

ANÁLISE DA EFICÊNCIA DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR, APÓS PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO, VISANDO A PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO (E2G)

Fernanda Cristina Saleh de Souza*
João Marcus Grillo Moraes Santos*
Leila Maria Aguilera Campos*
Luciene Santos de Carvalho*

Resumo

A produção de etanol, a partir da cana-de-açúcar, visando um progresso sustentável, tem levado ao desenvolvimento de novas políticas nacionais. Com esse propósito, viabiliza-se a bioconversão de parte do bagaço de cana via cadeias produtivas. O intuito de otimizar o processo para a produção do etanol de segunda geração(E2G) revela a importância crucial de cada etapa, como a de pré-tratamento, em razão da mesma interferir nas etapas posteriores. Este trabalho tem como objetivo analisar a eficiência das técnicas de caracterização do bagaço in natura e pré-tratado com ácido sulfúrico 1,45% (v/v), através da Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e da Termogravimetria(TG).

Palavras-chave: Pré-Tratamento; Etanol de segunda geração; Bagaço de cana-de-açúcar.

Abstract

The production of ethanol from sugar cane, aiming sustainable progress, has led to the development of new national policies. For this purpose, part of bagasse bioconversion is possible, via supply chains. The optimization of the production of second generation ