraquinona

4.1.5 Análise de Variância (ANOVA) para a relação entre a quantidade de celulose e quantidade de holocelulose

A Figura 4.5 mostra que os tratamentos L, J, F e G apresentaram os maiores valores para a relação CEL/HOLO. Todos os valores foram iguais à 0,98, como pode ser observado na tabela A12 do Apêndice A. As análises foram realizadas num intervalo de confiança de 95% e os níveis de significância (p) do modelo ajustado foi avaliado pelo teste de Fisher (F). Todos os coeficientes obtidos para o modelo foram significantes, apresentando valores de $p<0,05$ ($p=0,0000$ conforme observado na tabela A7 do Apêndice A). Para o intervalo de confiança citado (95%) podemos afirmar que não existe nenhuma diferença estatística entre os tratamentos supracitados.

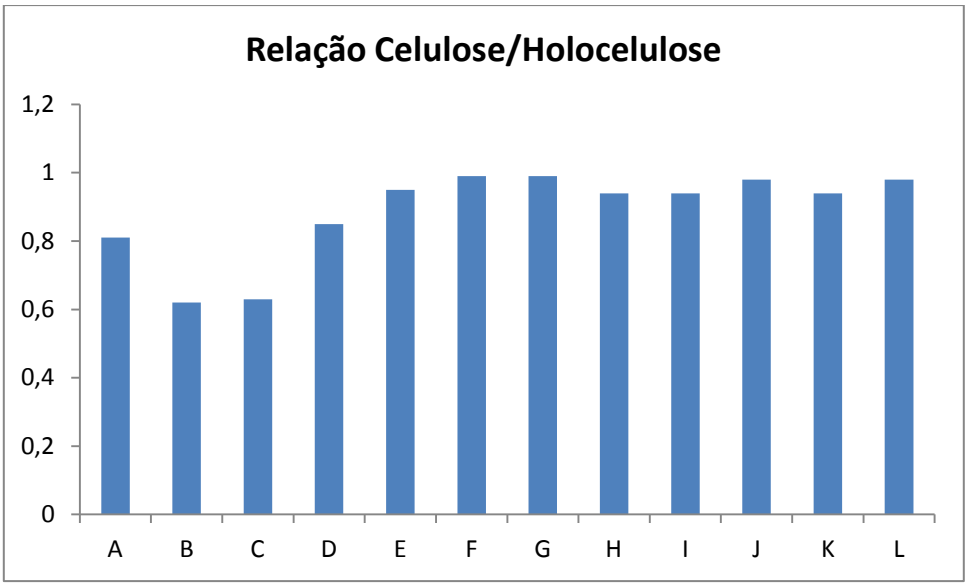


Figura 4. 5 Relação entre as quantidades de celulose e holocelulose obtidas para o bagaço de cana-de-açúcar após deslignificação: análise dos tratamentos realizados com etanol/água, soda e soda/antraquinona

Através das Análises de Variância (ANOVA) realizadas foi possível perceber que os tratamentos realizados em meio alcoólico (etanol/água) se mostraram ineficientes tanto na deslignificação como na obtenção de celulose, sendo assim excluídos da segunda etapa de análises. Para os tratamentos alcalinos, duas condições, soda 9% e antraquinona 0,3% - 3 horas (tratamento L) e soda 9% - 3 horas (tratamento H), se mostraram bastante propícias à maximização de celulose acompanhada de redução significativa de lignina. Para verificar a influência da antraquinona nos processos de polpação alcalina, foi proposto um estudo mais

detalhado desses dois sistemas através de um planejamento fatorial 2^3, que corresponde à segunda etapa deste trabalho.

4.2 Planejamento Fatorial 2³ para análise da influência da antraquinona no processo de polpação alcalina

No planejamento fatorial 2^3 realizado foram estudadas três variáveis do processo: tempo de polpação, concentração de hidróxido de sódio e a concentração de antraquinona. Os valores codificados dos níveis de cada uma das variáveis nos experimentos e as combinações para cada ensaio estão descritos na Tabela 3.4 da seção Metodologia Experimental. As respostas obtidas foram: porcentagem de celulose disponível (CEL), porcentagem de lignina residual (LIG), porcentagem de holocelulose (HOLO), a razão entre as quantidades de celulose e lignina (RAZÃO) e relação entre as quantidades de celulose e holocelulose (CEL/HOLO) e os resultados das análises estão representados na Tabela B1 do Apêndice B. Os ensaios foram realizados aleatoreamente. Todos os dados experimentais foram tratados com o auxílio do programa comercial STATISTICS 7.1 através da opção *Design of Experiments* (DOE).

4.2.1 Tratamento Estatístico para Porcentagem de Lignina Residual (LIG)

A Análise de Variância (ANOVA) mostrou que todas as variáveis e suas interações são significativas na deslignificação conforme pode ser observado na tabela 4.1.

Tabela 4. 1 Análise da variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento fatorial 2^3, Porcentagem de Lignina

Fator	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	p
AQ	0,44356	1	0,443556	14,6743	0,005013
C	6,80166	1	6,801664	225,0223	0,000000
t	1,35024	1	1,350244	44,6707	0,000155
AQ x C	1,23099	1	1,230990	40,7254	0,000213
AQ x t	0,82537	1	0,825372	27,3061	0,000797
C x t	0,39627	1	0,396270	13,1100	0,006775
AQxCxt	0,95648	1	0,956484	31,6438	0,000495
Erro Puro	0,24181	8	0,030227	--	--
Total	12,24639	15	--	--	--

De acordo com a Tabela 4.1, a variável mais importante foi a concentração de soda (C) que apresentou p=0,000000, seguida do tempo de cozimento (t) com p=0,0001555 e das

interações AQxC (concentração de antraquinona e concentração de soda), AQxCxt (concentração de antraquinona, concentração de soda e tempo de polpação) e AQxt (concentração de antraquinona e tempo de polpação) cujos valores de p foram 0,000213, 0,000405 e 0,000797 respectivamente. A variável concentração de antraquinona (AQ) apresentou p= 0,005013 e a interação Cxt (concentração de soda e tempo de polpação) se apresentou como a variável menos significativa com p=0,006775, embora todas sejam consideradas relevantes uma vez apresentaram valores de p<0,05. Este fato pode ser comprovado pela figura 4.6 que mostra o gráfico de Pareto para a análise de significância de cada variável na resposta porcentagem de lignina residual (LIG). Os efeitos são calculados em ordem decrescente de magnitude. O comprimento de cada barra é proporcional ao efeito padronizado. Isto equivale ao cálculo do teste T para cada efeito. A linha vertical é usada para julgar quais efeitos são estatisticamente significativos. Qualquer barra que se estenda além da linha corresponde ao efeito significativo ao nível de confiança de 95%. Como os comprimentos de todas as barras representadas no gráfico ultrapassaram a linha vertical, pode-se afirmar que todas as variáveis apresentaram efeito significativo ao nível de confiança de 95%. Neste caso, não se deve eliminar nenhuma variável do modelo.

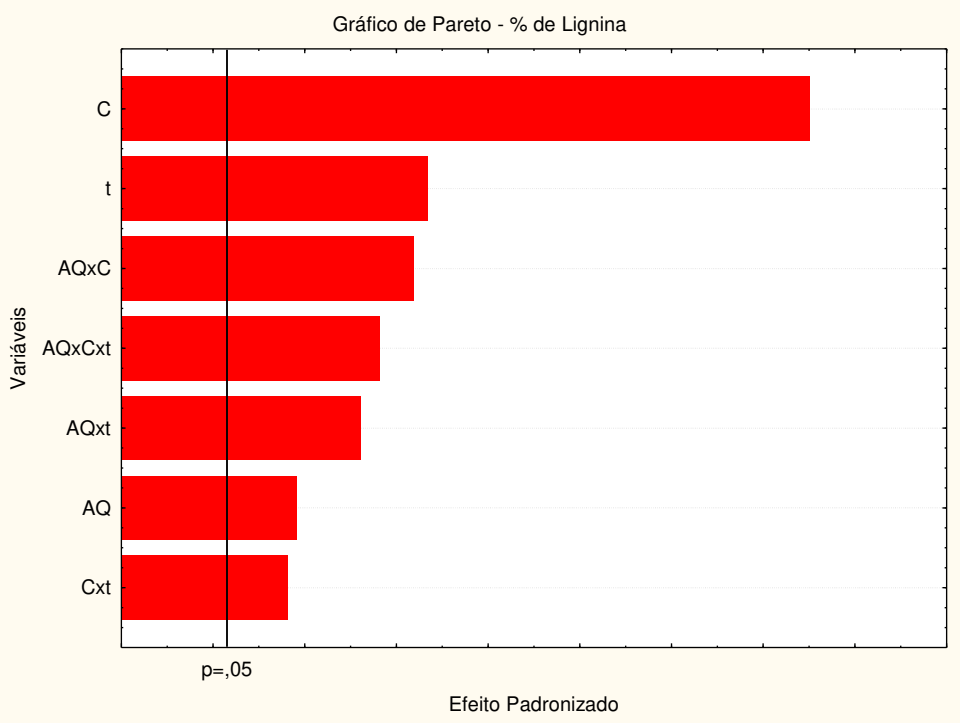


Figura 4. 6 Gráfico de Pareto para a análise da resposta % de lignina (LIG)

O gráfico das médias marginais representado pela Figura 4.7 valida as afirmações anteriores. Neste caso as linhas não são perfeitamente paralelas o que indica a importância das interações. Analisando essa figura, nota-se que a porcentagem de lignina é menor nos limites superiores de concentração de soda e tempo de cozimento diminuindo um pouco mais para no limite superior da concentração de antraquinona. A diferença entre as médias das porcentagens de lignina residual obtidas nos limites superiores na presença e ausência de antraquinona corresponde a aproximadamente 20%, sendo que para 0,3% de antraquinona, 9% de soda e 3 horas de cozimento a média das porcentagens de lignina foi de 1,0975% e para 0% de antraquinona, 9% de soda e 3 horas de cozimento a média das porcentagens de lignina foi de 1,353%.

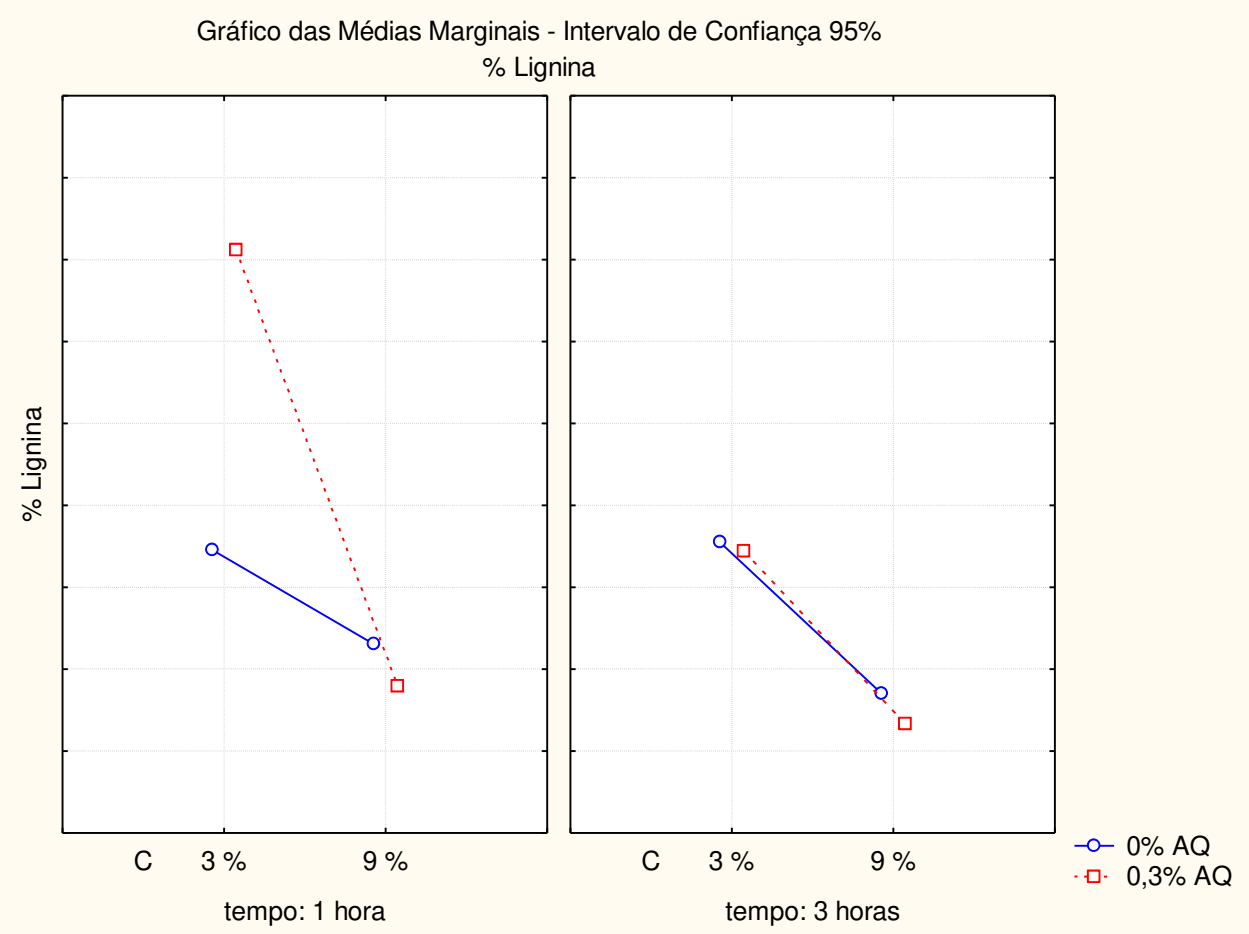


Figura 4. 7 Médias Marginais calculadas para porcentagem de lignina considerando as variáveis tempo , concentração de soda e antraquinona

Os contrastes mais significativos correspondentes ao tempo e concentração de soda, calculados para essa resposta apresentaram sinal negativo (Tabela B3 – Apêndice B), indicando que um aumento no valor do nível da variável provoca uma diminuição na porcentagem de lignina obtida, ou seja, a menor quantidade de lignina é obtida no maior tempo de polpação e maior concentração de soda. Apesar do coeficiente da concentração de antraquinona apresentar sinal positivo, os coeficientes referentes às interações AQxC (concentração de antraquinona e concentração de soda) e AQxt (concentração de antraquinona e tempo de polpação) apresentam sinais negativos, o que faz com que o aumento no valor da variável AQ (concentração de antraquinona) proporcione também uma queda na porcentagem de lignina residual. As Figuras 4.8 e 4.9 representam respectivamente, a superfície de resposta e a curva de contorno, obtidas no tratamento estatístico realizado para a porcentagem de lignina residual e mostram a relação entre o tempo e a concentração de soda, parâmetros que se apresentaram mais significativos.

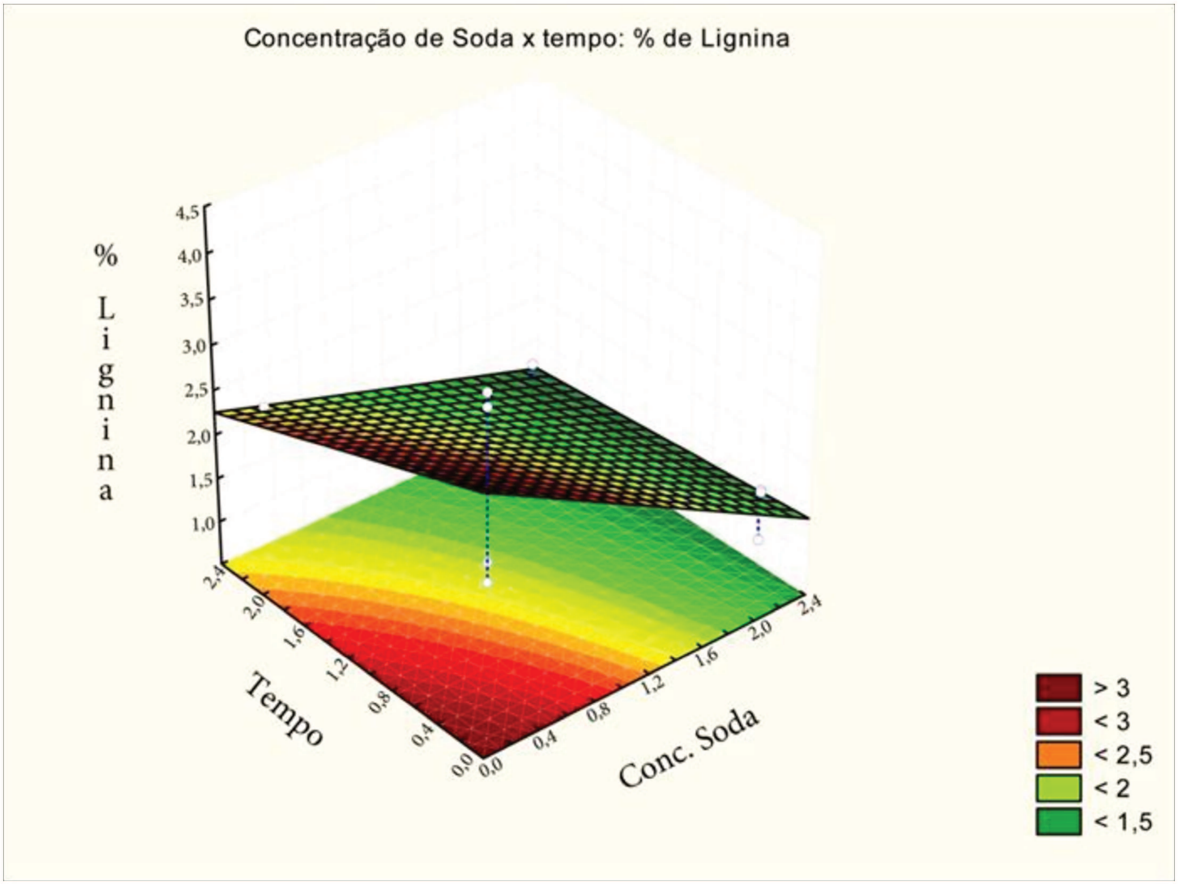


Figura 4. 8 Superfície de resposta obtida para a porcentagem de lignina em função da concentração de soda e tempo de polpação

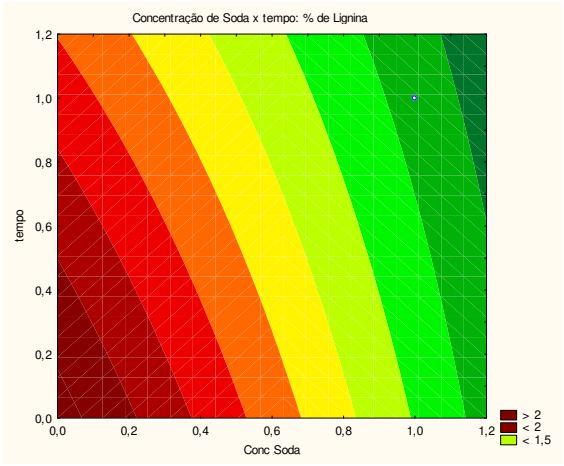


Figura 4. 9 Curva de contorno obtida para a porcentagem de lignina em função da concentração de soda e tempo de polpação.

Os efeitos da concentração de antraquinona podem ser observados nas curvas de contorno da concentração de soda em função da concentração de antraquinona para os dois tempos estudados e estão representados nas Figuras 4.10 e 4.11.

As Figuras 4.10 e 4.11 mostram que para os dois tempos de cozimento avaliados, os menores percentuais de lignina residual são obtidos nos limites superiores de concentração de soda (9%) e concentração de antraquimona (0,3%), confirmando que a presença de antraquinona no tratamento alcalino favorece o processo, uma vez que promove um aumento na eficiência de retirada de lignina, permitindo assim uma melhor deslignificação.

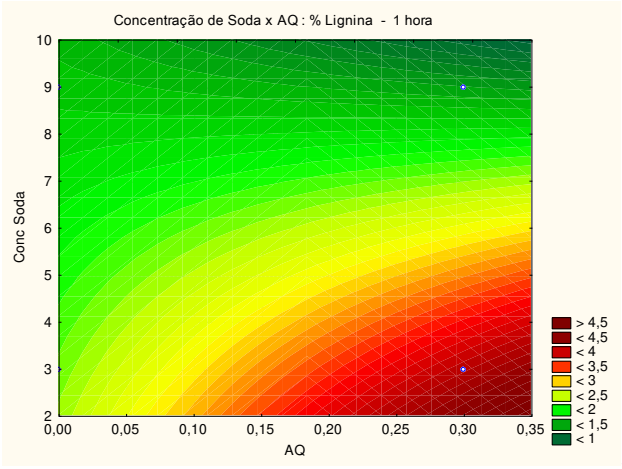


Figura 4. 10 Curva de contorno obtida para a porcentagem de lignina em função da concentração de antraquinona (AQ) e da concentração de soda considerando o tempo de 1 hora de polpação

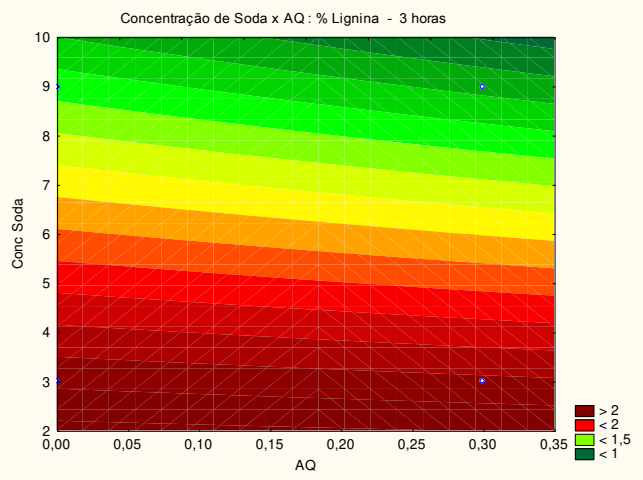


Figura 4. 11 Curva de contorno obtida para a porcentagem de lignina em função da concentração de antraquinona (AQ) e da concentração de soda considerando o tempo de 3 horas de polpação

Através dos coeficientes de regressão estatisticamente significativos p<0,05 mostrados na Tabela B3 do Apêndice B, pode-se estimar a Equação 4.1 que representa o polinômio ajustado. O valor entre parênteses é o erro padrão de cada coeficiente e R^2 é o coeficiente de correlação múltiplo ajustado para os coeficientes significantes. O nível de significância do modelo ajustado, p=0,001776, foi avaliado pelo teste de Fisher (F) conforme indicado na Tabela 4.2.

$$LIG\ (\%) = \ 2{,}044\ (\pm 0{,}04) + 0{,}17AQ(\pm 0{,}04) - 0{,}65C(\pm 0{,}04) - 0{,}29t(\pm 0{,}04) - 0{,}28AQ \times C(\pm 0{,}04) - 0{,}23AQ \times t(\pm 0{,}04) + 0{,}24AQ \times C \times t(\pm 0{,}04) + 0{,}16C \times t. \quad \text{(Eq.4.1)}$$

Onde AQ corresponde à concentração de antraquinona, C corresponde à concentração de soda e t se refere ao tempo de polpação.

Tabela 4. 2 Valores dos coeficientes de correlação múltipla R, R^2 e R^2 ajustado e valores de p (teste T-Student) e de F (teste de Fisher) para a porcentagem de lignina (LIG)

Resumo	Valores
R Múltiplo	0,837781
R^2 Múltiplo	0,701877
R^2 Ajustado	0,627346
F	9,417288
p	0,001776
Erro padrão da estimativa	0,551583

É muito importante salientar que o fato do valor de R^2 múltiplo ser menor que 0,9 não significa que o modelo polinomial ajustado não seja adequado. Isso pode ser explicado pela alta variância entre as repetições que faz com que os coeficientes de correlação múltipla sejam mais baixos. Essa variância está relacionada ao fato de que durante o processo não foi possível utilizar um único lote de bagaço de cana. Como a quantidade de bagaço utilizada neste trabalho foi relativamente grande cada polpação foi realizada com um lote de bagaço diferente, todos fornecidos pela mesma empresa, mas em dias diferentes variando de acordo com o cronograma de realização dos ensaios. A Tabela A8 do Apêndice A mostra uma grande variação entre os valores de desvio padrão obtidos para as repetições de cada tratamento. O menor valor obtido foi de 0,045092 e o maior foi 1,422439. Este resultado evidencia a alta variabilidade das repetições e ao mesmo tempo mostra que apesar do R^2 ser baixo, a significância de todas as variáveis e suas interações foi detectada na análise de variância (ANOVA).

4.2.2 Tratamento Estatístico para Porcentagem de Holocelulose (HOLO)

Os resultados obtidos pelo tratamento estatístico dos dados para a porcentagem de holocelulose (HOLO) são mostrados na Tabela 4.3. A Análise de Variância (ANOVA) mostrou que todas as variáveis e as interações AQxCxt (concentração de antraquinona, concentração de soda e tempo de polpação) e AQxt (concentração de antraquinona e tempo de polpação) são significativas.

Tabela 4. 3 Análise da variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento fatorial 2^3, Porcentagem de Holocelulose

Fator	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	p
AQ	131,4290	1	131,4290	49,98102	0,000105
C	111,3183	1	111,3183	42,33314	0,000187
t	24,8976	1	24,8976	9,46829	0,015184
AQ x C	30,9831	1	30,9831	11,78255	0,008921
AQ x t	5,1042	1	5,1042	1,94108	0,201042
C x t	16,8326	1	16,8326	6,40124	0,035252
AQxCxt	5,5613	1	5,5613	2,11492	0,183950
Erro Puro	21,0366	8	2,6296	--	--
Total	347,1628	15	--	--	--

De acordo com a Tabela 4.3, a variável mais importante foi a concentração de antraquinona (AQ) que apresentou p=0,000105, seguida da concentração de soda (C) com p=0,000187. Os demais valores significativos correspondem à interação AQxC (concentração de antraquinona e concentração de soda), à variável t e à interação Cxt (concentração de soda e tempo de polpação) com valores de p iguais a 0,008921, 0,015184 e 0,035252, respectivamente. O diagrama de Pareto, representado pela figura 4.12, mostra claramente que as interações entre as três variáveis concentração de antraquinona, concentração de soda e tempo de polpação (AQxCxt) e entre a concentração de antraquinona e o tempo de cozimento (AQxt) não são significativas. Sendo assim, essas variáveis podem ser eliminadas do modelo e consideradas erros aleatórios experimentais.

A importância das interações mostradas na figura 4.12 através do diagrama de Pareto também pode ser verificada através da figura 4.13 que representa o gráfico das médias marginais. Como as linhas não são perfeitamente paralelas pode-se afirmar que as interações apresentam relevância significativa. Essa mesma figura mostra ainda que a maior porcentagem de holocelulose é alcançada na polpação alcalina com 3% durante uma hora na ausência de antraquinona e que o menor valor de holocelulose foi obtido no tratamento realizado com 9% de soda , 0,3% de antraquinona durante três horas.

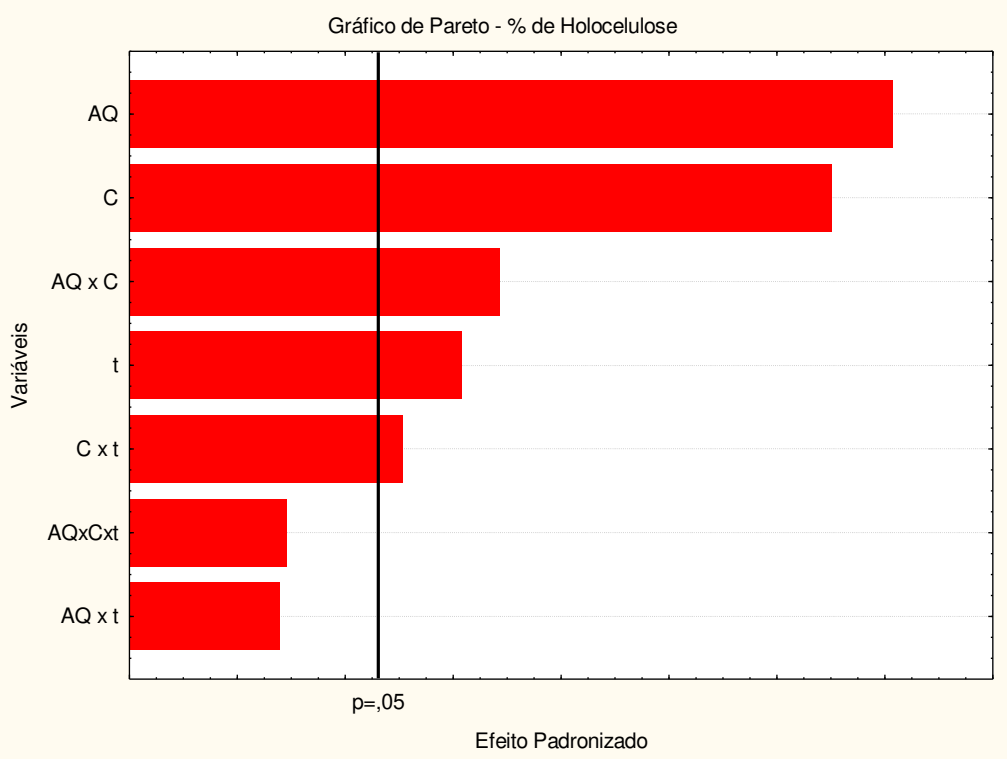


Figura 4. 12 Gráfico de Pareto para a análise da resposta % de holocelulose (HOLO)

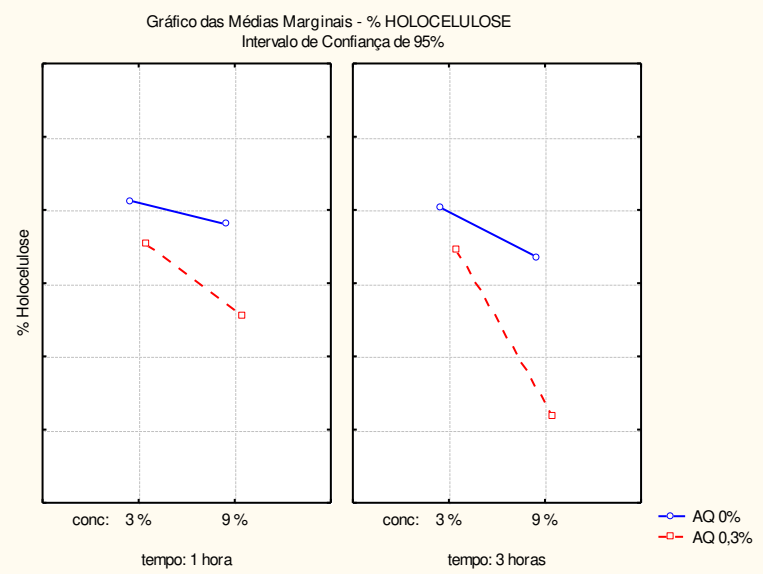


Figura 4. 13 Médias Marginais calculadas para porcentagem de holocelulose considerando as variáveis tempo,concentração de soda e antraquinona

Todos os contrastes calculados para essa resposta apresentaram sinal negativo como pode ser observado na Tabela B4 do Apêndice B, indicando que um aumento no valor dos níveis das variáveis provoca uma diminuição na porcentagem de holocelulose obtida, ou seja, a maior quantidade de lignina é obtida no menor tempo de polpação e menores concentrações de soda e de antraquinona. As Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 representam respectivamente, a superfície de resposta e as curvas de contorno mostram a relação entre a concentração de soda e a concentração de antraquinona, parâmetros que se apresentaram mais significativos.

As Figuras 4.15 e 4.16 mostram que para os dois tempos de cozimento os maiores percentuais de holocelulose são obtidos nos limites inferiores de concentração de soda (3%) na ausência de antraquimona, sendo que para 1 hora de polpação, a região que compreende os valores mais elevados de holocelulose é maior do que para o tempo de 3 horas de polpação.

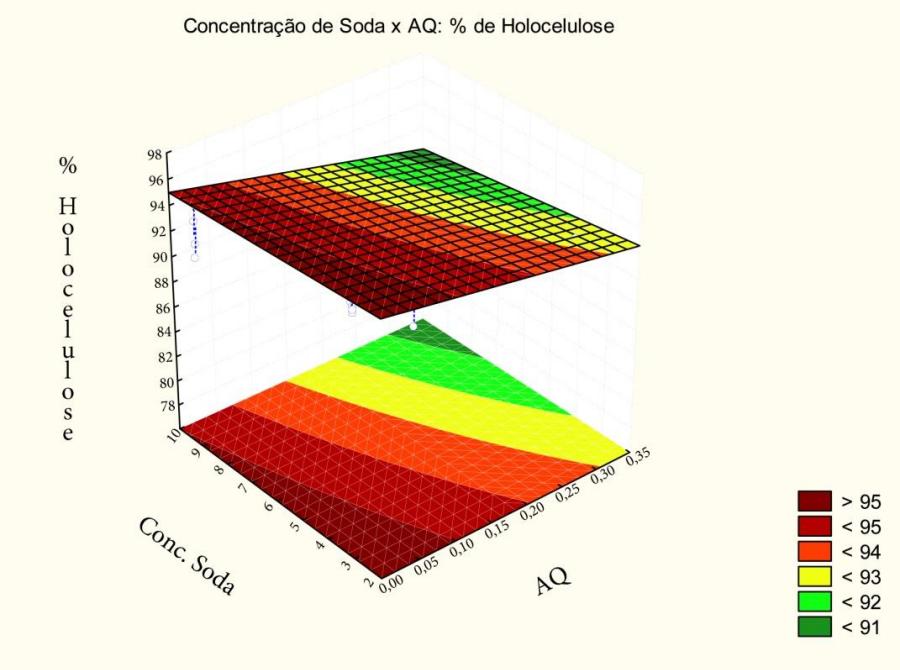


Figura 4. 14: Superfície de resposta obtida para a porcentagem de holocelulose em função da concentração de soda e concentração de antraquinona

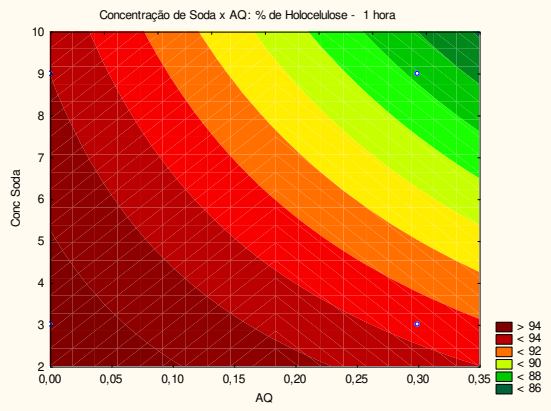


Figura 4. 15 Curva de contorno obtida para a porcentagem de holocelulose em função da concentração de antraquinona (AQ) e da concentração de soda considerando o tempo de 1 hora de polpação

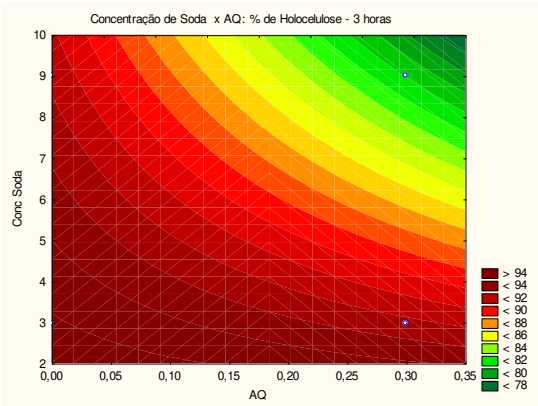


Figura 4. 16 Curva de contorno obtida para a porcentagem de holocelulose em função da concentração de antraquinona (AQ) e da concentração de soda considerando o tempo de 3 horas de polpação

Com os valores dos coeficientes de regressão estatisticamente significativos p<0,05 (Tabela B4 – Apêndice B) pode-se estimar a Equação 4.2 que representa o polinômio ajustado. O valor entre parênteses é o erro padrão de cada coeficiente e R^2 é o coeficiente de correlação múltiplo ajustado para os coeficientes significantes. O nível de significância do modelo ajustado, p=0,00038, foi avaliado pelo teste de Fisher (F) conforme indicado na Tabela 4.4.

$$HOLO\ (\%) = 91{,}26\ (\pm 0{,}41) - 2{,}87AQ(\pm 0{,}41) - 2{,}46C(\pm 0{,}41) - 1{,}25t(\pm 0{,}41) - 1{,}39AQ.C(\pm 0{,}41) - 1{,}03C.t(\pm 0{,}41) \quad \text{(Eq 4.2)}$$

Onde AQ corresponde à concentração de antraquinona, C corresponde à concentração de soda e t ao tempo de polpação.

Tabela 4. 4 Valores dos coeficientes de correlação múltipla R, R^2 e R^2 ajustado e valores de p (teste T-Student) e de F (teste de Fisher) para a porcentagem de holocelulose (HOLO)

Resumo	Valores
R Múltiplo	0,87804
R^2 Múltiplo	0,77095
R^2 Ajustado	0,71369
F	13,46338
p	0,00038
Erro padrão da estimativa	2,57420

Na análise estatística realizada para a holocelulose, o valor de R^2 múltiplo obtido foi menor que 0,9,o que não significa que o modelo polinomial ajustado não seja adequado. Neste caso, houve também uma alta variância entre as repetições devido à diferença entre os lotes de bagaço de cana analisados que pode ser observada na tabela A10 do Apêndice A. O menor valor obtido para o desvio padrão foi de 0,23302 enquanto que o maior valor foi 1,49278. Diante dessa alta variabilidade também não foi possível ajustar um modelo quadrático para o sistema.

4.2.3 Tratamento Estatístico para Porcentagem de Celulose (CEL)

Os resultados obtidos pelo tratamento estatístico dos dados para a porcentagem de celulose são mostrados na Tabela 4.5. A Análise de Variância (ANOVA) mostrou apenas o tempo de cozimento como variável significativa (p=0,000105). Os níveis de significância para cada um dos coeficientes foi determinado através do teste de hipótese t-Student (p<0,05) e o modelo polinomial ortogonal foi ajustado de acordo com o teste de Fisher (F).

Tabela 4. 5 Análise da variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento fatorial 2^3, Porcentagem de Celulose.

Fator	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	p
AQ	106,208	1	106,208	1,61273	0,239799
C	165,167	1	165,167	2,50799	0,151929
t	3293,928	1	3293,928	50,01680	0,000105
AQ x C	97,294	1	97,294	1,47736	0,258837
AQ x t	94,231	1	94,231	1,43085	0,265872
C x t	117,305	1	117,305	1,78123	0,218734
AQxCxt	100,245	1	100,245	1,52218	0,252305
Erro Puro	526,851	8	65,856	--	--
Total	4501,230	15	--	--	--

Pode-se observar através do gráfico de Pareto representado pela figura 4.17 que o contraste calculado para a variável tempo foi o único que apresentou influência significativa sobre a resposta % de celulose (CEL). As outras variáveis, concentração de soda (C), concentração de antraquinona (AQ) e as interações entre elas não apresentaram influência significativa. Logo, estas variáveis e interações foram eliminadas do modelo e consideradas erros aleatórios experimentais.

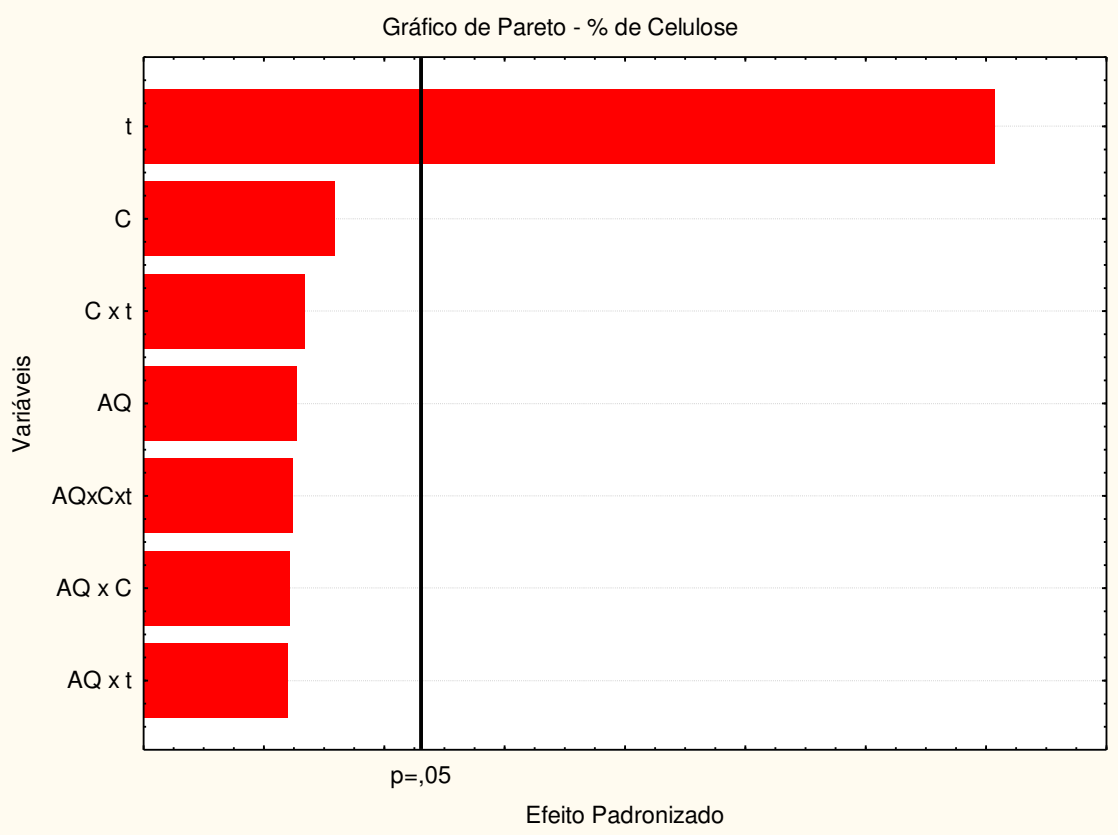


Figura 4. 17 Gráfico de Pareto para a análise da resposta % de Celulose (CEL)

O gráfico das médias marginais representado pela Figura 4.18 mostra linhas perfeitamente paralelas para o tempo de cozimento de três horas validando a informação de que o efeito das interações realmente não é importante. No entanto, para o tempo de 1 hora essa afirmação não se aplica o que indica que as interações possivelmente apresentam alguma relação não linear não detectada por causa da alta variabilidade das repetições. A mesma figura mostra ainda que as porcentagens de celulose mais elevadas foram obtidas para as polpações realizadas com a maior concentração de soda (9%) durante o maior

tempo de cozimento. Observa-se também que a antraquinona praticamente não influencia na quantidade de celulose embora as análises anteriores tenham mostrado a significância deste aditivo no sistema em estudo. Esse fato também é explicado pela alta variabilidade existente entre as repetições decorrentes da diferença entre os lotes de bagaço de cana analisados.

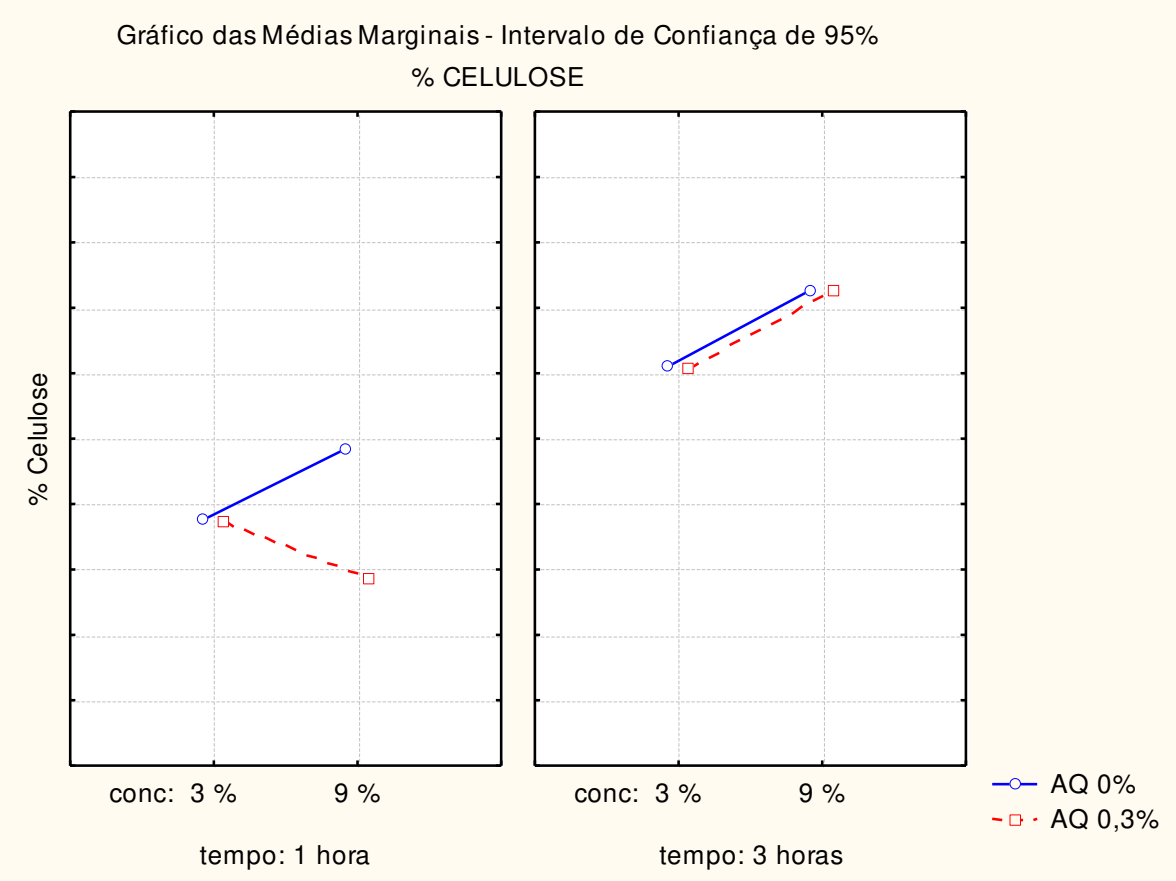


Figura 4. 18 Médias Marginais calculadas para porcentagem de celulose considerando as variáveis tempo, concentração de soda e antraquinona .

O contraste significativo correspondente ao tempo calculado para essa resposta apresentou sinal positivo (Tabela B2 – Apêndice B), indicando que um aumento no valor do nível da variável provoca um aumento na porcentagem de celulose obtida, ou seja, a maior quantidade de celulose é obtida no maior tempo de polpação. Isso pode ser verificado através das Figuras 4.19 e 4.20 que representam, respectivamente, a superfície de resposta e a curva de contorno obtida e mostram a relação entre o tempo e a concentração de soda, parâmetros que se apresentaram mais significativos. Apesar da concentração de soda não

ter apresentado valor de $p < 0,05$ ($p=0,1519$), essa foi a variável que depois do tempo de cozimento apresentou maior representatividade.

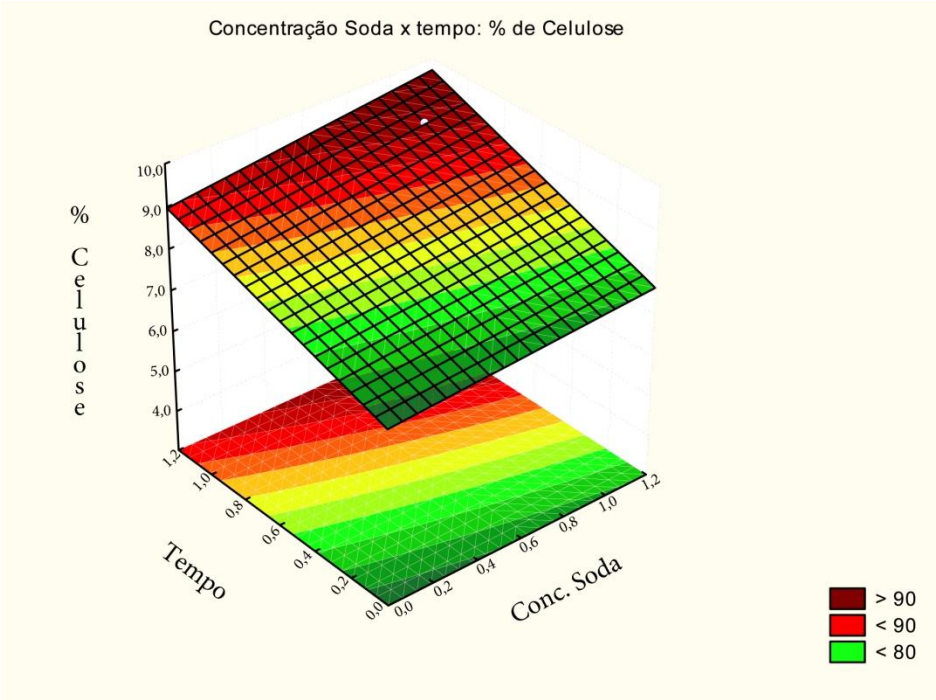


Figura 4.19 Superfície de resposta obtida para a porcentagem de celulose em função da concentração de soda e tempo de polpação

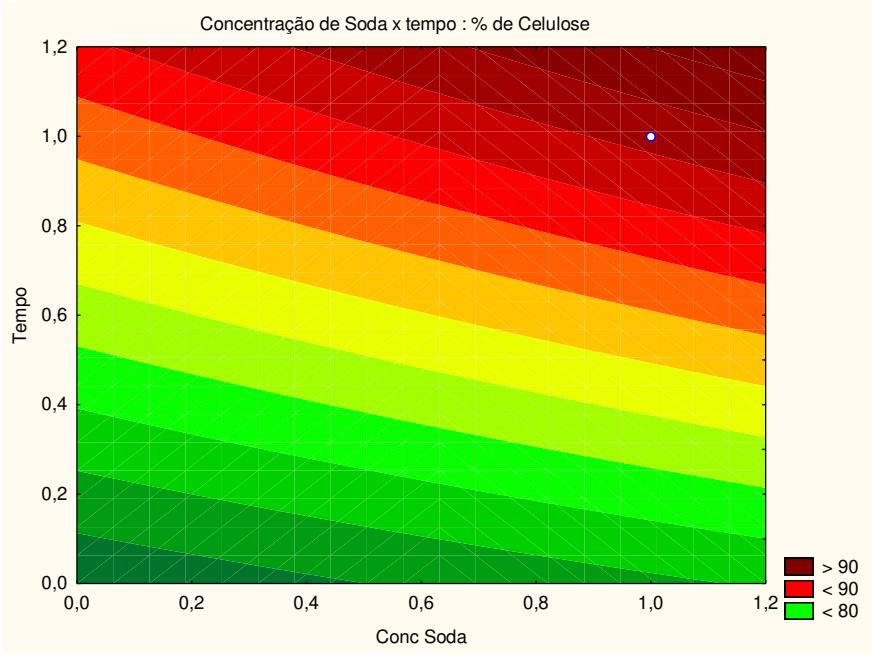


Figura 4.20 Curva de contorno obtida para a porcentagem de celulose em função da concentração de soda e tempo de polpação

Como o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da antraquinona na polpação alcalina, foram analisadas as curvas de contorno da concentração de soda em função da concentração de antraquinona para os dois tempos estudados. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.21 e 4.22.

De acordo com a Figura 4.21, para o tempo de cozimento de uma hora, as maiores porcentagens de celulose (>70%) estão numa faixa delimitada pela área correspondente aos maiores valores de concentração de soda na ausência de antraquinona. Aumentando o tempo de cozimento, que foi considerado o parâmetro mais importante para esta resposta, a superfície adquire um perfil bem diferente. O que se observa é que a polpação realizada em três horas apresenta quantidades de celulose superiores a 90%, um aumento de aproximadamente 30% em relação ao tempo de uma hora, e que estas porcentagens podem ser obtidas para valores de concentração de soda mais elevados tanto na presença (0,3%) como na ausência de antraquinona

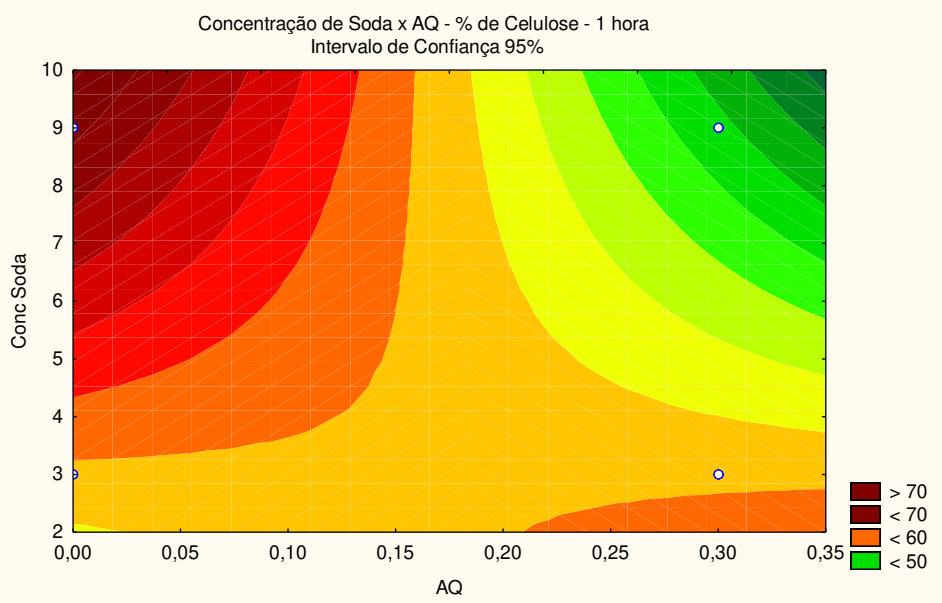


Figura 4.21 Curva de contorno obtida para a porcentagem de celulose em função da concentração de antraquinona (AQ) e da concentração de soda considerando o tempo de 1 hora de polpação.

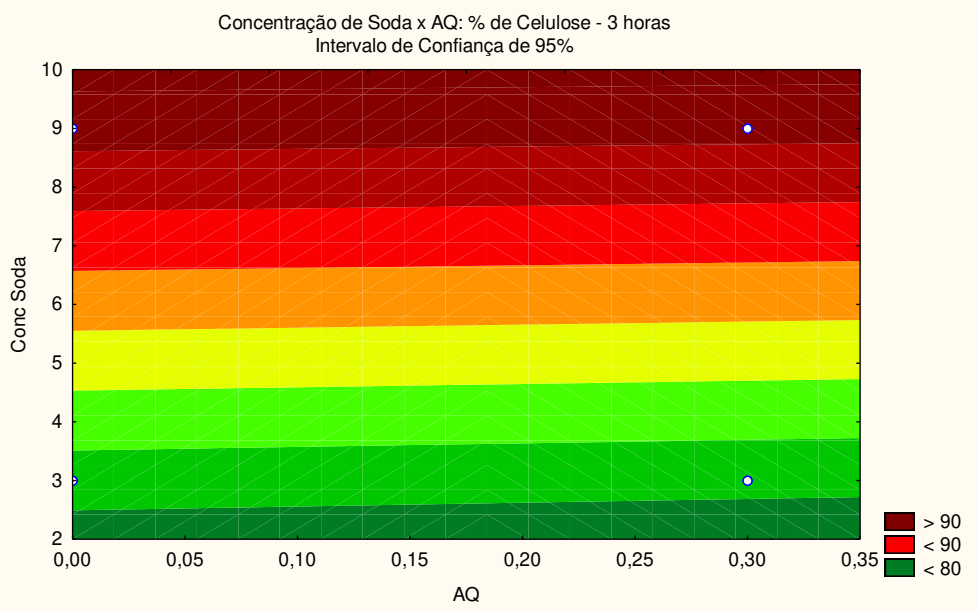


Figura 4.22 Curva de contorno obtida para a porcentagem de celulose em função da concentração de antraquinona (AQ) e da concentração de soda considerando o tempo de 3 horas de polpação**.**

Com os valores dos coeficientes de regressão estatisticamente significativos p<0,05 (Tabela B2 – Apêndice 2) pode-se estimar a Equação 4.3 que representa o polinômio ajustado. Note que o valor entre parênteses é o erro padrão de cada coeficiente e R^2 é o coeficiente de correlação múltiplo ajustado para os coeficientes significantes. O nível de significância do modelo ajustado, p=0,00021, foi avaliado pelo teste de Fisher (F) conforme indicado na Tabela 4.6.

$$CEL\ (\%) = 72{,}38(\pm 2{,}03) + 14{,}35t(\pm 2{,}03) \qquad \text{(Eq 4.3)}$$

Tabela 4. 6 Valores dos coeficientes de correlação múltipla R, R^2 e R^2 ajustado e valores de p (teste T-Student) e de F (teste de Fisher) para a porcentagem de celulose (CEL)

Resumo	Valores
R Múltiplo	0,88998
R^2 Múltiplo	0,79207
R^2 Ajustado	0,74009
F	15,23755
p	0,00021
Erro padrão da estimativa	8,83141

O valor de R^2 múltiplo encontrado para a porcentagem de celulose disponível a partir do bagaço de cana também foi menor que 0,9 devido a alta variabilidade das repetições decorrente da diferença de lotes do bagaço de cana analisado que faz com que os coeficientes de correlação múltipla sejam mais baixos. A Tabela B2 do Apêndice B mostra uma variação considerável entre os valores de desvio padrão obtidos para as repetições de cada tratamento. O menor valor encontrado foi de 0,04041 e o maior valor foi 1,60126, ou seja, praticamente quarenta vezes maior. Este resultado evidencia a alta variação entre as repetições impedindo o ajuste quadrático para o polinômio em questão. Essa variação provavelmente mascarou o efeito das variáveis e suas possíveis interações no sistema indicando apenas o efeito significativo da variável tempo na obtenção da celulose a partir do bagaço de cana de açúcar tratado.

4.2.4 Tratamento Estatístico para a Razão entre as quantidades de celulose e lignina residual (RAZÃO)

A análise das quantidades de celulose e lignina mostraram resultados muito semelhantes para mesmas condições em presença e ausência de antraquinona por isso resolveu-se também analisar a razão entre essas quantidades. Quando se analisa a razão CEL/LIG é possível verificar se alguma variável tem dependência não linear com as variáveis independentes analisadas. Os resultados obtidos pelo tratamento estatístico dos dados para a razão CEL/LIG (RAZÃO) são mostrados na Tabela 4.7. A Análise de Variância (ANOVA) mostrou apenas duas variáveis significativas.

Tabela 4. 7 Análise da variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento fatorial 2^3, Razão Celulose/Lignina (RAZÃO)

Fator	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	p
AQ	4,121	1	4,121	0,04622	0,835163
C	3372,706	1	3372,706	37,82482	0,000274
t	2568,969	1	2568,969	28,81093	0,000672
AQ x C	83,723	1	83,723	0,93895	0,360928
AQ x t	175,033	1	175,033	1,96299	0,198772
C x t	354,004	1	354,004	3,97015	0,081454
AQxCxt	0,672	1	0,672	0,00754	0,932934
Erro Puro	713,332	8	89,166		
Total	7272,560	15			

De acordo com a Tabela 4.7, a variável mais importante foi a concentração de soda (C) que apresentou p=0,000274, seguida do tempo de polpação (t) com p=0,000672. As demais variáveis apresentaram valores de p>0,05, portanto não apresentam significância para o modelo. O diagrama de Pareto, representado pela Figura 4.23, mostra claramente a importância das variáveis tempo (t) e concentração de soda (C), uma vez os comprimentos das barras que representam essas variáveis ultrapassaram a linha vertical. Sendo assim, as demais variáveis foram eliminadas do modelo e consideradas erros aleatórios experimentais.

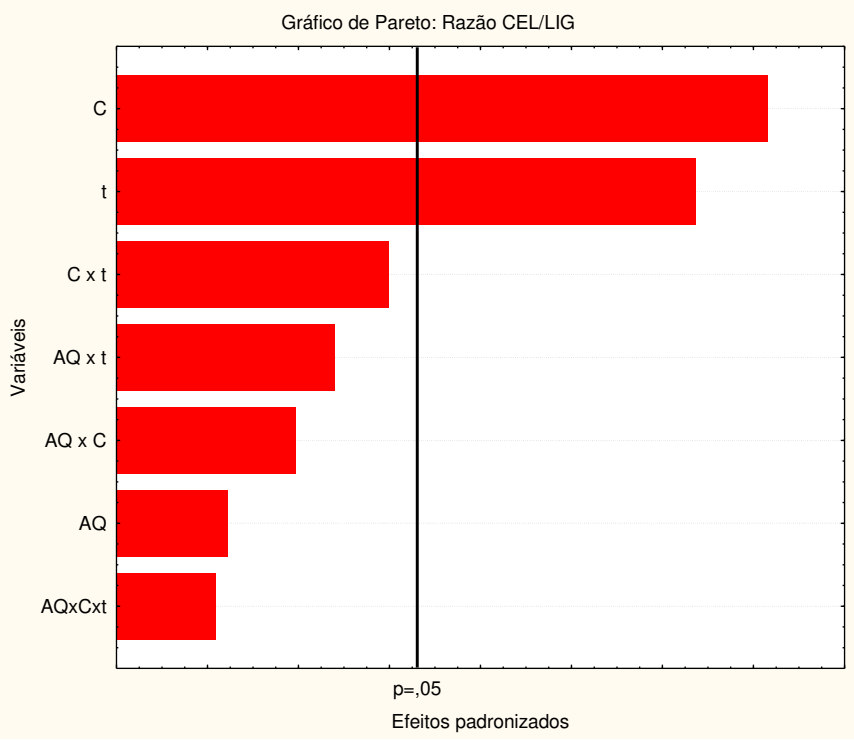


Figura 4. 23 Gráfico de Pareto para a análise da resposta razão CEL/LIG (RAZÃO)

O gráfico das médias marginais representado pela Figura 4.24 mostra linhas que não são perfeitamente paralelas, assim, era de se esperar que as interações apresentassem relevância significativa. Entretanto, isso não acontece. De acordo com a Tabela 4.7 e com a Figura 4.23, nenhuma interação se apresentou significativa. Isso pode ser explicado pelo fato de que os valores calculados para os erros padrão dos coeficientes se mostraram

superiores aos próprios coeficientes devendo assim ser descartados. Isso acontece para as interações AQxC e AQxCxt (Tabela B5 – Apêndice B). Para as outras duas interações (AQxt e Cxt) os valores de p encontrados não as classificam como significativas para o Intervalo de Confiança considerado (95%).

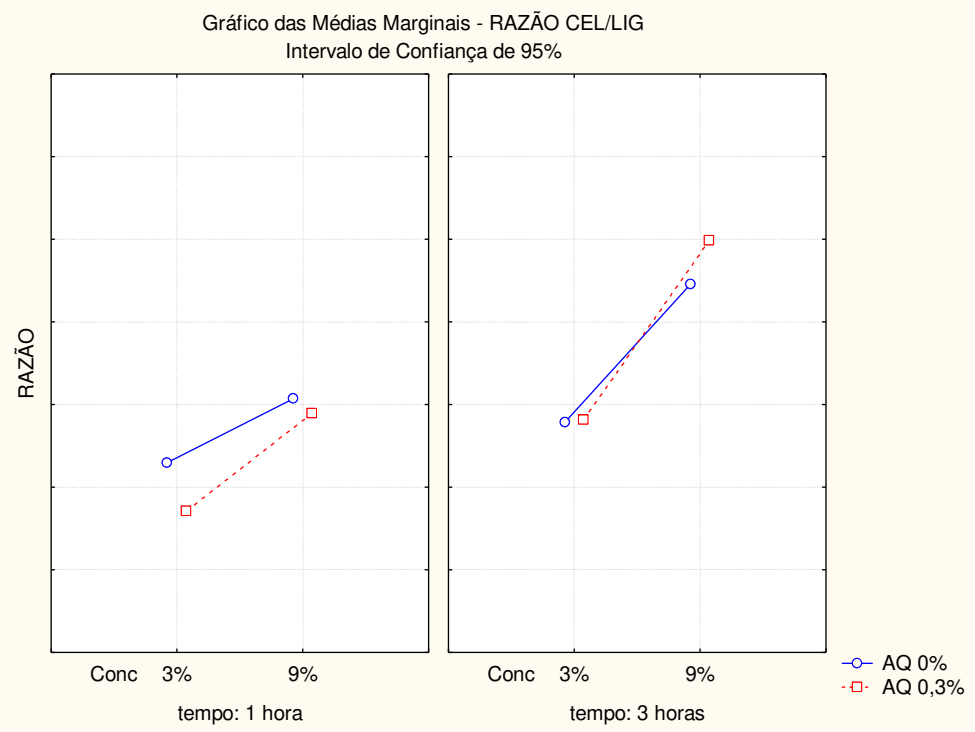


Figura 4. 24 Médias Marginais calculadas para a razão celulose/lignina (RAZÃO) considerando as variáveis tempo, concentração de soda e antraquinona

Os contrastes significativos, referentes ao tempo de cozimento e concentração de soda, calculados para essa resposta apresentaram sinal positivo (Tabela B5 – Apêndice B), indicando que um aumento no valor dos níveis das variáveis provoca um aumento na RAZÃO CEL/LIG, ou seja, a maior razão entre as quantidades de celulose e lignina são obtidas nos valores mais elevados de concentração de soda e tempo de polpação. As figuras 4.25, 4.26, 4.27 e 4.28 representam respectivamente, a superfície de resposta e as curvas de contorno obtidas através do tratamento estatístico realizado e mostram a relação entre o tempo e a concentração de soda, parâmetros que se apresentaram mais significativos. As figuras 4.25 e 4.26 mostraram que os maiores valores calculados para a RAZÃO CEL/LIG foram obtidos nos limites superiores de tempo de cozimento e concentração de soda. Considerando a antraquinona, percebe-se através das figuras 4.27 e 4.28 que este efeito é

mais pronunciado para uma concentração de antraquinona igual a 0,3%, onde os valores encontrados para a RAZÃO CEL/LIG correspondem ao dobro dos valores encontrados para esta mesma razão na ausência de antraquinona.

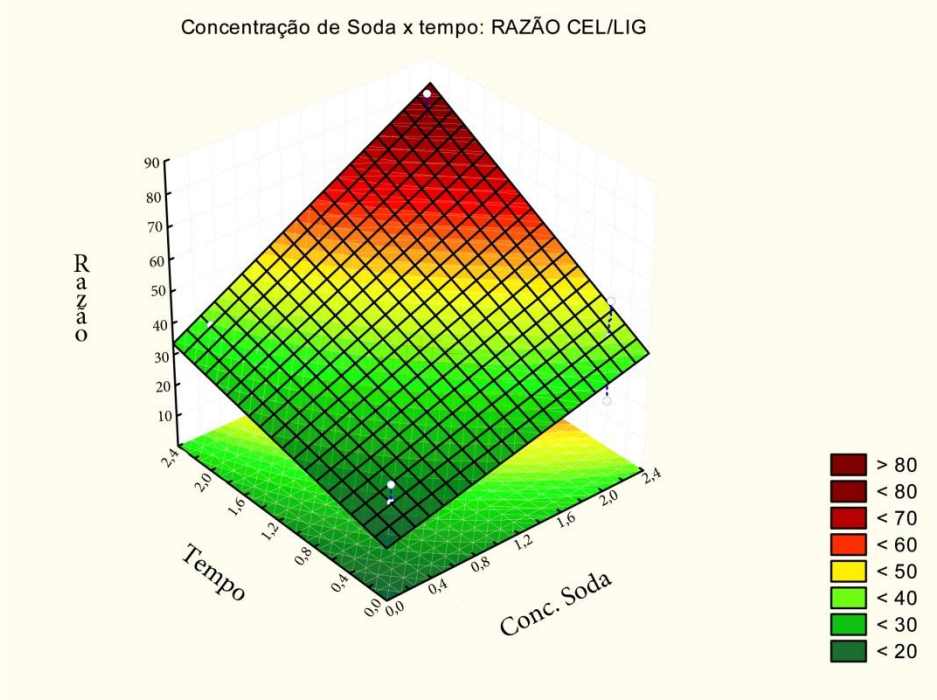


Figura 4. 25 Superfície de resposta obtida para a razão celulose/lignina (RAZÃO) em função da concentração de soda e tempo de polpação.

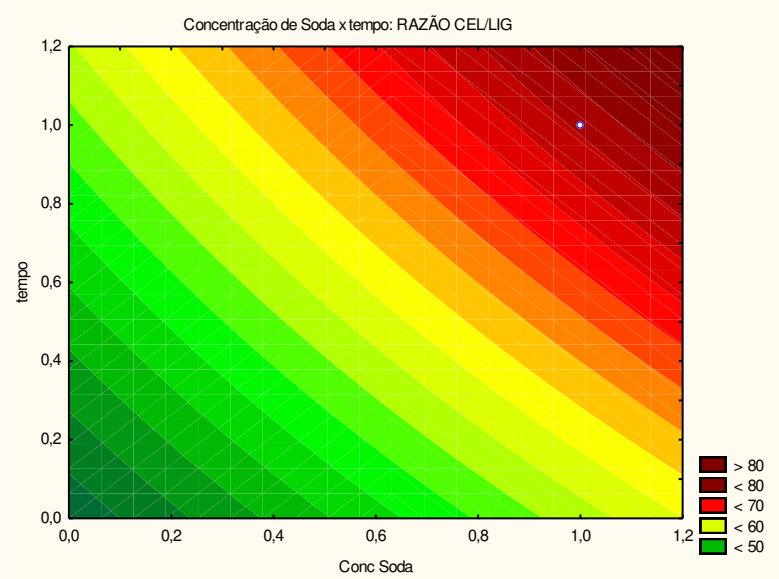


Figura 4. 26 Curva de contorno obtida para a razão celulose/lignina (RAZÃO) em função da concentração de soda e tempo de polpação.

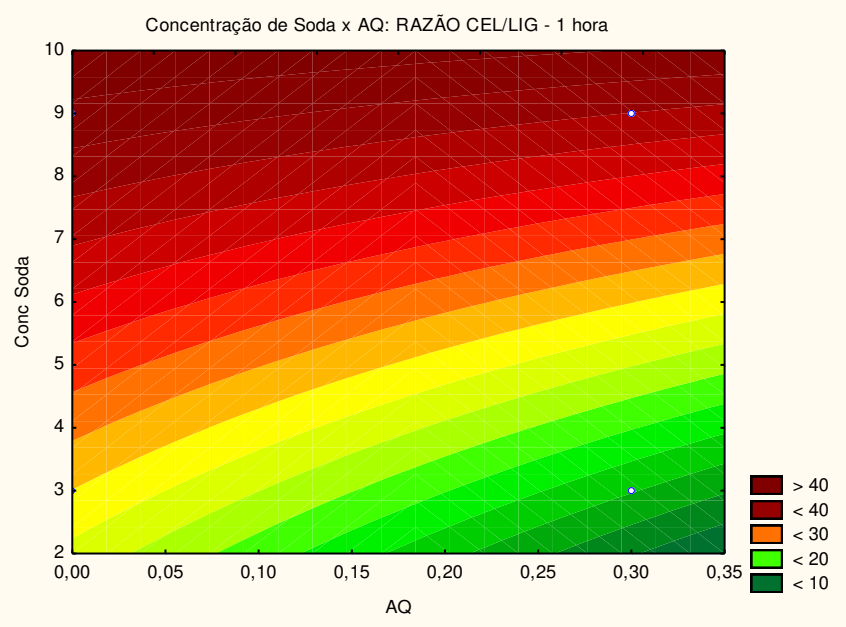


Figura 4. 27: Curva de contorno obtida para a razão celulose/lignina em função da concentração de antraquinona (AQ) e da concentração de soda considerando o tempo de 1 hora de polpação

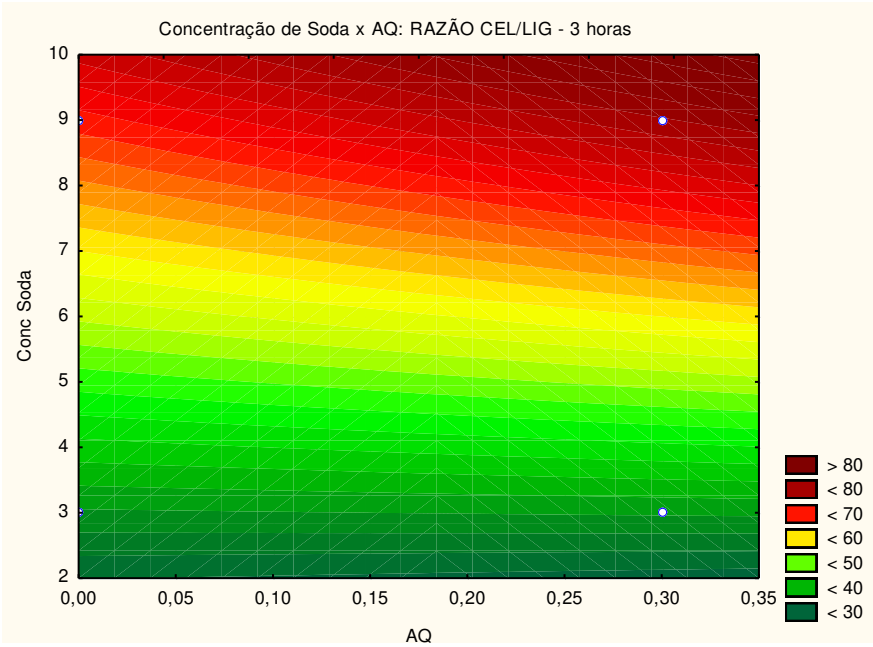


Figura 4. 28: Curva de contorno obtida para a razão celulose/lignina em função da concentração de antraquinona (AQ) e da concentração de soda considerando o tempo de 3 horas de polpação

Com os valores dos coeficientes de regressão estatisticamente significativos $p<0,05$ (Tabela B5 – Apêndice B) pode-se estimar a Equação 4.4 que representa o polinômio

ajustado. O valor entre parênteses é o erro padrão de cada coeficiente e R^2 é o coeficiente de correlação múltiplo ajustado para os coeficientes significantes. O nível de significância do modelo ajustado, p=0,00010, foi avaliado pelo teste de Fisher (F) conforme indicado na Tabela 16.

$$RAZÃO = 42{,}54(\pm 2{,}36) + 14{,}52C(\pm 2{,}36) + 12{,}67t(\pm 2{,}36). \qquad \text{Eq(4.4)}$$

Tabela 4. 8 Valores dos coeficientes de correlação múltipla R, R^2 e R^2 ajustado e valores de p (teste T-Student) e de F (teste de Fisher) para a razão CEL/LIG (RAZÃO)

Resumo	Valores
R Múltiplo	0,90419
R^2 Múltiplo	0,81757
R^2 Ajustado	0,77196
F	17,92571
p	0,00010
Erro padrão da estimativa	10,51493

O valor de R^2 múltiplo menor que 0,9, obtido na análise de variância (ANOVA) realizada para a variável razão celulose/lignina é justificado devido à alta variabilidade das repetições que pode ser observada na tabela Tabela A11 do Apêndice A. Essa alta variação está ligada à diferença entre os lotes de bagaço de cana utilizados nesse estudo. O menor valor encontrado foi de 0,02517 e o maior valor foi 10,77582. Neste caso o valor máximo é quatrocentas vezes maior. Tamanha variação também impede o ajuste quadrático ao modelo e ainda indica somente a concentração de soda e o tempo de cozimento como variáveis significativas para o processo. Os possíveis efeitos da concentração de antraquinona e as demais interações entre as variáveis foram mascarados. Provavelmente existem efeitos não lineares que não foram detectados devido à alta variabilidade das repetições.

4.2.5 Tratamento Estatístico para a Relação entre as quantidades de celulose e holocelulose (CEL/HOLO)

De acordo com a Tabela 4.9, somente a variável tempo se mostrou significativa (p=0,000179). Este fato pode ser comprovado pela figura 4.29 que mostra o diagrama de Pareto para a análise de significância de cada variável na resposta relação CEL/HOLO.

Todas as outras variáveis não apresentaram influência significativa, portanto, foram eliminadas do modelo e consideradas como erros aleatórios experimentais.

Tabela 4. 9 Análise da variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento fatorial 2^3, Relação Celulose/Holocelulose (CEL/HOLO)

Fator	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	p
AQ	0,006699	1	0,006699	0,82709	0,389691
C	0,021712	1	0,021712	2,68051	0,140219
t	0,347216	1	0,347216	42,86636	0,000179
AQ x C	0,015068	1	0,015068	1,86020	0,209736
AQ x t	0,005498	1	0,005498	0,67880	0,433875
C x t	0,007560	1	0,007560	0,93338	0,362281
AQxCxt	0,004963	1	0,004963	0,61274	0,456300
Erro Puro	0,064800	8	0,008100	--	--
Total	0,473516	15	---	--	--

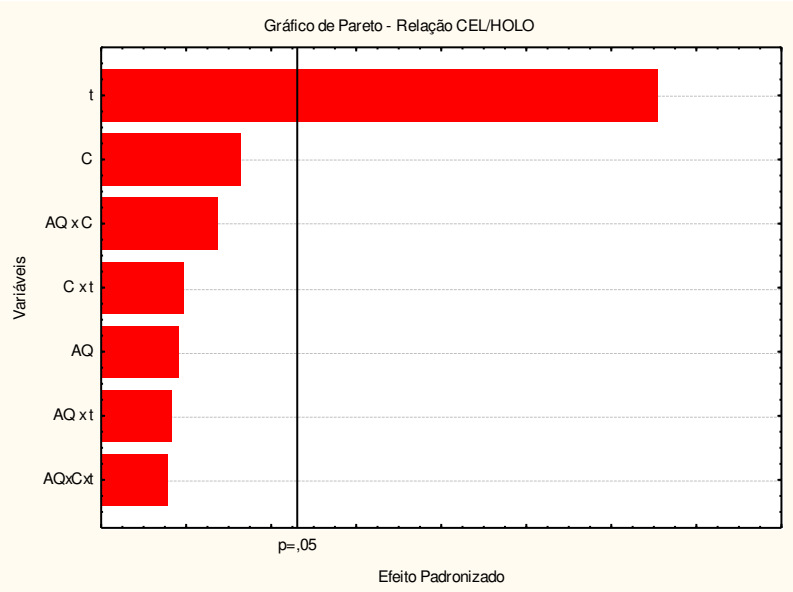


Figura 4. 29 Gráfico de Pareto para a análise da resposta relação CEL/HOLO

Como o comprimento da barra que representa o tempo de cozimento se estendeu além da linha vertical usada para julgar os efeitos estatisticamente significantes, essa variável pode ser considerada significativa ao nível de confiança de 95%.

O gráfico das médias marginais representado pela figura 4.30 mostra linhas que não são perfeitamente paralelas o que indica importância das interações. Entretanto, essa informação não é verificada, pois todos os valores calculados para os erros padrão dos

coeficientes se mostraram superiores aos próprios coeficientes devendo assim ser descartados (Tabela 40 – Apêndice 2).

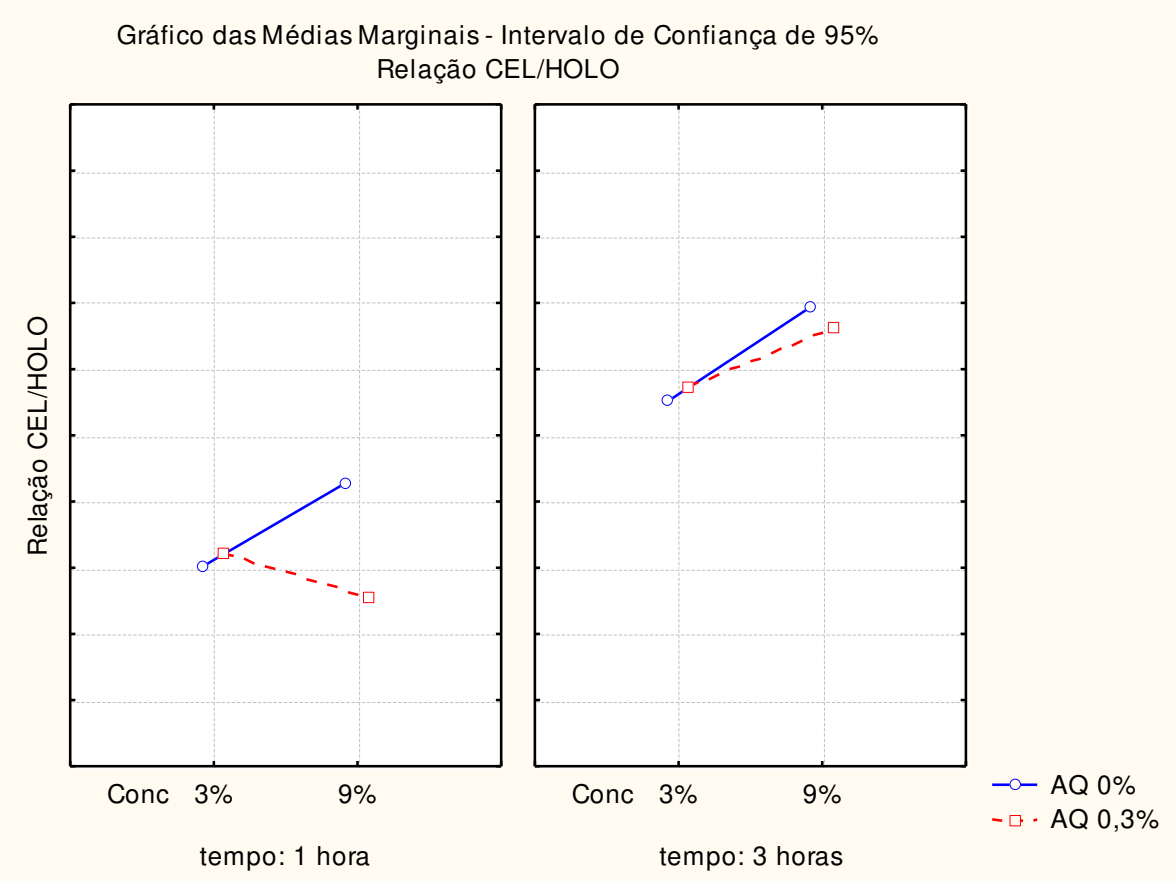


Figura 4. 30 Médias marginais calculadas para a relação celulose/holocelulose (CEL/HOLO) considerando as variáveis tempo, concentração de soda e antraquinona

O contraste significativo correspondente ao tempo calculado para essa resposta apresentou sinal positivo (Tabela B6 – Apêndice B), indicando que um aumento no valor do nível da variável provoca um aumento na relação CEL/HOLO, ou seja, o maior valor para essa relação é obtido no maior tempo de polpação. Isso pode ser verificado através das figuras 4.31, 4.32, 4.33 e 4.34, que representam respectivamente a superfície de resposta e as curvas de contorno obtidas. A superfície de resposta e a curva de contorno apresentadas, mostram a relação entre o tempo e a concentração de soda considerando os valores mínimo e máximo de antraquinona.

As figuras 4.31 e 4.32 mostraram que os maiores valores para a relação CEL/HOLO são obtidos para concentração e para tempo de cozimento mais elevados. Analisando as curvas

de contorno em função da concentração de antraquinona, percebe-se que para valores mais elevados de antraquinona a relação CEL/HOLO tende a diminuir, ou seja, os maiores valores obtidos para a relação CEL/HOLO podem ser alcançados com maiores valores de soda e tempo de polpação e menores concentrações de antraquinona.

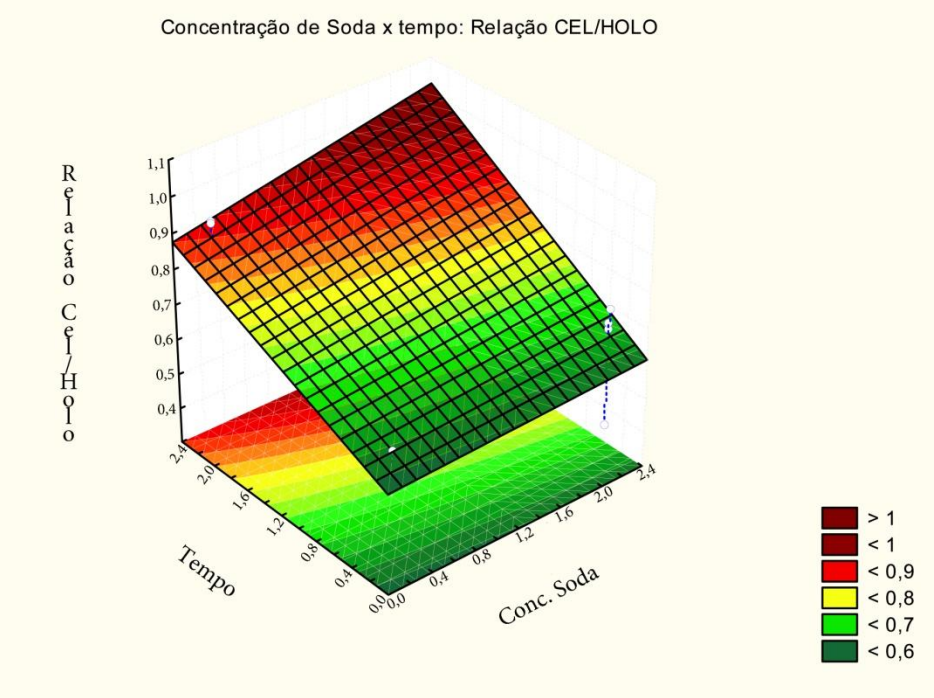


Figura 4. 31 Superfície de resposta obtida para a relação celulose/holocelulose (CEL/HOLO) em função da concentração de soda e tempo de polpação

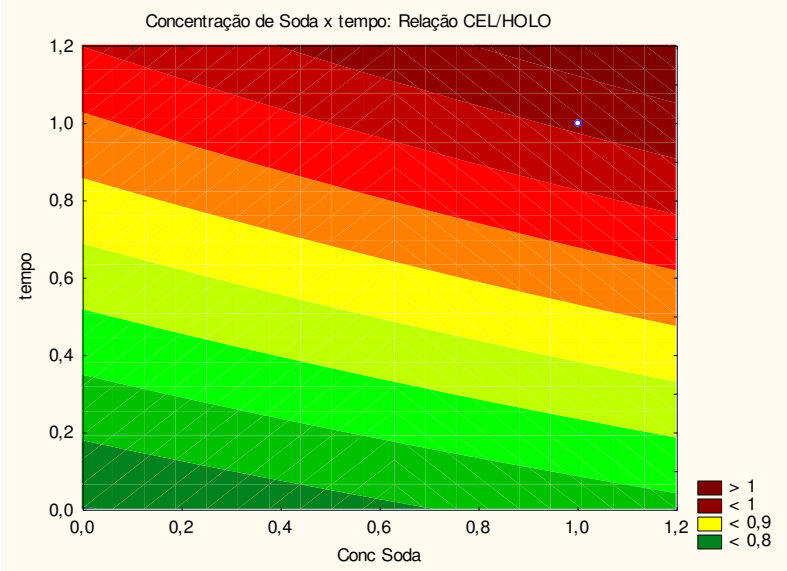


Figura 4. 32 Curva de contorno obtida para a relação celulose/holocelulose (CEL/HOLO) em função da concentração de soda e tempo de polpação

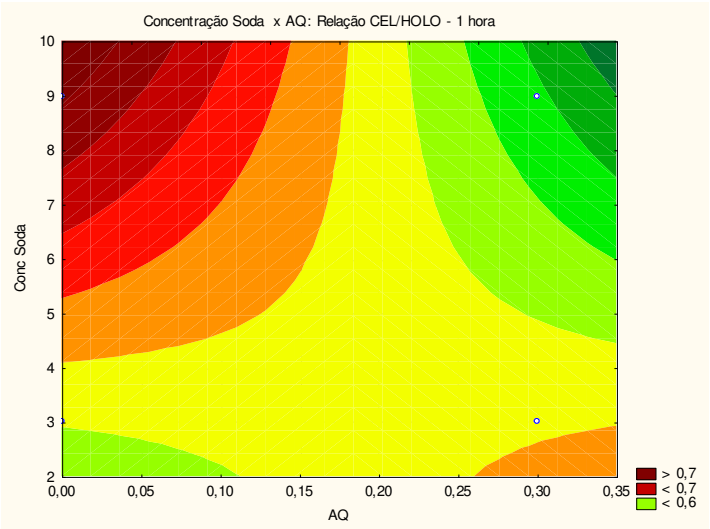


Figura 4. 33 Curva de contorno obtida para relação celulose/holocelulose (CEL/HOLO) em função da concentração de antraquinona (AQ) e da concentração de soda considerando o tempo de 1 hora de polpação.

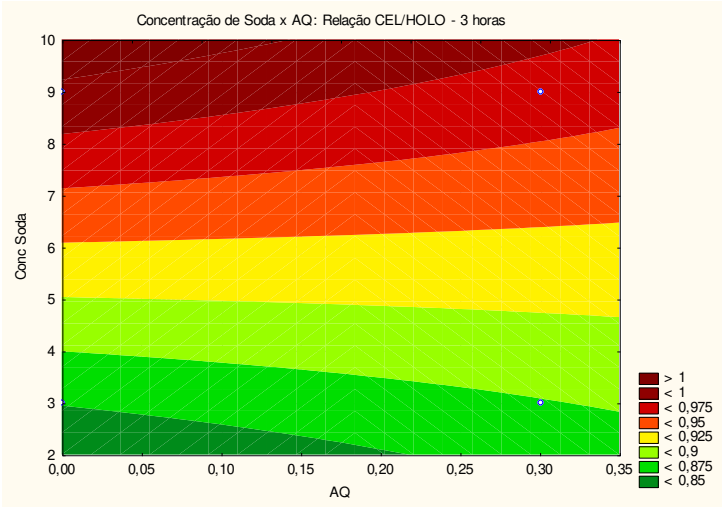


Figura 4. 34 Curva de contorno obtida para relação celulose/holocelulose (CEL/HOLO) em função da concentração de antraquinona (AQ) e da concentração de soda considerando o tempo de 3 horas de polpação.

Com os valores dos coeficientes de regressão estatisticamente significativos p<0,05 (Tabela B6 – Apêndice B) pode-se estimar a Equação 4.5 que representa o polinômio ajustado. O valor entre parênteses é o erro padrão de cada coeficiente e R^2 é o coeficiente de correlação múltiplo ajustado para os coeficientes significantes. O nível de significância do modelo ajustado, p=0,006133, foi avaliado pelo teste de Fisher (F) conforme indicado na Tabela 4.10.

$$REL\ {}^{CEL}/_{HOLO} = 0{,}77(\pm 0{,}02) + 0{,}15t(\pm 0{,}02) \qquad \text{(Eq.4.5)}$$

Tabela 4. 10 Valores dos coeficientes de correlação múltipla R, R^2 e R^2 ajustado e valores de p (teste T-Student) e de F (teste de Fisher) para a relação CEL/HOLO

Resumo	Valores
R Múltiplo	0,929164
R^2 Múltiplo	0,863346
R^2 Ajustado	0,743773
F	7,220267
p	0,006133
Erro padrão da estimativa	0,089943

Para a relação CEL/HOLO o valor de R^2 múltiplo foi menor que 0,9, também por causa da variabilidade entre as repetições conforme demonstrado na tabela A12 do apêndice A. O menor valor de desvio padrão encontrado foi de 0,01739 e o maior valor foi 0,019600. Essa variação também não permite um ajuste quadrático ao modelo.

De acordo com as superfícies de resposta obtidas para as variáveis dependentes, as condições que proporcionaram a obtenção da maior quantidade de celulose e a menor porcentagem de lignina residual foram: polpação alcalina com 9% de soda e 0,3% de antraquinona durante três horas.

4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas com amostras do bagaço de cana antes do tratamento, bagaço de cana tratado com 3% durante 1 hora e bagaço de cana tratado com 9% de soda, 0,3% de antraquinona durante 3 horas. O objetivo dessas análises foi estabelecer um comparativo entre a melhor condição de polpação alcalina em presença de antraquinona com a pior condição na ausência dessa substância e o bagaço de cana *in natura* para verificar a ação antioxidante deste aditivo durante o tratamento alcalino A composição química do bagaço de cana *in natura* (antes do tratamento), bagaço de cana tratado por polpação alcalina com soda 3% durante 1 hora (SO -1) e bagaço de cana polpado com soda 9% / antraquinona 0,3% durante 3 horas (SAQ +1) foi determinada de acordo com os métodos gravimétricos descritos anteriormente no capítulo Metodologia Experimental e está mostrada na Tabela 19. A porcentagem de hemicelulose foi

determinada pela diferença de porcentagens entre a holocelulose e celulose (holocelulose = celulose + hemicelulose).

Tabela 4.11 Composição Química dos Materiais desconsiderando a quantidade de extrativos

Material	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Bagaço de Cana *In Natura*	47,70 ± 1,65	26,98 ± 1,20	20,57 ± 0,65
SO -1	87,23 ± 1,11	4,20 ± 2,47	7,10 ± 0,54
SAQ +1	93,64 ± 1,87	2,05 ± 1,64	1,22 ± 0,13

De acordo com a tabela 4.11, as amostras de bagaço tratadas apresentaram uma quantidade muito baixa de lignina e uma quantidade de celulose mais elevada quando comparadas ao bagaço de cana *in natura*. A caracterização dessas amostras foi realizada por meios de técnicas de Análise Térmica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para avaliar os efeitos da adição de antraquinona na polpação alcalina. Muitos pesquisadores têm estudado a utilização dos parâmetros cinéticos obtidos por mecanismos de reações de decomposição, com o intuito de entender melhor o comportamento de determinadas substâncias.

4.3.1 Análises Térmicas para o bagaço de cana *in natura*

As curvas DTG para as amostras de bagaço de cana *in natura* evidenciaram a ocorrência de quatro picos bem definidos, relativos à umidade, hemicelulose, celulose e lignina. Na figura 4.35, que representa a análise para a taxa de aquecimento de 1°C/min, a curva TG (verde) apresenta uma perda de massa inicial correspondente à desidratação da amostra. Este evento é indicado na curva DTG (azul) discretamente onde nota-se um leve pico despontando numa temperatura inferior a 100°C. O segundo pico aparece em torno de 189,82°C. Neste caso, a curva TG não evidencia perda de massa significativa, mas observa-se um evento associado à degradação da hemicelulose que se decompõe em temperaturas mais baixas do que a celulose e lignina. Os dois últimos picos aparecem nas temperaturas de 266,29°C e 313,06°C e se referem à decomposição da lignina e celulose respectivamente. Segundo HEIKKINEN *et al., apud* SANTOS *et al.,* 2011, a análise térmica para amostras de *pinus* comprovou através das curvas TG e DTG, que a lignina e a hemicelulose iniciam sua decomposição em temperaturas mais baixas do que a celulose, sendo que a decomposição da lignina apresenta uma escala de temperatura mais longa,

semelhante à obtida para a amostra aqui considerada. O estudo cita, ainda, que o pico principal da degradação corresponde às perdas de componentes voláteis da celulose. A variação de perda de massa entre 150°C e 500°C foi de 79,79%. A curva DSC apresentada na figura 4.36 reforça as observações acima. O primeiro estágio endotérmico aparece discretamente em torno dos 30°C e está associado a um processo de desidratação. O evento exotérmico que aparece logo em seguida perto dos 70°C pode corresponder a uma transição de fase (fase cristalina). O outro evento endotérmico aparece junto ao último pico da curva DTG na temperatura de 313,06°C evidenciando o início do processo de decomposição térmica da celulose que começa com absorção de energia para que ocorram rompimentos de ligações químicas e volatilização do composto químico formado. O último estágio exotérmico mostrado pela curva é típico de processos oxidativos ou de processos térmicos associados a várias etapas de decomposição térmica que ocorrem simultaneamente (celulose e lignina) e favoravelmente com a liberação de calor.

Na figura 4.37 que corresponde a taxa de aquecimento de 2°C/min, as curvas seguem a mesma, o primeiro pico aparece numa temperatura inferior a 100°C indicando a remoção da umidade da amostra. O segundo aparece na temperatura de 198,59°C, o terceiro em 278,20°C e o quarto pico na temperatura de 328,07°C. Para essa taxa de aquecimento, a variação de perda de massa entre 150°C e 500°C foi de 73,25%. Observa-se ainda que todos os picos foram alcançados em temperaturas maiores do que aqueles mostrados na figura 4.35 relativos à taxa de aquecimento de 1°C/min. A curva DSC representada na figura 4.38 apresenta o primeiro estágio endotérmico a 26°C mais evidenciado do que na análise realizada anteriormente.

Na figura 4.39, cuja taxa de aquecimento utilizada foi de 5°C/min, o pico inicial da curva DTG estão muito bem definidos, e podem ser observados na temperatura de 50°C referindo-se também à desidratação da amostra. O segundo pico se encontra na temperatura de 211,37°C, sendo que o terceiro e o quarto aparecem nas temperaturas de 290,14°C e 340,94°C, respectivamente. Neste caso, a variação de perda de massa entre 150°C e 500°C foi de 72,97%. Para a taxa de aquecimento de 10°C/min, representada pela figura 4.41, o primeiro pico corespondente à umidade pode ser observado na temperatura de 55°C. O segundo pico é obtido em 221,88°C, o terceiro em 301,26°C e o último na temperatura de

352,60°C. Para essa taxa de aquecimento, a variação de perda de massa entre 150°C e 500°C foi de 70,87%. A taxa de aquecimento é um dos fatores mais importantes que influenciam as características dos processos de pirólise. Segundo STOLTZ 2010, as menores taxas decompõem a biomassa em menores temperaturas e favorecem sua completa degradação ou seja, à medida que os valores das taxas de aquecimento aumentaram, as temperaturas observadas nos picos foram maiores e as perdas de massas diminuíram.

As curvas apresentadas se mostraram muito similares às reportadas na literatura (ESCALERA *et al* 2006, ERNESTO 2009, OUNAS *et al* 2011, ZANATA 2012). De acordo com OUNAS *et al* 2011, o processo de pirólise pode ser dividido em três estágios. No primeiro estágio (T<100°C), uma pequena perda de massa (4% - 5%) está associada à evaporação de água (umidade) da amostra. No segundo, (entre 167°C e 407°C) ocorre a maior decomposição que corresponde à degradação dos principais componentes presentes nos materiais lignocelulósicos: celulose, hemicelulose e lignina. As hemiceluloses normalmente se decompõem entre 160°C e 240°C, enquanto que a celulose sofre degradação em temperaturas mais elevadas (240°C e 360°C). A lignina por sua vez inicia sua decomposição à 160°C e continua até aproximadamente 627°C. Finalmente, no terceiro estágio (T> 407°C) observa-se uma leve perda de massa correspondente ao término da decomposição da lignina. Dessa forma, para todas as curvas obtidas em diferentes taxas de aquecimento, o primeiro pico se refere à perda de umidade, o segundo pico provavelmente corresponde à decomposição da hemicelulose e de uma porção inicial de lignina, já que as faixas de temperatura de degradação se sobrepõem, o terceiro pico representa a decomposição da lignina e início da decomposição da celulose e o último pico corresponde à degradação completa da celulose e da lignina remanescente.

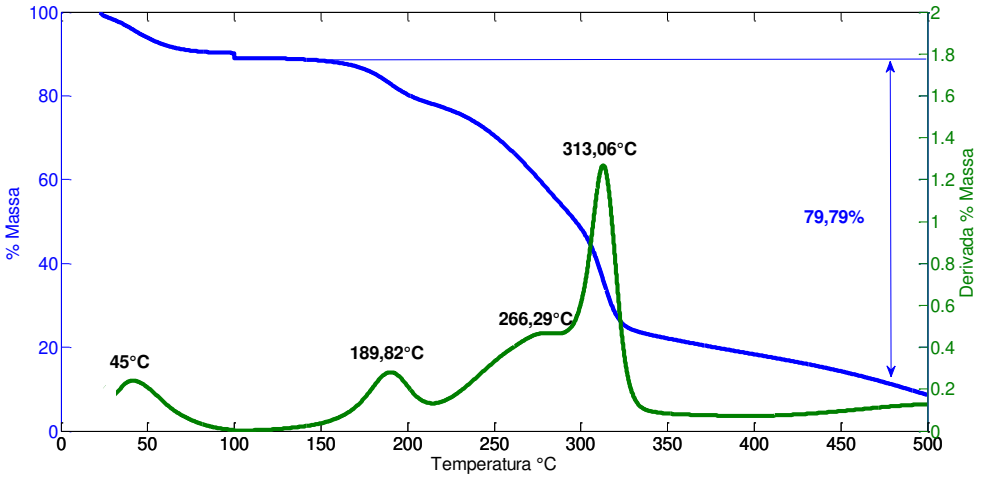


Figura 4. 35 Curvas TG/DTG para o bagaço de cana *In natura* – Taxa de Aquecimento 1°C/min

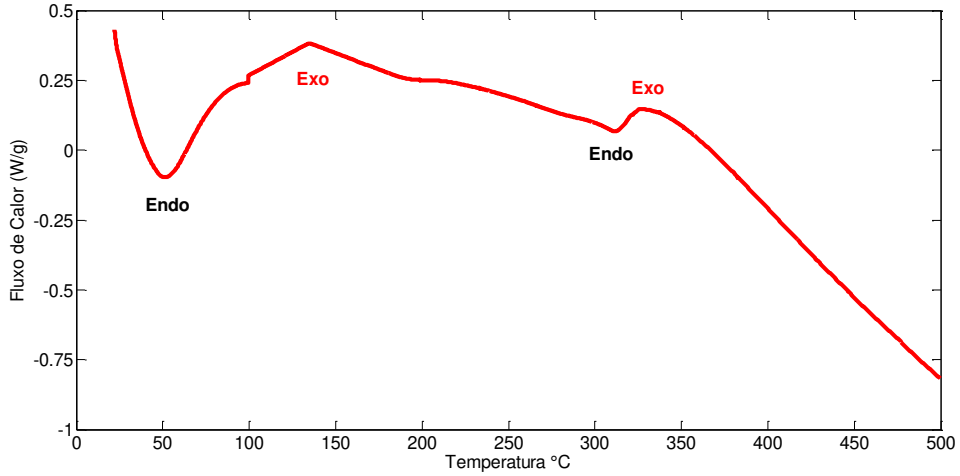


Figura 4. 36 Curva DSC para o bagaço de cana *In natura* – Taxa de Aquecimento 1°C/min

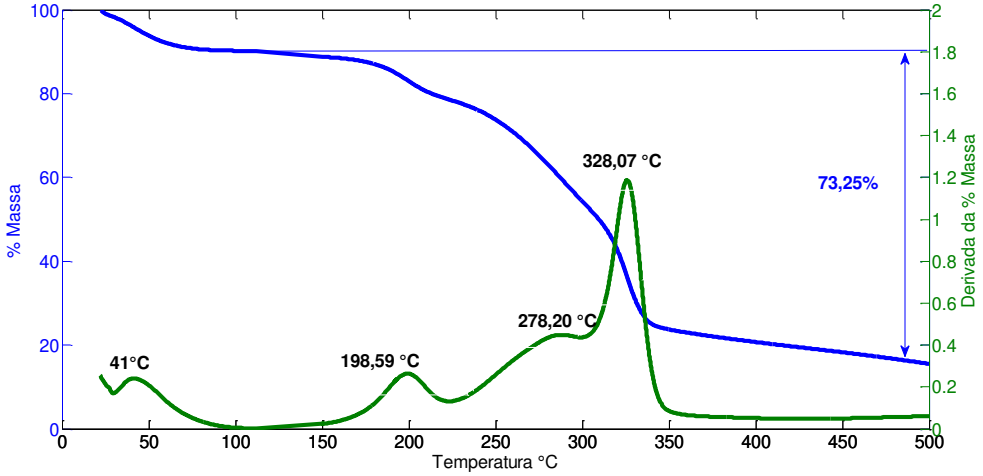


Figura 4. 37 Curvas TG/DTG para o bagaço de cana *In natura* – Taxa de Aquecimento 2°C/min

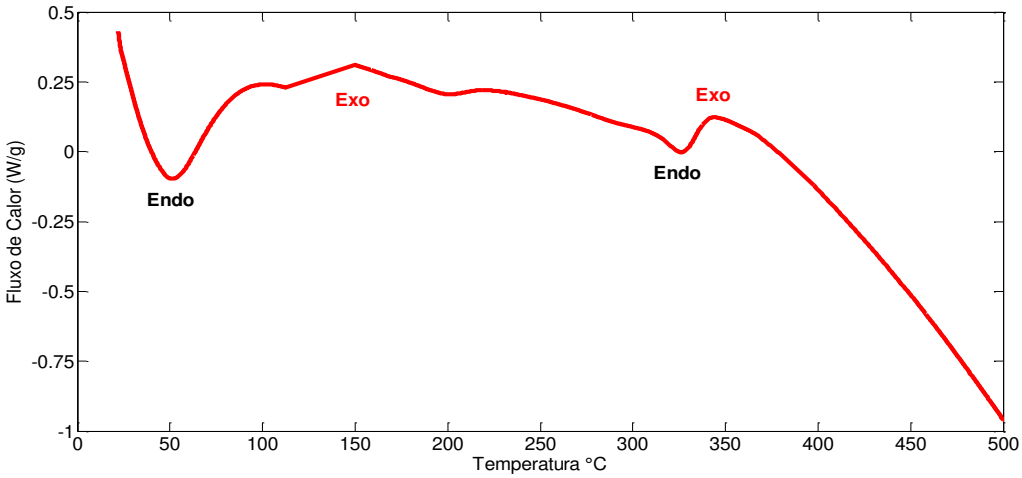


Figura 4. 38 Curva DSC para o bagaço de cana *In natura* – Taxa de Aquecimento 2°C/min

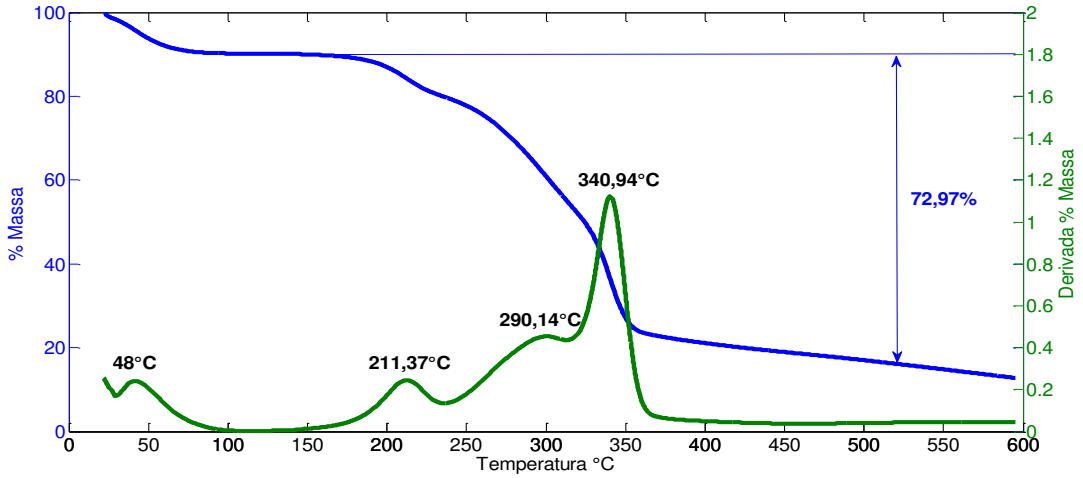


Figura 4. 39 Curvas TG/DTG para o bagaço de cana *In natura* – Taxa de Aquecimento 5°C/min

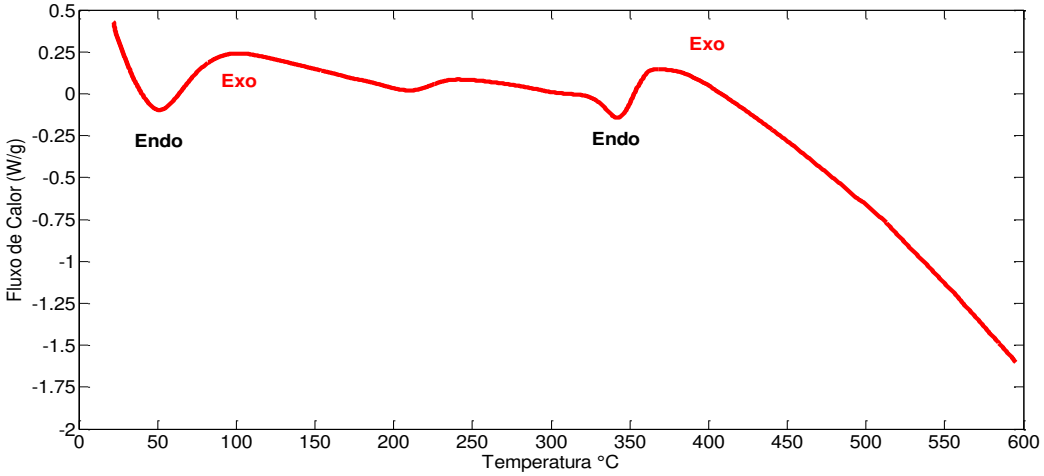


Figura 4. 40 Curva DSC para o bagaço de cana *In natura* – Taxa de Aquecimento 5°C/min

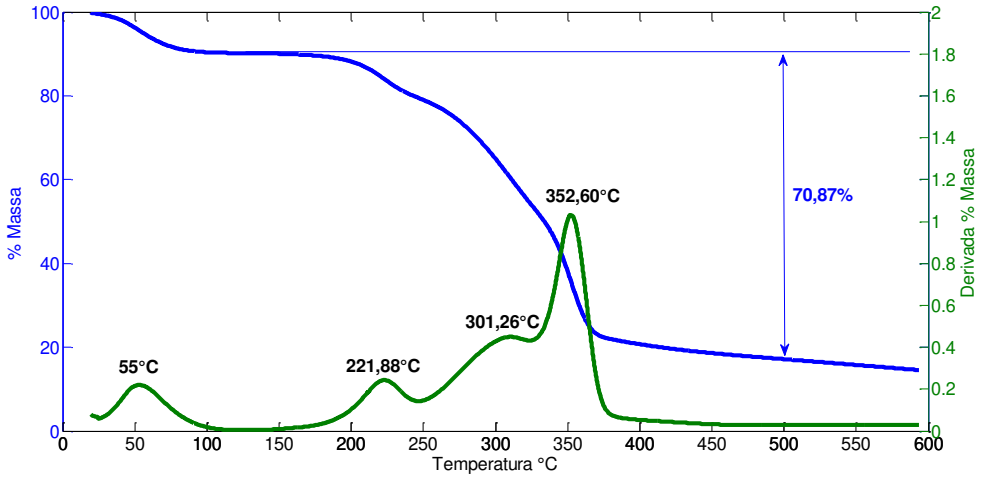


Figura 4. 41 Curvas TG/DTG para o bagaço de cana *In natura* – Taxa de Aquecimento 10°C/min

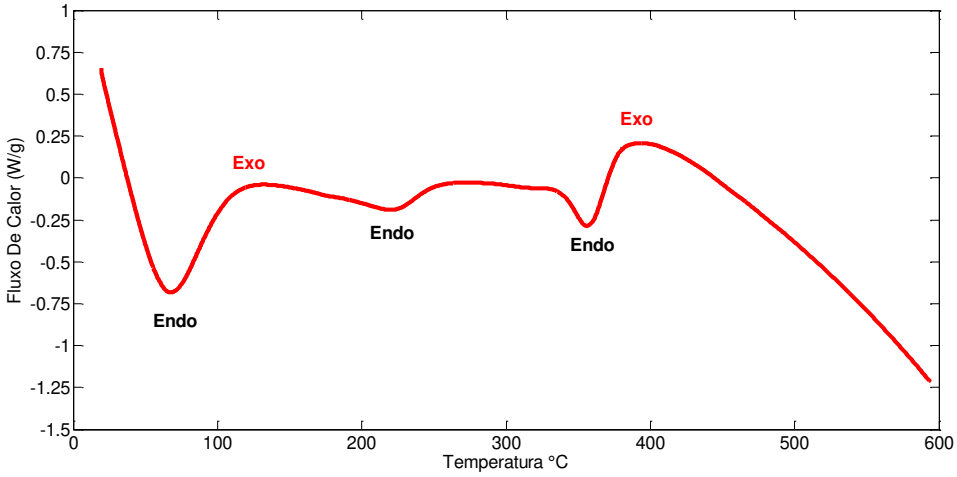


Figura 4. 42: Curva DSC para o bagaço de cana *In natura* – Taxa de Aquecimento 10°C/min

4.3.2 Análises Térmicas do bagaço tratado com soda 3% durante 1 hora (SO -1)

Para o bagaço de cana-de-açúcar tratado com soda 3% durante 1 hora (SO -1), as curvas termogravimétricas obtidas em diferentes taxas de aquecimento, sob atmosfera inerte (N_2), podem ser observadas nas figuras 4.43, 4.44, 4.45, 4.46, 4.47,4.48, 4.49 e 4.50. As curvas DTG evidenciaram a ocorrência de apenas um pico bem definido relativo à celulose. Como o tratamento foi realizado com solução alcalina a hemicelulose que pode ser extraída das plantas com soluções diluídas de hidróxido de sódio, encontra-se em quantidade muito menor do que no bagaço *in natura*. De acordo com a tabela 4.11, a

quantidade de hemicelulose presente na amostra analisada após o tratamento alcalinno corresponde a 4,2%. A lignina também pode ser extraída por soluções alcalinas e o objetivo da polpação é exatamente retirar a máxima quantidade de lignina sem degradar muito a celulose. Neste caso, a amostra analisada apresentou 7% de lignina. Sendo assim, pode se dizer que o pico observado na curva DTG representa a degradação completa da celulose e da pequena quantidade de lignina presente. Na figura 4.43, que representa a análise para a taxa de aquecimento de 1°C/min, a curva DTG mostra o pico correspondente à degradação da celulose em 288,41°C. Analisando a curva DSC representada pela Figura 4.44, percebe-se que em torno de 35°C há evidências de um evento exotérmico que provavelmente corresponde à transição de fase (fase cristalina). Essa mesma figura mostra ainda que no ponto referente ao pico da curva DTG, aparece um estágio endotérmico seguido de outro levemente exotérmico que correspondem ao início do processo de decomposição térmica da celulose às várias etapas de decomposição térmica simultâneas, referentes à celulose e a lignina. A variação da perda de massa entre 150°C e 500°C foi de 88,11%. Outro fato indicado pelas análises é que, à medida que a taxa de aquecimento aumenta, as temperaturas dos picos também aumentam e as perdas de massas diminuem, repetindo o mesmo comportamento observado para o bagaço de cana *in natura*. Para a taxa de 2°C/min, o pico definido que corresponde à degradação da celulose aparece em 311,82°C. A perda de massa entre 150°C e 500°C foi igual a de 80,61%. Para as taxas de aquecimento 5°C/min e 10°C/min, os picos aparecem nas temperaturas de 322,77°C e 339,86°C, respectivamente e as perdas de massas entre 150°C e 500°C foram 75,35% e 73,86%. Cabe salientar ainda que todos os picos apresentados foram obtidos em temperaturas menores do que os mesmos picos correspondentes à degradação da celulose para o bagaço de cana *in natura*. Este efeito está relacionado ao tipo de composição de cada biomassa.

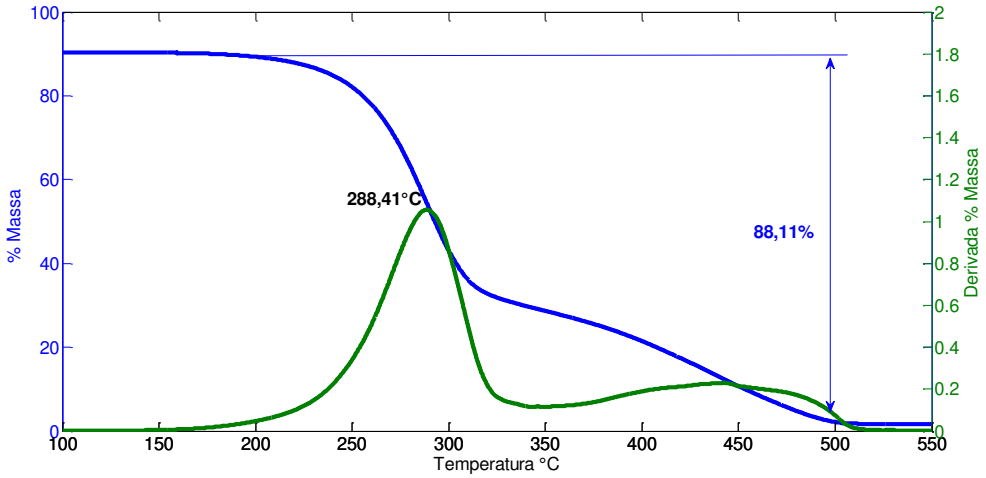


Figura 4. 43 Curvas TG/DTG para o bagaço de cana tratado com soda 3% durante 1 hora (SO -1) Taxa de Aquecimento 1°C/min

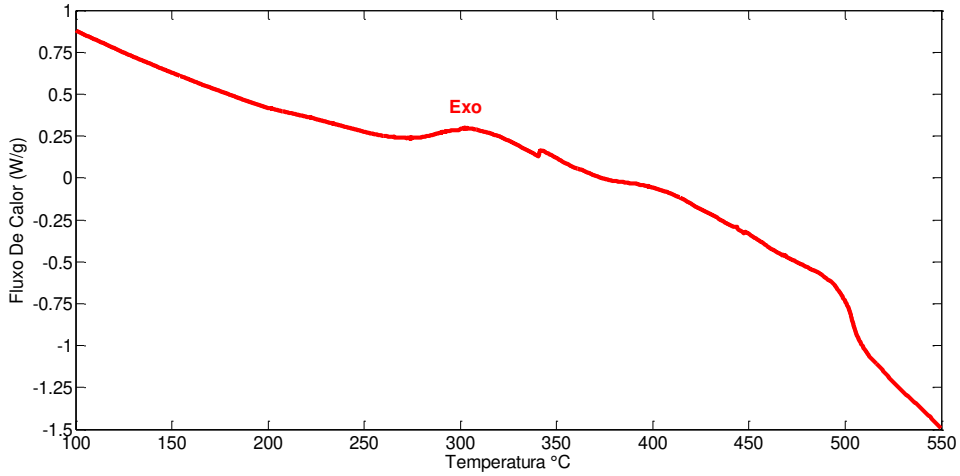


Figura 4. 44 Curva DSC para o bagaço de cana tratado com soda 3% durante 1 hora (SO -1) - Taxa de Aquecimento 1°C/min

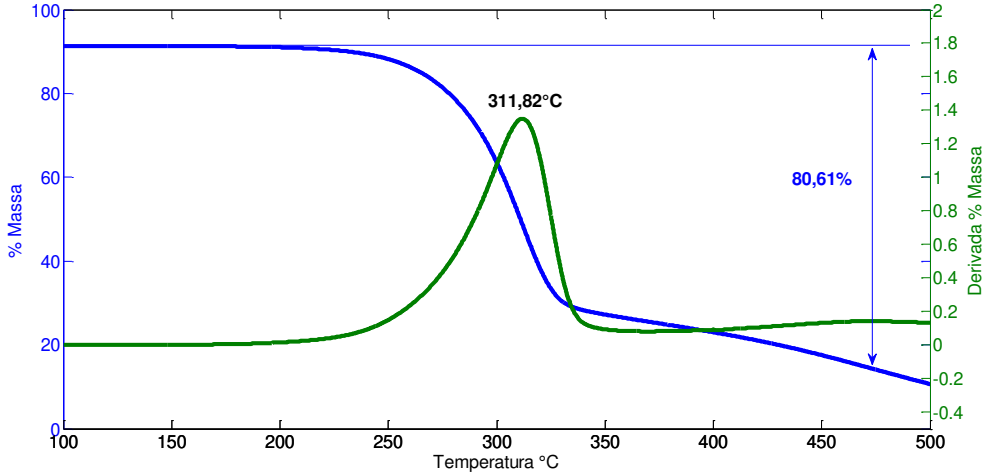


Figura 4. 45 Curvas TG/DTG para o bagaço de cana tratado com soda 3% durante 1 hora (SO -1) Taxa de Aquecimento 2°C/min

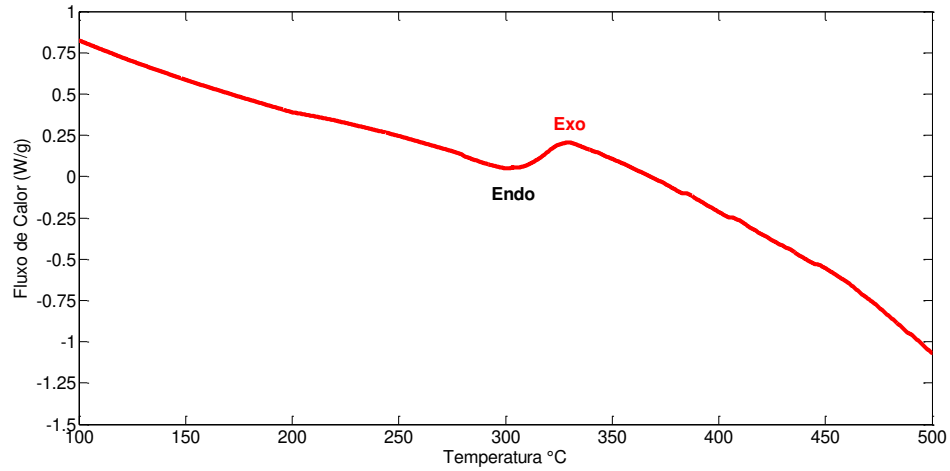


Figura 4. 46 Curva DSC para o bagaço de cana tratado com soda 3% durante 1 hora (SO -1)
Taxa de Aquecimento 2°C/min

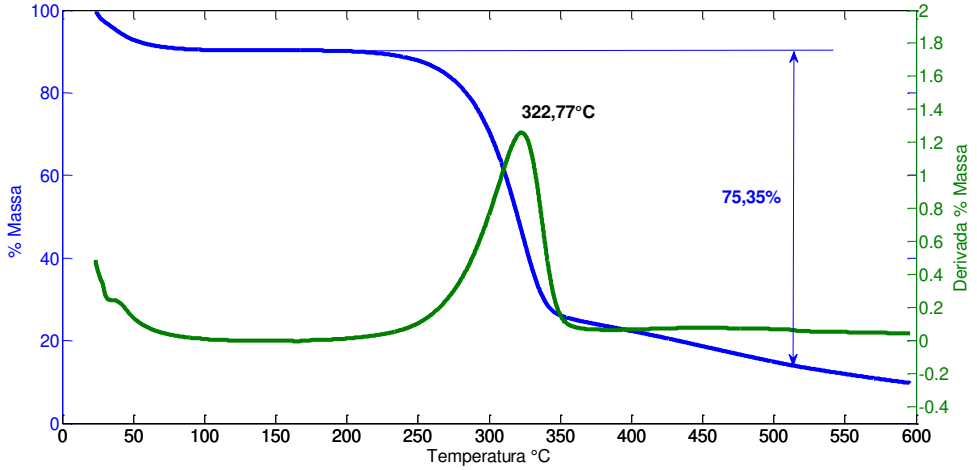


Figura 4. 47 Curvas TG/DTG para o bagaço de cana tratado com soda 3% durante 1 hora (SO -1)
Taxa de Aquecimento 5°C/min

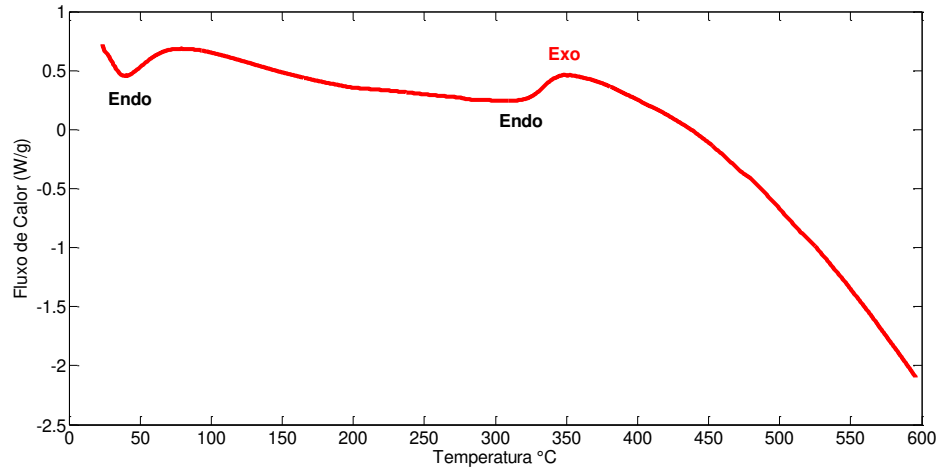


Figura 4. 48: Curva DSC para o bagaço de cana tratado com soda 3% durante 1 hora (SO -1)
Taxa de Aquecimento 5°C/min

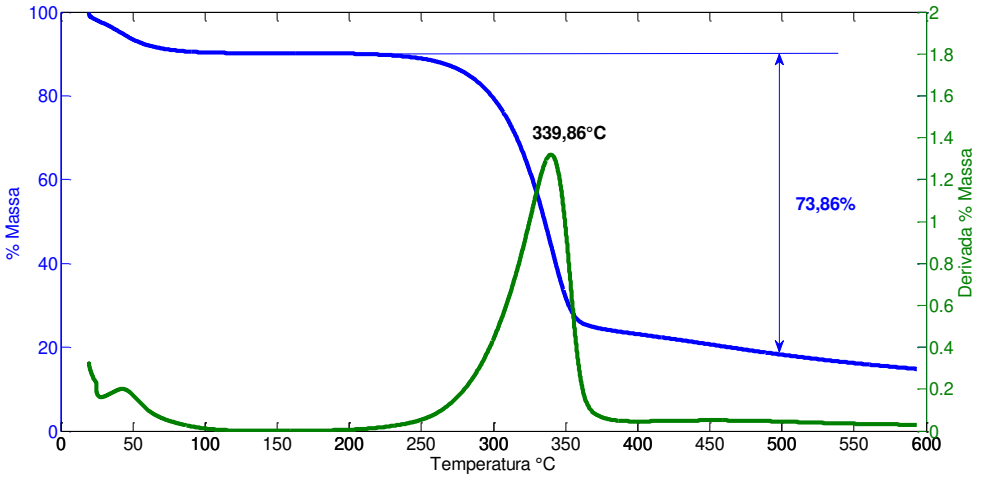


Figura 4. 49 Curvas TG/DTG para o bagaço de cana tratado com soda 3% durante 1 hora (SO -1). Taxa de Aquecimento 10°C/min

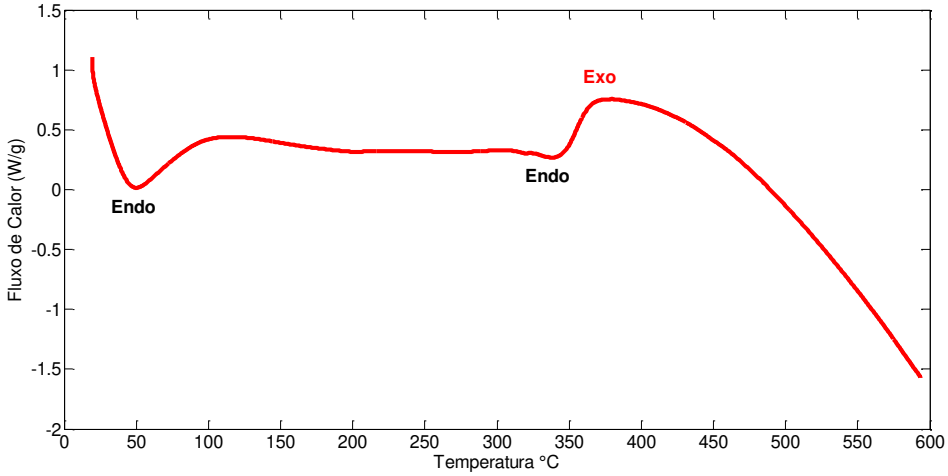


Figura 4. 50 Curva DSC para o bagaço de cana tratado com soda 3% durante 1 hora (SO -1). Taxa de Aquecimento 10°C/min

4.3.3Análises Térmicas para o bagaço tratado com soda 9% em presença de antraquinona (0,3%) durante 3 horas (SAQ +1)

Para o bagaço de cana-de-açúcar tratado com soda 9% e antraquinona 0,3% durante 3 horas (SAQ +1), as curvas termogravimétricas obtidas em diferentes taxas de aquecimento, sob atmosfera inerte (N_2), podem ser observadas nas figuras 4.51, 4.52, 4.53, 4.54, 4.55, 4.56, 4.57 e 4.58. Assim como para a polpação com soda a 3% durante 1 hora, as curvas DTG também evidenciaram a ocorrência de apenas um pico bem definido relativo à celulose. De acordo com a tabela 4.11, a quantidade de hemicelulose presente na amostra

analisada corresponde a 2,05% e a quantidade de lignina a 1,22%. Na figura 4.51, que representa a análise para a taxa de aquecimento de 1°C/min, a curva DTG mostra o pico correspondente à degradação da celulose em 305°C, neste ponto a curva DSC apresenta um pico endotérmico seguido de outro levemente exotérmico que correspondem ao início do processo de decomposição térmica da celulose às várias etapas de decomposição térmica simultâneas, referentes à celulose e a lignina. A variação da perda de massa entre 150°C e 500°C foi de 83,194%. As demais figuras 4.53, 4.55 e 4.57 apresentam o mesmo comportamento. As figuras 4.55 e 4.57 mostram ainda o pico referente à remoção da umidade bem definidos em torno de 50°C, neste ponto a curva DSC também apresenta um estágio endotérmico correspondente a perda de água. Para esta amostra também nota-se que à medida que a taxa de aquecimento aumenta, as temperaturas dos picos também aumentam e as perdas de massas diminuem, repetindo o mesmo comportamento observado para as outras duas amostras analisadas. Para a taxa de 2°C/min, o pico definido que corresponde à degradação da celulose aparece em 319,28°C. A perda de massa entre 150°C e 500°C foi igual a de 79,05%. Para as taxas de aquecimento 5°C/min e 10°C/min, os picos aparecem nas temperaturas de 337,42°C e 344,65°C, respectivamente e as perdas de massas entre 150°C e 500°C foram 74,59% e 71,95%. Cabe salientar ainda que todos os picos apresentados foram obtidos em temperaturas menores do que os mesmos picos correspondentes a degradação da celulose para o bagaço de cana *in natura* e levemente mais altos do que os valores encontrados para o bagaço tratado apenas com soda na ausência de antraquinona. De acordo com a tabela 4.11 a amostra SAQ +1 apresentou uma grande quantidade de celulose disponível após o tratamento com soda 9% em presença de antraquinona 0,3% durante 3 horas. O valor encontrado para celulose foi de 93,64% indicando que o bagaço obtido após o tratamento era composto basicamente por celulose. Sendo assim, podemos comparar os resultados obtidos nesta análise com algumas informações encontradas na literatura sobre a análise térmica da celulose. De acordo com SANTOS *et al* 2011, para identificar os componentes do bagaço foram realizadas análises térmicas para a lignina (Dedini) e para a celulose D microcristalina (Vetec). As curvas TG e DTG obtidas para a celulose D microcristalina obtidas em atmosfera de ar com taxa de aquecimento 10°C/min, apresentaram três estágios de perda de massa. O primeiro que ocorre em temperaturas inferiores a 100°C, é relacionado à desidratação ou perda de

umidade. O segundo estágio correspondente à decomposição da matéria orgânica compreende a faixa de 200°C a 350°C, com temperatura máxima em 324°C. O terceiro estágio se refere à geração de material carbonizado, queimado na faixa de 350°C a 480°C, com temperatura máxima em 470°C. ZANATA 2012, estudando a pirólise de algumas biomassas incluindo o bagaço de cana, também avaliou a celulose comercial (α Celulose da Sigma Aldrich) e verificou que a decomposição ocorreu entre 332°C e 384°C, sendo que a taxa de perda máxima de massa foi atingida na temperatura de 341°C. Esses valores foram encontrados para análise realizada sob atmosfera inerte (N_2) a uma taxa de aquecimento de 5°C/min. A mesma autora também mostrou que para taxas de aquecimento mais elevadas, os valores dos picos aumentavam à medida que aumentavam as taxas. Segundo YANG *et al* 2007, a celulose apresenta um único pico de decomposição pois a mesma é composta de um longo polímero de glicose, sem ramificações, e a sua estrutura forma ligações muito fortes, consequentemente a sua estabilidade térmica é alta.

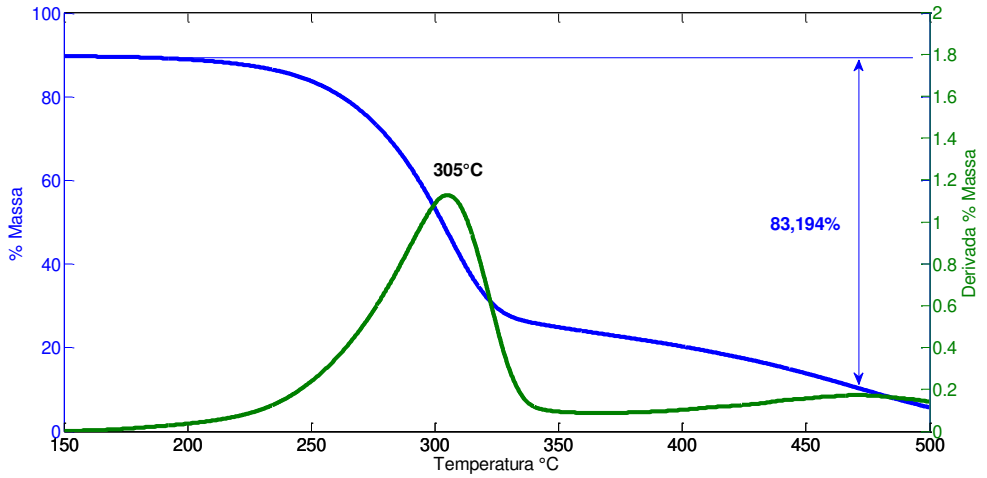


Figura 4. 51 Curvas TG/DTG para o bagaço de cana tratado com soda 9% e antraquinona 0,3% durante 3 horas (SAQ +1) Taxa de Aquecimento 1°C/min

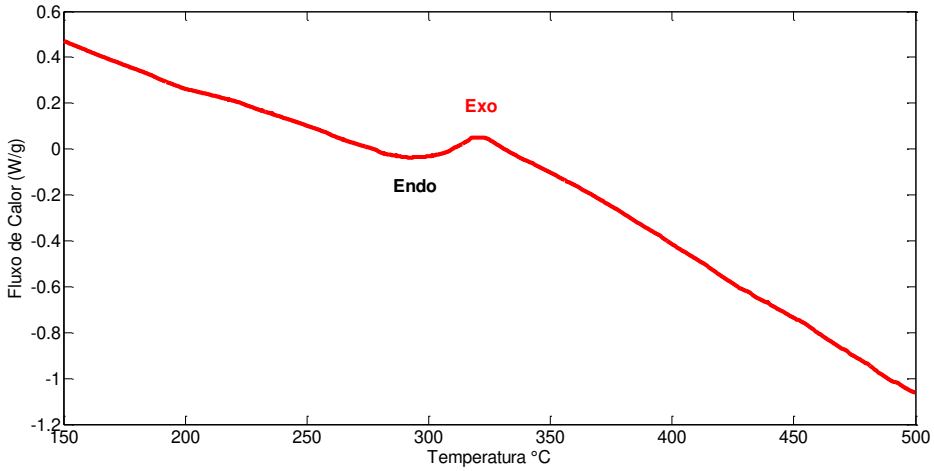


Figura 4. 52 Curva DSC para o bagaço de cana tratado com soda 9% e antraquinona 0,3% durante 3 horas (SAQ +1). Taxa de Aquecimento 1°C/min

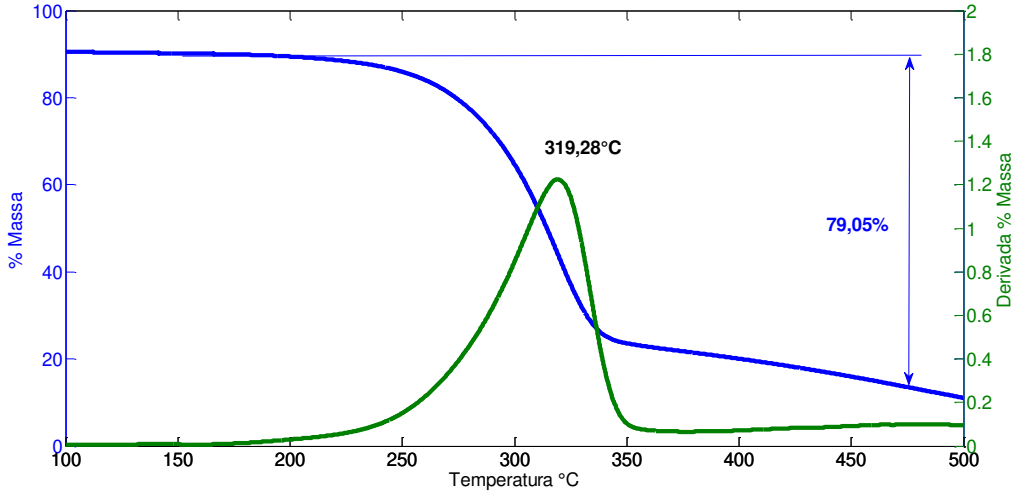


Figura 4. 53 Curvas TG/DTG para o bagaço de cana tratado com soda 9% e antraquinona 0,3% durante 3 horas (SAQ +1) Taxa de Aquecimento 2°C/min

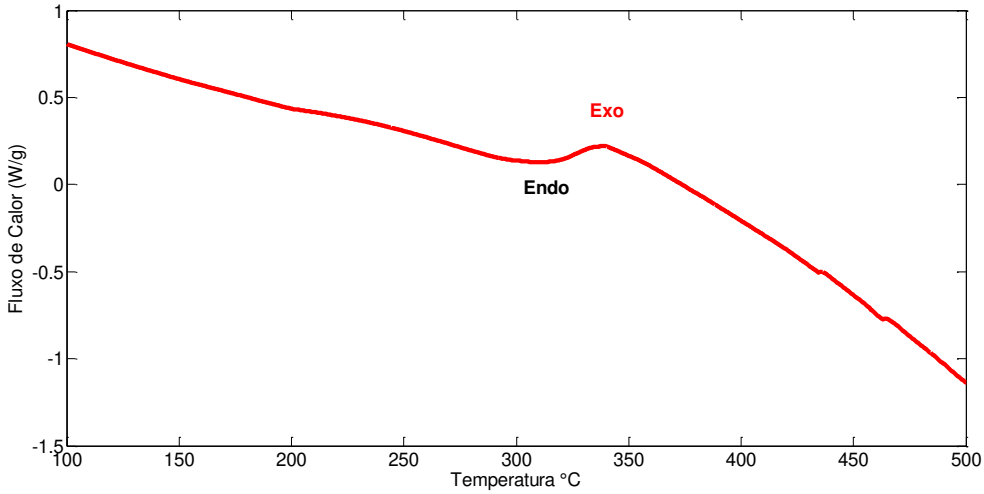


Figura 4. 54 Curva DSC para o bagaço de cana tratado com soda 9% e antraquinona 0,3% durante 3 horas (SAQ +1) Taxa de Aquecimento 2°C/min

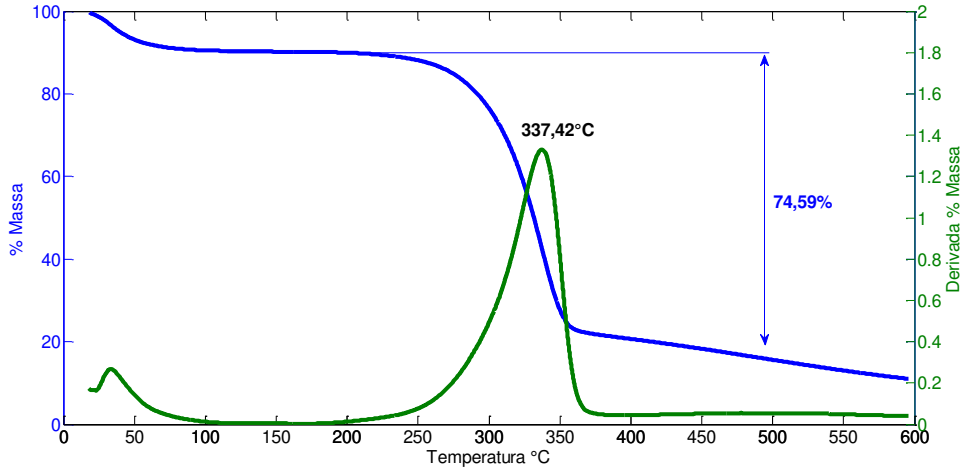


Figura 4. 55 Curvas TG/DTG para o bagaço de cana tratado com soda 9% e antraquinona 0,3% durante 3 horas (SAQ +1) Taxa de Aquecimento 5°C/min

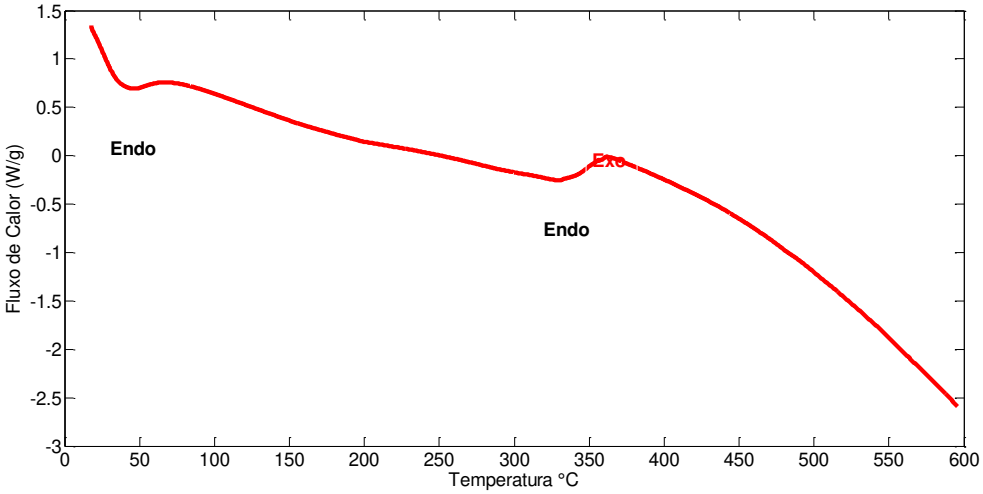


Figura 4. 56 Curva DSC para o bagaço de cana tratado com soda 9% e antraquinona 0,3% durante 3 horas(SAQ +1) Taxa de Aquecimento 5°C/min

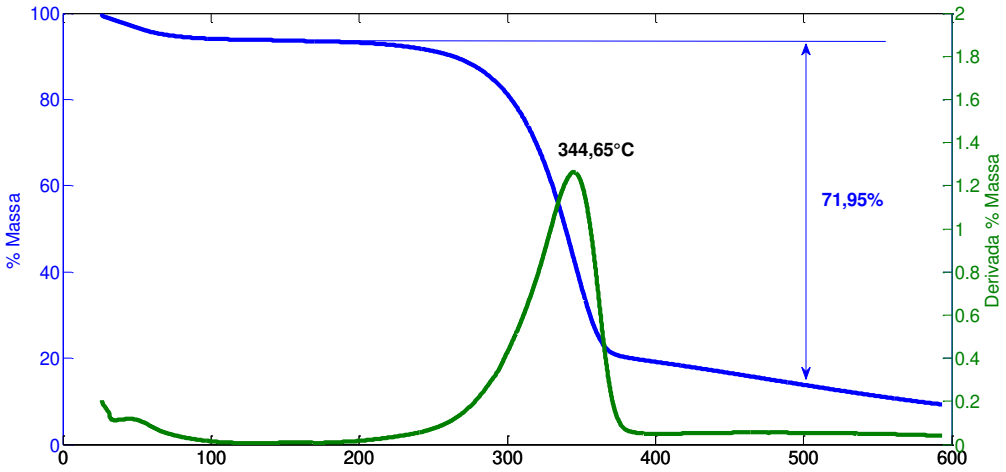


Figura 4. 57 Curvas TG/DTG para o bagaço de cana tratado com soda 9% e antraquinona 0,3% durante 3 horas (SAQ +1) Taxa de Aquecimento 10°C/min

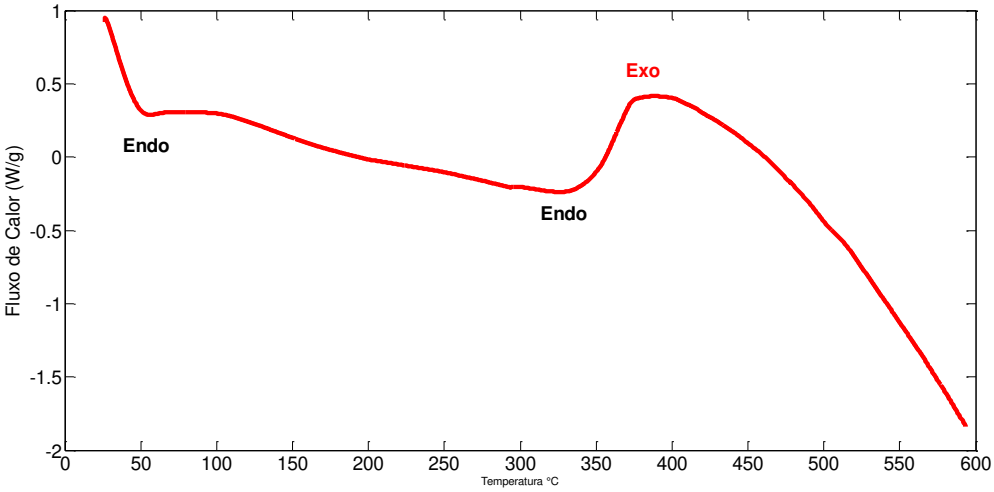


Figura 4. 58 Curva DSC para o bagaço de cana tratado com soda 9% e antraquinona 0,3% durante 3 horas (SAQ +1) Taxa de Aquecimento 10°C/min

4.3.4 Variações de Perda de Massa em função das taxas de aquecimento

As análises térmicas realizadas indicaram uma variação de perda de massa em função das taxas de aquecimento para as três amostras estudadas, o que pode ser verificado na tabela 4.12.

Tabela 4. 12 Perdas de Massa (%) obtidas entre 150°C e 500°C em função das diferentes taxas de aquecimento utilizadas nas análises térmicas para o bagaço de cana *in natura*, bagaço de cana tratado com soda e bagaço de cana tratado com soda e antraquinona.

Taxa de Aquecimento	Perda de Massa (%)		
	Bagaço in natura	SO -1	SAQ +1
1°C/min	79,79	88,11	83,94
2°C/min	73,25	80,61	79,05
5°C/min	72,97	75,35	74,59
10°C/min	70,87	73,86	71,95

A tabela 4.12 mostra que as perdas de massa diferem de uma amostra para outra, mas todos os valores de perda de massa diminuem a medida que as taxas de aquecimento aumentam. Isso acontece com as três amostras analisadas. De acordo com ZANATA 2012, a amplitude da porcentagem de perda de massa nas etapas do processo de conversão realmente varia de um componente para o outro, o que pode ser explicado por diferenças estruturais inerentes e por causa da natureza das amostras. Em geral o que se observa é que quanto maior a quantidade de lignina existente menor é a taxa de perda de massa, o que

sugere uma correlação entre a perda de massa com o teor de lignina da amostra. Como a lignina é composta por vários anéis aromáticos ramificados, a atividade química das suas substâncias componentes é muito ampla, sendo que a sua degradação ocorre lentamente numa larga faixa de temperatura, tornando a mesma mais estável termicamente. Esta afirmação pode ser comprovada com os dados apresentados na tabela 20. O bagaço de cana *in natura* cuja porcentagem de lignina presente na sua composição foi igual a 20,57% apresentou os menores valores de perda de massa quando comparado às amostras tratadas. No caso das amostras que sofreram o tratamento alcalino esse fato não foi comprovado. A amostra SAQ +1, correspondente ao bagaço tratado com soda 9% e antraquinona 0,3% por um período de três horas, apresentou a menor porcentagem de lignina (1,22%), portanto deveria apresentar a maior perda de massa, o que na realidade não acontece. As maiores porcentagens de perda de massa foram encontradas nas amostras tratadas com soda 3% durante uma hora (SO -1), sendo que nesta, a quantidade de lignina residual apresentada foi de 7,10%. Isto indica que a presença de antraquinona provavelmente causou uma certa estabilização da amostra "dificultando" assim sua degradação, o que seria outro indício da vantagem de aplicação da antraquinona no processo de polpação alcalina. Vários estudos mostraram essas vantagens. FRAGA *et al* 2002 avaliaram a polpação soda de *pinus taeda* com adição de antraquinona e verificaram um aumento no rendimento da polpa produzida e intensificação na deslignificação mostrando uma maior eficiência. MORAIS *et al* 1999 aplicaram o processo soda/antraquinona e organossolve para produção de polpas de fibras e de medulas do bagaço de cana-de-açúcar e concluíram que os métodos de polpação empregados resultaram em polpas de muito boa qualidade, que podem ser classificadas como polpas químicas, sendo adequadas à preparação de carboximetilcelulose e outros derivados e verificaram ainda que a polpação soda/AQ levou à obtenção de polpas contendo celulose menos degradada. Segundo COSTA *et al* 2008 que estudaram a produção de fibras têxteis a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar realizaram polpação alcalina com soda e antraquinona e obtiveram uma celulose com elevada capacidade de absorção (na faixa de 60 – 86%) o que torna as fibras interessantes para determinadas aplicações médicas. Para verificar essa eficiência da antraquinona no processo de polpação alcalina, foram aplicados métodos quantitativos nas curvas

termogravimétricas obtidas a fim de determinar a energia de ativação aparente (Ea) relacionada à decomposição térmica de cada uma das amostras.

4.4Estudo cinético

A cinética de decomposição térmica das amostras foi analisada pelo método de Flynn & Wall (ASTM E1641). A tabela 4.14 mostra as temperaturas iniciais (Ti), máximas (Tm) e finais (Tf) para os estágios de decomposição, os resultados da Energia de ativação aparente (Ea) e o fator pré exponencial (A) para o bagaço de cana *in natura*. A decomposição térmica da celulose consiste em três estágios conforme apresentado nas figuras 4.35, 4.37, 4.39 e 4.41 A perda de massa inicial que ocorre em temperaturas inferiores à 100°C, corresponde a evaporação da água presente na amostra. O segundo estágio que vai até aproximadamente 450°C e que apresenta perda de massa mais significativa se refere ao principal processo de decomposição (degradação da hemicelulose, celulose e início da degradação da lignina) e o último estágio corresponde à degradação da lignina residual. Os picos de temperaturas obtidos nas curvas DTG correspondem às temperaturas nas quais a taxa de decomposição alcança o valor máximo (Tm). Os valores de porcentagem em massa analisados foram determinados considerando a variação num intervalo de temperatura calculado através da temperatura de decomposição máxima (Tm) ± 15°C. Para estes intervalos, a porcentagem em massa variou entre 61% e 33% no caso da decomposição da celulose, de 60% a 65% para a lignina e de 80% a 85% para a hemicelulose. De acordo com os resultados obtidos, é possível estabelecer uma relação entre a taxa de aquecimento e a energia de ativação aparente (Ea), relação essa inversamente proporcional: quanto maior a taxa menor a energia de ativação. Isto deve ser atribuído a maiores taxas de transferência de calor. SEYE *et al* 2003 também notaram essa relação quando fizeram um estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. Outro fato observado é que a energia de ativação também diminui quando a porcentagem em massa aumenta. No entanto, essas variações nos valores de Ea são muito sutis. Se considerarmos o desvio padrão podemos dizer que o valor da energia de ativação para a decomposição da celulose do bagaço de cana *in natura* está em torno de 171 KJ/mol. No caso da decomposição da lignina percebe-se que a energia de ativação praticamente não varia em função das taxas de aquecimento, mas ocorre uma variação mais significativa para as diferentes porcentagens em massa (aproximadamente 4%), sendo que

para porcentagem de massa de 60% a energia de ativação calculada foi de 164 KJ/mol enquanto que para 65% a energia de ativação foi de 157 KJ/mol. Para a decomposição da hemicelulose, que ocorre em temperaturas mais baixas, os valores de energia de ativação só variam em relação às porcentagens em massa e não com as taxas de aquecimento. Neste caso, a variação corresponde a 2% apenas, sendo os valores de energia de ativação calculados 107 KJ/mol e 105 KJ/mol para 80% e 85% de porcentagem de massa, respectivamente.

Para avaliar o impacto dos tratamentos alcalinos nos parâmetros cinéticos da decomposição térmica do bagaço foram calculadas as energias de ativação aparentes (Ea) e os fatores pré-exponenciais para as amostras SAQ +1 (soda 9% e antraquinona 0,3%) e SO -1 (soda 3%). De acordo com a tabela 4.15 nota-se uma leve diminuição da energia de ativação (Ea) à medida que as taxas de aquecimento aumentam. Para os bagaços polpados, assim como na amostra *in natura*, também se oberva que as maiores variações de energia de ativação ocorrem quando as taxas de perda de massa também variam: quanto maiores as perdas de massa, menores os valores de energia de ativação. Para a amostra tratada com soda e antraquinona e considerando a variação das porcentagens em massa entre 35% e 55%, verificou-se uma variação da energia de ativação de aproximadamente 15%. Para uma porcentagem em massa de 35% o valor da energia de ativação é aproximadamente 187 KJ/mol e para 55% a energia de ativação vale 164 KJ/mol.

No caso das amostras tratadas somente com soda, a variação das energias de ativação calculadas também apresentou a mesma tendência do tratamento com soda e antraquinona. A variação de porcentagem em massa analisada foi a mesma considerada no tratamento anterior. Para porcentagem em massa de 35% o valor de energia de ativação calculado foi de 169 KJ/mol enquanto que para 55% a energia de ativação obtida foi de 145 KJ/mol. Neste caso a variação correspondeu a aproximadamente 17%. Fica claro que existe uma influência do valor da conversão da decomposição na energia de ativação. Quanto maior a perda de massa (diferença entre a porcentagem inicial e porcentagem em massa obtida numa determinada temperatura), maior a energia de ativação, ou seja, a energia de ativação necessária para se atingir elevados níveis de decomposição também deve ser alta. Como a energia de ativação representa a barreira que deve ser transposta para que a reação tenha início, quanto maior for a energia de ativação requerida, mais estável será a amostra.

Comparando então os dois tratamentos, percebe-se que a polpação alcalina na presença de antraquinona promoveu maior estabilidade térmica às amostras uma vez que apresentou maiores valores de energia de ativação. Os valores de energia de ativação para a degradação térmica da celulose, referentes ao tratamento com soda e antraquinona para porcentagens em massa de 35%, 40%, 45%, 50% e 55%, apresentaram respectivamente aumentos de 11%, 12%, 12%, 15% e 13% em relação às amostras tratadas somente com soda para todas as taxas de aquecimento analisadas (a variação de energia de ativação em função das taxas não foi significativa). Outro fato que pode ser observado, referente aos tratamentos realizados, diz respeito à variação nas temperaturas de início (Ti) de decomposição em relação ao bagaço *in natura*.

Analisando todos os termogramas e as tabelas 4.14 e 4.15 nota-se que as amostras submetidas ao tratamento alcalino apresentaram de fato um aumento na estabilidade térmica uma vez que os valores das temperaturas de início de decomposição aumentaram, ou seja, as amostras tratadas começam a degradar em temperaturas mais elevadas. O processo de polpação, ao qual as fibras foram submetidas, resultou na perda dos compostos solúveis do bagaço (hemicelulose e parte da lignina). Segundo SANCHEZ *et al* 2010, a degradação do bagaço ocorre em duas etapas principais. A primeira corresponde à despolimerização térmica da hemicelulose e a quebra das ligações glicosídicas da celulose. A segunda está relacionada com a decomposição da α-celulose. Logo, essa adicional resistência à decomposição térmica pode ter sido fornecida por esses rearranjos estruturais importantes durante o tratamento. Por outro lado, considerando as análises realizadas para as mesmas porcentagens em massa (35%, 40% e 45%) verifica-se uma diminuição nas energias de ativação do bagaço tratado com soda (sem antraquinona) em relação ao bagaço de cana *in natura*. Para a porcentagem em massa igual a 35%, a energia de ativação calculada para o bagaço *in natura* foi de 172 KJ/mol enquanto que para o bagaço tratado com soda foi de 169 KJ/mol. Para 40% e 45% em massa, as energias de ativação do bagaço *in natura* e bagaço tratado com soda foram 171 KJ/mol e 162 KJ/mol e 170 KJ/mol e 157 KJ/mol, respectivamente. Entretanto, se considerarmos o desvio padrão calculado para os valores de energia de ativação, essa variação praticamente não apresenta efeito significativo. SANCHEZ *et al* 2010 comprovaram esse aumento na estabilidade térmica do bagaço tratado com solução alcalina de hidróxido de sódio quando estudaram a influência

deste tratamento químico nas propriedades das fibras de bagaço de cana reforçadas com resina de poliéster insaturado. O fator pré-exponencial A corresponde à constante de proporcionalidade entre as concentrações dos reagentes e a velocidade com que as moléculas colidem. De acordo com SESTAK & BERGGREN 1971, muitas teorias foram propostas com o objetivo de dar um significado verdadeiro ao fator pré-exponencial (A). Normalmente se afirma que o fator pré-exponencial engloba muitas constantes descrevendo o estado inicial da amostra como o fator tri-dimensional da forma da partícula, massa molar, densidade e fatores estequiométricos da reação química. MIRANDA 2009 constatou que baixos valores do fator pré-exponencial revelam pequenos choques entre as moléculas relativas aos componentes do bagaço de cana. Para o bagaço de cana *in natura*, os valores do fator pré-exponencial (lnA) obtidos foram $31\pm2s^{-1}$ para a celulose, $33\pm2s^{-1}$para o lignina e $25\pm2s^{-1}$para a hemicelulose. A maior variação do lnA observado entre a degradação da hemicelulose e a degradação da lignina corresponde ao início da pirólise. A degradação da lignina associada à decomposição completa da celulose apresentou valores de lnA praticamente constantes demonstrando estabilidade nas colisões entre as moléculas. Para o bagaço de cana tratado com soda os valores de lnA encontrados foram $33\pm3s^{-1}$ e $30\pm5s^{-1}$ em presença e ausência de antraquinona respectivamente. A proximidade entre esses valores indica que a antraquinona não interfere na velocidade de colisão entre os componentes do bagaço após o tratamento. A tabela 4.13 mostra os parâmetros cinéticos (energia de ativação, Ea e fator pré-exponencial, lnA) para as amostras analisadas. De acordo com essa tabela é possível verificar a ação antioxidante da antraquinona que proporcionou um aumento na energia de ativação aparente

para a celulose obtida a partir do bagaço-de-cana tratado em meio alcalino.

Tabela 4. 13 Parâmetros cinéticos: Energia de Ativação (Ea) e fator pré-exponencial obtidos para o bagaço de cana in natura e para o bagaço tratado com soda e soda/AQ.

Amostra	**Energia de Ativaçao (Ea) KJ/mol**			**Fator Pré-Exponencial (lnA) s^{-1}**		
Componentes	**Celulose**	**Hemicelulose**	**Lignina**	**Celulose**	**Hemicelulose**	**Lignina**
Bagaço in Natura	171	106	161	31	25	33
Bagaço Tratado com Soda	157	----	----	30	----	----
Bagaço Tratado com Soda/AQ	177	----	----	33	----	----

Tabela 4. 14 Temperaturas iniciais (Ti), máximas (Tm), finais (Tf) dos estágios de decomposição do bagaço de cana *in natura* e parâmetros cinéticos, energia de ativação aparente (Ea), fator pré-exponencial (A) e logaritmo neperiano (lnA) obtidos pelo método de Flynn & Wall (ASTM E 1641) para diferentes taxas de aquecimento (β).

Amostra	Taxa Aquecimento (β) °C/min	Ti(°C)	Tm(°C)	Tf(°C)	Perda de Massa α (%)	Ea (KJ/mol)	ln A	A
CN	1	299	313	337	25	172 +/- 8	31 +/- 2	2,9E+13
CN	2	305	326	348	25	172 +/- 8	31 +/- 2	2,0E+13
CN	5	324	341	365	25	171 +/- 8	30 +/- 2	1,7E+13
CN	10	326	353	382	25	171 +/- 8	30 +/- 2	1,2E+13
CN	1	299	313	337	30	172 +/- 7	31 +/- 1	3,5E+13
CN	2	305	326	348	30	172 +/- 7	31 +/- 1	2,5E+13
CN	5	324	341	365	30	171 +/- 7	31 +/- 2	2,1E+13
CN	10	326	353	382	30	171 +/- 7	31 +/- 2	4,3E+13
CN	1	299	313	337	35	172 +/- 7	31 +/- 2	4,3E+13
CN	2	305	326	348	35	172 +/- 7	31 +/- 2	3,0E+13
CN	5	324	341	365	35	172 +/- 7	32 +/- 2	7,4E+13
CN	10	326	353	382	35	171 +/- 7	32 +/- 1	5,2E+13
CN	1	299	313	337	40	171 +/- 7	32 +/- 2	5,1E+13
CN	2	305	326	348	40	171 +/- 7	32 +/- 2	1,0E+14
CN	5	324	341	365	40	171 +/- 7	32 +/- 2	8,8E+13
CN	10	326	353	382	40	170 +/- 7	32 +/- 1	6,2E+13
CN	1	299	313	337	45	170 +/- 6	32 +/- 2	6,0E+13
CN	2	305	326	348	45	170 +/- 7	32 +/- 2	1,2E+14
CN	5	324	341	365	45	170 +/- 7	32 +/- 2	1,0E+14
CN	10	326	353	382	45	169 +/- 7	32 +/- 1	7,3E+13
CN LIG	1	233	266	288	60	165 +/- 7	33 +/- 2	2,7E+14
CN LIG	2	239	278	298	60	164 +/- 7	33 +/- 2	1,9E+14
CN LIG	5	253	290	313	60	164 +/- 7	33 +/- 2	1,7E+14
CN LIG	10	265	301	323	60	164 +/- 7	33 +/- 2	3,3E+14
CN LIG	1	233	266	288	65	157 +/- 7	32 +/- 2	1,1E+14
CN LIG	2	239	278	298	65	157 +/- 7	32 +/- 2	7,9E+13
CN LIG	5	253	290	313	65	157 +/- 7	33 +/- 2	2,0E+14
CN LIG	10	265	301	323	65	157 +/- 7	33 +/- 2	1,4E+14
CN HEM	1	168	190	218	80	107 +/- 7	25 +/- 2	5,2E+10
CN HEM	2	175	199	225	80	107 +/- 7	25 +/- 2	1,0E+11
CN HEM	5	186	211	231	80	107 +/- 7	24 +/- 2	3,0E+10
CN HEM	10	196	222	249	80	107 +/- 7	25 +/- 2	6,1E+10
CN HEM	1	168	190	218	85	105 +/- 5	26 +/- 2	1,8E+11
CN HEM	2	175	199	225	85	105 +/- 5	26 +/- 2	1,2E+11
CN HEM	5	186	211	231	85	105 +/- 5	25 +/- 1	1,1E+11
CN HEM	10	196	222	249	85	105 +/- 5	26 +/- 2	2,1E+11

Tabela 4. 15 Temperaturas iniciais (Ti), máximas (Tm), finais (Tf) dos estágios de decomposição do bagaço de cana tratado com soda (SO-1) e soda /antraquinona (SAQ+1) , energia de ativação aparente (Ea) e fator pré-exponencial (A), método de Flynn & Wall (ASTM E 1641)

Amostra	Taxa Aquecimento (β) °C/min	Ti(°C)	Tm(°C)	Tf(°C)	Perda de Massa α (%)	Ea (KJ/mol)	ln A	A
SAQ +1	1	217	305	363	35	188 +/- 11	34 +/- 2	9,2E+14
SAQ +1	2	225	310	375	35	188 +/- 11	35 +/- 2	1,8E+15
SAQ +1	5	248	337	389	35	187 +/- 11	35 +/- 2	1,6E+15
SAQ +1	10	251	345	430	35	187 +/- 11	35 +/- 2	1,1E+15
SAQ +1	1	217	305	363	40	181 +/- 12	34 +/- 3	4,0E+14
SAQ +1	2	225	310	375	40	181 +/- 12	34 +/- 3	7,9E+14
SAQ +1	5	248	337	389	40	181 +/- 12	34 +/- 3	6,9E+14
SAQ +1	10	251	345	430	40	181 +/- 12	34 +/- 2	4,8E+14
SAQ +1	1	217	305	363	45	176 +/- 12	33 +/- 3	1,7E+14
SAQ +1	2	225	310	375	45	176 +/- 12	33 +/- 3	3,3E+14
SAQ +1	5	248	337	389	45	176 +/- 12	33 +/- 3	2,9E+14
SAQ +1	10	251	345	430	45	176 +/- 12	33 +/- 3	2,0E+14
SAQ +1	1	217	305	363	50	174 +/- 12	33 +/- 3	2,0E+14
SAQ +1	2	225	310	375	50	174 +/- 13	34 +/- 3	3,9E+14
SAQ +1	5	248	337	389	50	174 +/- 12	33 +/- 3	3,4E+14
SAQ +1	10	251	345	430	50	174 +/- 12	33 +/- 2	2,4E+14
SAQ +1	1	217	305	363	55	165 +/- 13	32 +/- 3	8,2E+13
SAQ +1	2	225	310	375	55	165 +/- 13	32 +/- 3	5,7E+13
SAQ +1	5	248	337	389	55	164 +/- 13	32 +/- 3	5,0E+13
SAQ +1	10	251	345	430	55	164 +/- 13	32 +/- 3	1,0E+14
SO -1	1	190	288	338	35	169 +/- 18	31 +/- 4	4,3E+13
SO -1	2	215	312	350	35	169 +/- 19	31 +/- 4	3,0E+13
SO -1	5	223	323	362	35	169 +/- 18	32 +/- 4	7,6E+13
SO -1	10	237	340	387	35	168 +/- 18	32 +/- 4	5,3E+13
SO -1	1	190	288	338	40	163 +/- 19	31 +/- 4	1,9E+13
SO -1	2	215	312	350	40	162 +/- 19	30 +/- 4	1,3E+13
SO -1	5	223	323	362	40	162 +/- 19	31 +/- 4	3,2E+13
SO -1	10	237	340	387	40	162 +/- 19	31 +/- 4	2,2E+13
SO -1	1	190	288	338	45	157 +/- 20	30 +/- 4	7,8E+12
SO -1	2	215	312	350	45	157 +/- 21	29 +/- 4	5,4E+12
SO -1	5	223	323	362	45	157 +/- 21	30 +/- 5	1,4E+13
SO -1	10	237	340	387	45	157 +/- 21	30 +/- 4	9,4E+12
SO -1	1	190	288	338	50	152 +/- 21	29 +/- 5	3,3E+12
SO -1	2	215	312	350	50	151 +/- 21	28 +/- 4	2,3E+12
SO -1	5	223	323	362	50	151 +/- 21	29 +/- 5	5,6E+12
SO -1	10	237	340	387	50	151 +/- 21	29 +/- 4	3,9E+12
SO-1	1	190	288	338	55	145 +/- 22	28 +/- 5	1,4E+12
SO -1	2	215	312	350	55	145 +/- 22	28 +/- 5	9,4E+11
SO -1	5	223	323	362	55	145 +/- 22	28 +/- 5	2,3E+12
SO -1	10	237	340	387	55	145 +/- 21	28 +/- 5	1,6E+12

5. CONCLUSÕES

O planejamento fatorial 2^3 realizado para avaliar a diferença entre os tratamentos alcalinos mostrou que todas as variáveis analisadas e as interações entre elas foram significativas na extração da lignina e consequentemente no processo de deslignificação. Para a extração da holocelulose as variáveis mais significativas em ordem de relevância foram: concentração de antraquinona, concentração de soda, interação entre as concentrações, tempo de cozimento e a interação entre a concentração de soda e o tempo de cozimento. Na análise da quantidade de celulose disponível a variável que apresentou maior significância foi o tempo de polpação.

As condições que proporcionaram a maior quantidade de celulose disponível e a menor quantidade de lignina residual (maior taxa de deslignificação) foram: polpação alcalina com 9% de soda e 0,3% de antraquinona durante 3 horas.

A análise termogravimétrica para o bagaço de cana *in natura* mostrou através das curvas TG/DTG quatro picos de temperatura bem definidos para todas as taxas de aquecimento avaliadas. O primeiro pico se refere à perda de umidade, o segundo corresponde à decomposição da hemicelulose e de uma porção inicial de lignina, uma vez que estas apresentam faixas de temperatura de degradação sobrepostas, o terceiro pico representa parte da decomposição da lignina e o início da decomposição da celulose e o último pico indica a degradação completa da celulose e da lignina remanescente. A curva DSC correspondente ao bagaço de cana *in natura* apresentou picos endotérmicos nas temperaturas correspondentes aos picos mostrados nas curvas DTG. Esses eventos endotérmicos evidenciam a perda de umidade e o início da decomposição da hemicelulose e da celulose. Observa-se ainda um pico exotérmico correspondente aos processos térmicos associados às várias etapas de decomposição que ocorrem simultaneamente, neste caso a celulose e lignina, provocando a liberação de calor.

Para os tratamentos alcalinos, as curvas TG/DTG apresentaram dois picos de temperatura referentes à perda de umidade da amostra e à decomposição da celulose. As temperaturas máximas de decomposição da celulose foram menores que a temperatura

máxima de decomposição da celulose obtida para o bagaço de cana *in natura*, efeito que está relacionado ao tipo de composição de cada biomassa.

As perdas de massa variaram de uma amostra para outra devido à sua natureza e às diferenças estruturais. O bagaço de cana *in natura* apresentou os menores valores de perda de massa uma vez que tem a maior quantidade de lignina na sua composição (20,57%). A lignina, por ser uma molécula muito complexa é mais estável termicamente. Assim, quanto maior a quantidade de lignina existente menor deveria ser a taxa de perda de massa. No entanto, o bagaço de cana tratado na melhor condição de polpação, mesmo apresentando a menor porcentagem de lignina residual, não apresentou as maiores taxas de perda de massa. Os valores mais elevados para essa perda foram obtidos para o bagaço de cana de açúcar tratado com soda 3% durante uma hora, o que indica que a antraquinona através da sua atividade antioxidante causou uma estabilização da amostra "dificultando" sua degradação.

Os parâmetros cinéticos, energia de ativação (Ea) e logaritmo neperiano do fator pré-exponencial (lnA) médios, calculados para a degradação da hemicelulose do bagaço de cana de açúcar *in natura* foram 106±6 $KJ.mol^{-1}$ e 25±2 s^{-1}. Para a degradação da lignina e da celulose também presentes no bagaço *in natura* esses valores foram 161$KJ.mol^{-1}$ e 33s^{-1}e 171 $KJ.mol^{-1}$ e 31 s-1, respectivamente. As amostras de bagaço de cana tratadas com soda 3% durante uma hora apresentaram para a degradação da celulose uma energia de ativação média igual a 156 $KJ.mol^{-1}$ e 30 s^{-1} e as amostras tratadas com 9% de soda e 0,3% de antraquinona durante três horas, apresentaram valores de energia de ativação (Ea) e fator pré exponencial (lnA) iguais a 177$KJ.mol^{-1}$ e 33 s^{-1}. A ação antioxidante da antraquinona fica evidenciada através dos valores de energia de ativação calculados. Para o bagaço tratado somente com soda, na ausência de antraquinona e durante uma hora, observou-se uma queda no valor da energia de ativação em relação ao bagaço de cana *in natura* devido à degradação da celulose em função do ataque alcalino. Para o tratamento realizado em presença de antraquinona, mesmo em condições mais severas (maior concentração de soda e maior tempo de cozimento) houve um aumento na energia de ativação em relação ao bagaço *in natura*.

A comparação entre os dois tratamentos alcalinos mostrou que a polpação alcalina na presença de antraquinona promoveu maior estabilidade térmica às amostras uma vez que

apresentou maiores valores de energia de ativação e aumento na temperatura de início de decomposição, fazendo com que as amostras tratadas começassem a degradar em temperaturas mais elevadas. O processo de polpação, ao qual as fibras foram submetidas, resultou na perda dos compostos solúveis do bagaço (hemicelulose e parte da lignina), dessa forma, essa resistência à decomposição térmica adicional vem destes rearranjos estruturais durante o tratamento.

A presença de antraquinona além de melhorar a deslignificação, melhorou a qualidade da polpa celulósica obtida, pois promoveu um aumento na energia de ativação aparente (Ea)

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Analisar a qualidade da polpa celulósica, através da termogravimetria, para mesma condição de polpação na ausência de antraquinona;
- Realizar uma hidrólise ácida do bagaço tratado na melhor condição visando a produção de etanol;
- Utilizar o bagaço de cana tratado para a produção de biopolímeros como carboximetilcelulose, metilcelulose e acetato de celulose;
- Avaliar a viabilidade econômica desse tratamento alcalino como alternativa para a queima do bagaço excedente que não é usado na geração de energia nas usinas.
- Medir o grau de polimerização e a vsicosidade intrínseca da celulose obtida a partir do bagaço de cana tratado com soda e antraquinona para verificar se além da ação antioxidante, a antraquinona funciona como extensor de cadeia.

5. CONCLUSÕES

6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F. S. Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-Solid® para as madeiras de eucalipto. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

ALMEIDA, J.M., Estudos de maximização de rendimento e monitoramento da degradação dos constituintes da madeira de *Eucalyptus* em processo Kraft contínuo. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1999.

ALVES, S.S, FIGUEIREDO, J.L., Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Materials by Multistage Isothermal Thermogravimetry. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, n.13, p.123-134, 1988.

ARANTES, A.P. Uso de soluções hidrotrópicas na deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

AZZAM, A. M. Pretreatment of cane bagasse with hydrogen peroxide for enzymatic hydrolysis of cellulose and ethanol fermertation. Journal of Environmental Science and Health, v.24, n.4, p.421-433, 1989.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R.E., Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4 Ed. Porto Alegre: Bookman, 2010, 414p.

BIANCHI, M. L.,Polpação da Palha de Milho utilizando-se Diferentes Processos Organossolv. Dissertação (Mestrado em Ciências), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

BUSNARDO, C.A.; ODONE, C.C.N.; MENOCHELLI, S.; BORSSATTO, I.; GONZAGA, J.V.; FOELKEL, C.E.B. Estudo comparativo da qualidade da madeira de três procedências

de Eucalyptus saligna introduzidas na região de Guaíba-RS, em CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, São Paulo. Anais ...São Paulo: ABCP, 1982. p. 25.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C.; Planejamento de Experimentos usando o Statistica. Rio de Janeiro: E-Papers, 2003, 260p.

CAPEK-MÉNARD, E., JOLLEZ, P., CHONET, E., WAYMAN, M., DOAN, K., Pretreatment of waste paper for increased ethanol yields. Biotechnology Letters, v 14, p.985-988, 1992.

CARASCHI, J. C., CAMPANA, S. P., CURVELO, A. A., Preparação e Caracterização de Polpas para Dissolução obtidas a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Polímeros: Ciência e Tecnologia. p.24-29, 1996.

CLARK, T. A., MAKIE, K.L.,DARE, P.H., McDONALD, A.G., Steam explosion of the softwood *Pinus Radiata* with sulphur dioxide addition, II characterization. Journal of Wood Chemistry and Technology, v.9, p.135-166, 1989.

CORREIA,V. C. Produção e caracterização de polpa organossolve de bambu para reforço de matrizes cimentícias. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2011.

COSTA, S. M., PESSOA JR, A., MAZZOLA, P. G., MAGALHÃES, P.O., ROGERO, S. O., COSTA, S. A., Produção de fibras têxteis a partir de celulose do bagaço de cana-de-açúcar, em *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais,* Porto de Galinhas, 2008.

ERNESTO, V.A.R.T., Caracterização Térmica do Bagaço de Cana-de-Açúcar visando aproveitamento energético. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009

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

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

FERNANDES, D.M. Estudo da estabilidade térmica de blendas de poli(álcool vinílico)/lignina modificada. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química.Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

FERNÁNDEZ, M. A.V. Avaliação dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito-base magnésio para bambu. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

FRAGA, D. G., SILVA JR, F. G., GONÇALEZ, J. C.; Avaliação da polpação soda de *Pinus Taeda* com adição de antraquinona, em *CIADICYP 2002 - Iberoamerican congresson pulp and paper research,* Campinas, 2002.

GAMBARATO, B. C. Estabelecimento e validação de modelos de oxidação de ligninas.. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

GHARPURAY, M.M., LEE, Y.H., FAN, L.T., Structural modification of lignocellulosics by treatment to enhance enzymatic hydrolysis. Biotechnology. Bioengineering, v. 25, p. 157-172, 1983.

GOLDSTEIN, I. S. Organic Chemicals from Biomass. CRC Press. Inc., Florida, 1995.

GOMIDE, J. L., OLIVEIRA, R. C., Eficiência da antraquinona na polpação alcalina de eucalipto. Revista Árvore, Viçosa, v.3, n.2, p.208-220, 1979.

GOMIDE, J.L., OLIVEIRA, R.C., Eficiência da antraquinona na polpação alcalina de Eucalipto. O papel, v.41, n.1, p.67-72, 1980.

GRONLI, M. G.; VARHEGYI, G.; BLASI, C. D.; Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. Industrial and Engineering Chemistry Research, v.41, p.4201-4208, 2002.

GURGEL, L. V. A. Hidrólise Ácida do bagaço de cana-de-açúcar: estudo cinético de sacarificação de celulose para a produção de etanol. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

GURGEL, L. V. A., MARABEZI, K., RAMOS, L. A., CURVELO, A. A. S., Characterization of depolymerized residues from extremely low acid hydrolysis (ELA) of sugarcane bagasse cellulose: Effects of degree of polymerization, crystallinity and crystallite size on thermal decomposition. Industrial Crops ad Products, v.36, p.560-571, 2012.

HEIKKINEN, J. M.; Journal of Analytical and. Appied Pyrolysis 2004, v.71, p.883.

HON, D.N.S., Chemical Modification of cellulose. In: HON D.N.S (Ed). Lignocellulosic material chemical modification of lignocellulosic material. Hong Kong: Marcel Dekker, 1996, p.384.

JERÔNIMO, L. H. Adição de antraquinona na polpação alcalina e sua influência na branqueabilidade de celulose de *Eucalyptus Saligna* SMITH. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Faculdade de Engenharia Florestal. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1997.

JOAQUIM, A.P. Estudos das etapas de ativação no processo de benzilação da polpa de medula de bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

KLOCK, U., Muñiz, G. I. B., Hernandez, J. A., Andrade, A. S. Química da madeira. 2005.

LEE, D., YU, A. H. C., WONG, K. K. Y., *et al*. Evaluation of the enzymatic susceptibility of cellulosic substrates using specific hydrolysis rates and enzyme adsorption. Applied Biochemistry and Biotechnology, v.45/45, p.407–415, 1994.

LIMA, A. F., TURQUETTI, A., BARRETO, F., VENTURA, J. W., SILVEIRA, P.R.P., Antraquinona para redução das emissões de TRS: a experiência da RIOCELL, em Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, Anais... ABTCP: São Paulo, Nov 1993, p. 777.

6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MARABEZI, K., Estudo Sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado em Ciências), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MENÉNDEZ, C.J., TAVANI, E.L. NOLASCO, E.J. Kinetic Study of Isothermal and non-isothermal chlorination of a scheelite-wolframite concentrate with chlorine and sulphur dioxide. Thermochimica Acta, v.338, p.103-112, 1999.

MIRANDA, I. C. Aproveitamento energético a partir de resíduos de biomassa: bagaço e palha de cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

MONTEIRO, D.S. Reciclagem Química do Jornal para a Produção de Membranas de Acetato de Celulose pelo processo de acetilação homogêneo. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

MORAIS, L. C., CAMPANA FILHO, S. P., Carboximetilação de Polpas de Bagaço de Cana-de-Açúcar e Caracterização dos Materiais Absorventes Obtidos. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.out/dez, p.46–51, 1999.

MORIYA, R. Y.,Uso de xilanases e lacases de microorganisnos no branqueamento de polpas organosolv de palha de cana-de-açúcar e estudo dos derivados celulósicos obtidos. Tese (Mestrado em Engenharia Química), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.

MUNIR, S.; DAOOD, S. S.; NIMMO, W., CUNLIFFE, A. M.; GIBBS B. M.; Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugarcane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. Bioresource Technology, v.100, p.1413-1418, 2009.

OUNAS, A.; ABOULKAS, K.; EL HARFI,K.; BACAOUI, A.; YAACOUBI, A.; Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. Bioresource Technology, v.102, p.11234-11238, 2011.

PATURAU, J.M., By products of the cane sugar industry. Amsterdam: Science Publishers B V, 1989, v.11, p.36-41.

PIMENTEL, M. F., BARROS NETO, B. Calibração: uma revisão para químicos analíticos. Química Nova, v.19, n.3, p.268-277, 1995

ROBLES, Y.A.M., Utilização da antraquinona e polissulfetos como aditivos do processo Kraft para a produção de celulose de *Eucaliptus*. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1996.

SANCHEZ, E.M.S., CAVANI, C.S., LEAL, C.V., SANCHEZ, C.G.; Compósito de Resina de Poliéster Insaturado com Bagaço de Cana-de-Açúcar: Influencia do Tratamento das Fibras nas Propriedades. Revista Polímeros, v.20, n.3, p.194-200, 2010.

SANTOS, I.D.; Influência dos teores de lignin, holocelulose extrativos na densidade básica e contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

SANTOS, M. L., LIMA, O. J., NASSAR, E.J., CIUFFI, K.J., CALEFI, P.S. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. Química Nova, v.34, n.3, p.507-511, 2011.

SENNECA, O.; Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. Fuel Processing Technology, v.88, p.87-97, 2007.

SESTAK, J.; BERGGREN, G; Study of the kinetics of the solid-state reactions at increasing temperatures.Thermochimica Acta, v.3, p.1-12, 1971.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GOMEZ, E. O.; Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos, em *Proceedings of the 3º Encontro de Energia no Meio Rural,* 2000, Campinas, 2003.

SILVA F, J., GOMIDE, J. L., COLODETTE, J.L., OLIVEIRA FILHO, A.C.; Efeito da redução de sulfidez, com adição de antraquinona, nas emissões poluentes e na qualidade de

polpa kraftde Eucalipto, em Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, Anais... ABTCP: São Paulo, 2001b.

SILVA JR, F.G., RESENDE, A., TONELLI, E., SANTOS, J.T., ZÓLIO, A.; Experiências Industriais da Votorantim Celulose e Papel na polpação Kraft com uso de antraquinona e surfactante, em Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, Anais... ABTCP: São Paulo, 1997, p. 191.

SILVA, G., MATTOS, E.C., NAKAMURA, N.M., Aplicação da Calorimetria Exploratória Diferencial no Estudo da Cinética de Transição αα δ HMX. Química Nova, v.27, n.6, p.889-891, 2004.

SILVA, M.A., Estudo Térmico e cinético de precursores naturais de hormônios. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

STOLTZ, A. S.; Caracterização dos produtos da pirólise controlada da madeira de *Acacia Meransii* de Wild- Acácia Negra. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental), Universidade FEEVALE, Novo Hamburgo, 2010.

TAPPI STANDARDS – Testing Procedures of Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta, Estados Unidos, 1979.

UNIÃO DA AGROINDUSTRIA CANAVIEIRA DE SÃO PAULO (ÚNICA). Setor Sucroenergético. Disponível em :http://www.unica.com.br acesso em 13 de julho de 2012.

YANG, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, D.H., ZHENG, C.G., Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis. Energy fuel, v.86, p. 1781-1788, 2007.

ZAMBANIOTOU, A. A.; KANTARELIS, E. K.; THEODOROPOULOS, D. C.; Sunflower shell utilization for energetic purposes in an integrated approach of energy crops: laboratory study pyrolysis and kinetics. Bioresource Technology, v.99, p.3174-3181, 2008.

ZANATA, E. R. Estudo cinético da pirólise das biomassas : bagaço de mandioca, casca de soja e bagaço de cana. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2012.

ZHANG, X., XU, M., SUN, R., SUN, L., Study on biomass pyrolysis kinetics. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, v. 128, p.493-496, 2006.

APÊNDICE A

Tabela A. 1 Análise de Variância para os Tratamentos Codificados - Variáveis dependentes (respostas) avaliadas: Porcentagem de lignina residual, porcentagem de holocelulose, porcentagem de celulose obtida, razão entre a quantidade de celulose e lignina e relação entre a celulose e holocelulose

MEIO	TEMPO	TRAT	LIG	HOLO	CELULOSE	RELAÇÃO CEL/HOLO	RAZÃO CEL/LIG
-3	-1	A	22,58	61,96	48,99	0,79	2,17
-3	-1	A	22,49	60,58	50,00	0,83	2,22
-3	-1	A	22,53	61,22	49,34	0,81	2,19
3	1	D	21,96	62,00	53,92	0,87	2,46
3	1	D	22,99	61,88	54,00	0,87	2,35
3	1	D	22,48	62,33	53,97	0,87	2,40
3	-1	B	18,45	82,80	52,48	0,63	2,84
3	-1	B	18,36	82,55	51,96	0,63	2,83
3	-1	B	19,41	81,96	51,96	0,63	2,68
-3	1	C	21,70	78,40	49,50	0,63	2,28
-3	1	C	22,10	76,23	48,54	0,64	2,20
-3	1	C	21,90	76,55	48,65	0,64	2,22
-1	-1	I	5,07	92,93	90,40	0,97	17,83
-1	-1	I	7,67	94,35	88,35	0,94	11,52
-1	-1	I	7,37	93,77	88,33	0,94	11,99
1	1	L	1,44	97,03	95,25	0,98	66,14
1	1	L	1,84	96,85	94,77	0,98	51,51
1	1	L	1,31	96,78	95,01	0,98	72,53
1	-1	J	1,91	96,00	94,00	0,98	50,26
1	-1	J	2,05	96,67	94,52	0,98	46,11
1	-1	J	2,07	95,33	94,68	0,99	45,34
-1	1	K	4,54	96,34	92,00	0,96	20,26
-1	1	K	4,76	94,09	89,36	0,92	18,77
-1	1	K	4,65	95,22	89,11	0,94	19,16
-2	-1	E	7,00	93,35	88,63	0,95	12,66
-2	-1	E	7,37	94,35	89,22	0,95	12,11
-2	-1	E	9,18	93,85	88,79	0,95	9,67
2	1	H	1,70	98,00	91,80	0,94	54,00
2	1	H	1,84	96,08	89,60	0,93	48,69
2	1	H	1,38	95,06	90,70	0,95	65,72
2	-1	F	3,08	92,92	92,31	0,99	29,97
2	-1	F	3,61	93,51	92,31	0,99	25,57
2	-1	F	3,34	93,22	91,99	0,99	27,54
-2	1	G	2,03	91,34	88,46	0,99	43,58
-2	1	G	2,08	90,28	90,10	0,998	43,32
-2	1	G	2,05	90,81	89,65	0,99	43,73

Tabela A. 2 Resultados das Análises pelos Métodos Gravimétricos: Porcentagens de Lignina Residual, Holocelulose e Celulose Disponível

MEIO	TEMPO	LIGNINA	HOLOCELULOSE	CELULOSE
OS 50/50 (v/v)	1	22,58	61,963	48,99
OS 50/50 (v/v)	1	22,49	60,58	50,00
OS 50/50 (v/v)	1	22,53	61,22	49,34
OS 70/30 (v/v)	3	21,96	62,00	53,92
OS 70/30 (v/v)	3	22,99	61,88	54,00
OS 70/30 (v/v)	3	22,48	62,33	53,97
OS 70/30 (v/v)	1	18,45	82,8	52,48
OS 70/30 (v/v)	1	18,36	82,55	51,96
OS 70/30 (v/v)	1	19,41	81,96	51,96
OS 50/50 (v/v)	3	21,70	78,405	49,50
OS 50/50 (v/v)	3	22,10	76,23	48,54
OS 50/50 (v/v)	3	21,90	76,55	48,65
SODA 3% AQ 0,3%	1	5,07	92,93	90,40
SODA 3% AQ 0,3%	1	7,67	94,35	88,35
SODA 3% AQ 0,3%	1	7,37	93,77	88,33
SODA 9% AQ 0,3%	3	1,44	97,03	95,25
SODA 9% AQ 0,3%	3	1,84	96,85	94,77
SODA 9% AQ 0,3%	3	1,31	96,78	95,01
SODA 9% AQ 0,3%	1	1,91	96,00	94,00
SODA 9% AQ 0,3%	1	2,05	96,67	94,52
SODA 9% AQ 0,3%	1	2,07	95,33	94,68
SODA 3% AQ 0,3%	3	4,54	96,34	92,00
SODA 3% AQ 0,3%	3	4,76	94,09	89,36
SODA 3% AQ 0,3%	3	4,65	95,22	89,11
SODA 3%	1	7,00	93,35	88,63
SODA 3%	1	7,37	94,35	89,22
SODA 3%	1	9,18	93,85	88,79
SODA 9%	3	1,70	98,00	91,80
SODA 9%	3	1,84	96,08	89,60
SODA 9%	3	1,38	95,06	90,70
SODA 9%	1	3,08	92,92	92,31
SODA 9%	1	3,61	93,51	92,31
SODA 9%	1	3,34	93,22	91,99
SODA 3%	3	2,03	91,34	88,46
SODA 3%	3	2,08	90,28	90,10
SODA 3%	3	2,05	90,81	89,65

Tabela A. 3 Parâmetros avaliados na Análise de Variância (ANOVA) para a porcentagem de LIGNINA RESIDUAL no bagaço de cana-de-açúcar deslignificado.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus Liberdade	Média Quadrática	F	p
Interação	3331,021	1	3331,021	9399,339	0,0000
Tratamento	2658,160	11	241,651	681,880	0,0000
Erro	8,505	24	0,354		

Tabela A. 4 Parâmetros avaliados na Análise de Variância (ANOVA) para a porcentagem de CELULOSE no bagaço de cana-de-açúcar deslignificado.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus Liberdade	Média Quadrática	F	p
Interação	218190,2	1	218190,2	382300	0,0000
Tratamento	13044,5	11	1185,9	2078	0,0000
Erro	13,7	24			

Tabela A. 5 Parâmetros avaliados na Análise de Variância (ANOVA) para a porcentagem de HOLOCELULOSE no bagaço de cana-de-açúcar deslignificado

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus Liberdade	Média Quadrática	F	p
Interação	269811	1	269811	450584	0,0000
Tratamento	5642	11	513	857	0,0000
Erro	14,4	24	0,6		

Tabela A. 6 Parâmetros avaliados na Análise de Variância (ANOVA) para a RAZAO CELULOSE/LIGNINA no bagaço de cana-de-açúcar deslignificado

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus Liberdade	Média Quadrática	F	p
Interação	21356	1	21356	1168	0,00000
Tratamento	17001	11	1545,51	84,511	0,00000
Erro	439	24	18,29		

Tabela A. 7 Parâmetros avaliados na Análise de Variância (ANOVA) para a relação CELULOSE/HOLOCELULOSE no bagaço de cana-de-açúcar deslignificado.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus Liberdade	Média Quadrática	F	p
Interação	28,39	1	28,39	225868	0,0000
Tratamento	0,56	11	0,051	404,1	0,0000
Erro	0,003	24	0,00013		

Tabela A. 8 Valores Médios de porcentagem de LIGNINA RESIDUAL obtidos na Análise de Variância (ANOVA) dos tratamentos codificados para deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar.

Tratamento	Repetições	Média	Desvio padrão	Erro Padrão	IC -95%	IC +95%
A	3	22,533	0,045	0,026	22,421	22,645
D	3	22,476	0,515	0,297	21,197	23,756
B	3	18,740	0,581	0,336	17,294	20,185
C	3	21,900	0,200	0,115	21,403	22,396
I	3	6,703	1,422	0,821	3,169	10,236
L	3	1,530	0,276	0,159	0,843	2,216
J	3	2,010	0,087	0,050	1,793	2,226
K	3	4,650	0,110	0,063	4,376	4,923
E	3	7,850	1,166	0,673	4,952	10,747
H	3	1,640	0,235	0,136	1,054	2,225
F	3	3,343	0,265	0,153	2,685	4,001
G	3	2,053	0,025	0,014	1,990	2,115

Tabela A. 9 Valores Médios de porcentagem de CELULOSE obtidos na Análise de Variância (ANOVA) dos tratamentos codificados para deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar.

Tratamento	Repetições	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	IC -95%	IC +95%
A	3	49,443	0,512	0,296	48,169	50,717
D	3	53,963	0,040	0,023	53,862	54,063
B	3	52,133	0,300	0,173	51,387	52,879
C	3	48,896	0,525	0,303	47,591	50,201
I	3	89,026	1,189	0,686	86,072	91,981
L	3	95,010	0,240	0,138	94,411	95,606
J	3	94,400	0,355	0,205	93,516	95,283
K	3	90,156	1,601	0,924	86,178	94,134
E	3	88,880	0,305	0,176	88,122	89,637
H	3	90,700	1,100	0,635	87,967	93,432
F	3	92,203	0,184	0,106	91,744	92,662
G	3	89,403	0,847	0,489	87,298	91,508

Tabela A. 10 Valores Médios de porcentagem de HOLOCELULOSE obtidos na Análise de Variância (ANOVA) dos tratamentos codificados para deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar.

Tratamento	Repetições	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	IC -95%	IC +95%
A	3	61,254	0,692	0,399	59,534	62,973
D	3	62,070	0,233	0,134	61,491	62,648
B	3	82,436	0,431	0,249	81,365	83,508
C	3	77,061	1,174	0,677	74,144	79,978
I	3	93,683	0,713	0,412	91,909	95,456
L	3	96,886	0,128	0,074	96,566	97,207
J	3	96,000	0,670	0,386	94,335	97,664
K	3	95,216	1,125	0,649	92,422	98,011
E	3	93,850	0,500	0,288	92,607	95,092
H	3	96,380	1,492	0,861	92,672	100,088
F	3	93,216	0,295	0,170	92,483	93,949
G	3	90,810	0,530	0,305	89,493	92,126

Tabela A. 11 Valores Médios da RAZAO CEL/LIG obtidos na Análise de Variância (ANOVA) dos tratamentos codificados para deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar.

Tratamento	Repetições	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	IC -95%	IC +95%
A	3	2,193	0,025	0,014	2,130	2,255
D	3	2,403	0,055	0,031	2,266	2,540
B	3	2,783	0,089	0,051	2,560	3,005
C	3	2,233	0,041	0,024	2,129	2,336
I	3	13,780	3,515	2,029	5,047	22,512
L	3	63,393	10,775	6,221	36,624	90,161
J	3	47,236	2,646	1,527	40,662	53,810
K	3	19,396	0,772	0,446	17,477	21,316
E	3	11,480	1,591	0,918	7,526	15,433
H	3	56,136	8,713	5,030	34,490	77,782
F	3	27,693	2,204	1,272	22,218	33,168
G	3	43,543	0,207	0,119	43,028	44,058

Tabela A. 12 Valores Médios da RAZAO CEL/HOLO obtidos na Análise de Variância (ANOVA) dos tratamentos codificados para deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar**.**

Tratamento	Repetições	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	IC -95%	IC +95%
A	3	0,807	0,017	0,010	0,764	0,850
D	3	0,869	0,003	0,001	0,860	0,877
B	3	0,632	0,002	0,001	0,625	0,638
C	3	0,634	0,002	0,001	0,627	0,641
I	3	0,950	0,019	0,011	0,901	0,999
L	3	0,981	0,001	0,001	0,976	0,985
J	3	0,983	0,008	0,004	0,962	1,004
K	3	0,936	0,018	0,010	0,889	0,982
E	3	0,947	0,002	0,001	0,941	0,952
H	3	0,941	0,011	0,006	0,912	0,969
F	3	0,989	0,003	0,002	0,979	0,998
G	3	0,984	0,014	0,008	0,947	1,021

APÊNDICE B

Tabela B. 1 Matriz utilizada no planejamento fatorial 2^3 composta pelas variáveis independentes analisadas e pelas respostas : porcentagem de celulose (CEL), porcentagem de lignina (LIG), porcentagem de holocelulose (HOLO), razão entre as quantidades de celulose e lignina (RAZÃO), relação entre as quantidades de celulose e holocelulose

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentração Antraquinona (AQ)	1	1	1	1	1	1	1	1
Concentração de Soda	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1
Tempo (H)	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
AQxC	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1
AQxt	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
AQxCxt	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
Cxt	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
% Lignina	4,13	2,21	1,12	1,25	3,99	2,22	1,68	1,08
% Celulose	58,99	74,11	60,25	93,88	55,99	87,13	36,887	91,18
Razão Celulose/Lignina	14,29	33,37	53,93	74,88	14,03	39,23	21,98	84,58
% Holocelulose	93,11	91,88	87,12	77,87	92,12	92,57	88,46	83,99
Relação CEL/HOLO	0,63	0,81	0,69	0,96	0,61	0,94	0,42	0,97

9	10	11	12	13	14	15	16
-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1	-1	1	1	-1	-1	1	1
-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
-1	1	1	-1	-1	1	1	-1
1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
2,34	2,33	1,65	1,48	2,12	2,22	1,65	1,23
54,11	72,88	66,88	92,67	61,01	89,12	70,15	92,85
23,17	31,26	40,43	62,74	28,74	40,11	42,41	75,55
95,77	95,01	93,99	92,29	95,46	95,23	94,00	91,22
0,57	0,77	0,72	0,99	0,64	0,94	0,75	0,99

APÊNDICE B

Tabela B. 2 Estimativa dos efeitos principais e de interação no planejamento fatorial 2^3, utilizando o erro padrão para a porcentagem de celulose

Fator	Efeito	Erro padrão	t(8)	p	Coeficiente	Erro padrão Coeficiente
Média	72,381	2,028	35,676	0,00000	72,38	2,03
AQ	-5,152	4,057	-1,269	0,239799	-2,57	2,03
C	6,425	4,057	1,583	0,151929	3,21	2,03
t	28,696	4,057	7,072	0,000105	14,34	2,03
AQ x C	-4,931	4,057	-1,215	0,258837	-2,46	2,03
AQ x t	4,853	4,057	1,196	0,265872	2,42	2,03
C x t	5,415	4,057	1,334	0,218734	2,70	2,03
AQxCxt	5,006	4,057	1,233	0,252305	2,50	2,03

Tabela B. 3 Estimativa dos efeitos principais e de interação no planejamento fatorial 2^3, utilizando o erro padrão para a porcentagem de lignina

Fator	Efeito	Erro padrão	t(8)	p	Coeficiente	Erro padrão Coeficiente
Média	2,044	0,043	47,041	0,000000	2,04	0,04
AQ	0,333	0,086	3,830	0,005013	0,16	0,04
C	-1,304	0,086	-15,000	0,000000	-0,65	0,04
t	-0,581	0,086	-6,683	0,000155	-0,29	0,04
AQ x C	-0,554	0,086	-6,381	0,000213	-0,27	0,04
AQ x t	-0,454	0,086	-5,225	0,000797	-0,22	0,04
C x t	0,314	0,086	3,620	0,006775	0,15	0,04
AQxCxt	0,489	0,086	5,625	0,000495	0,24	0,04

Tabela B. 4 Estimativa dos efeitos principais e de interação no planejamento fatorial 2^3, utilizando o erro padrão para a porcentagem de holocelulose

Fator	Efeito	Erro padrão	t(8)	p	Coeficiente	Erro padrão Coeficiente
Média	91,256	0,405	225,103	0,000000	91,25	0,41
AQ	-5,732	0,810	-7,069	0,000105	-2,86	0,41
C	-5,275	0,810	-6,506	0,000187	-2,63	0,41
t	-2,494	0,810	-3,077	0,015184	-1,24	0,41
AQ x C	-2,783	0,810	-3,432	0,008921	-1,39	0,41
AQ x t	-1,129	0,810	-1,393	0,201042	-0,56	0,41
C x t	-2,051	0,810	-2,530	0,035252	-1,02	0,41
AQxCxt	-1,179	0,810	-1,454	0,183950	-0,58	0,41

Tabela B. 5 Estimativa dos efeitos principais e de interação no planejamento fatorial 2^3, utilizando o erro padrão para a razão celulose/lignina (RAZÃO)

Fator	Efeito	Erro padrão	t(8)	p	Coeficiente	Erro padrão Coeficiente
Média	42,543	2,360	18,021	0,000000	42,54	2,36
AQ	-1,015	4,721	-0,214	0,835163	-0,50	2,36
C	29,037	4,721	6,150	0,000274	14,51	2,36
t	25,342	4,721	5,367	0,000672	12,67	2,36
AQ x C	4,575	4,721	0,968	0,360928	2,28	2,36
AQ x t	6,615	4,721	1,401	0,198772	3,30	2,36
C x t	9,407	4,721	1,992	0,081454	4,70	2,36
AQxCxt	0,410	4,721	0,086	0,932934	0,20	2,36

Tabela B. 6 Estimativa dos efeitos principais e de interação no planejamento fatorial 2^3, utilizando o erro padrão para a relação entre as quantidades de celulose e holocelulose (CEL/HOLO

Fator	Efeito	Erro padrão	t(8)	p	Coeficiente	Erro padrão Coeficiente
Média	0,773	0,022	34,389	0,000000	0,77	0,02
AQ	-0,040	0,045	-0,909	0,389691	-0,02	0,02
C	0,073	0,045	1,637	0,140219	0,03	0,02
t	0,294	0,045	6,547	0,000179	0,14	0,02
AQ x C	-0,061	0,045	-1,363	0,209736	-0,03	0,02
AQ x t	0,037	0,045	0,823	0,433875	0,01	0,02
C x t	0,043	0,045	0,966	0,362281	0,02	0,02
AQxCxt	0,035	0,045	0,782	0,456300	0,01	0,02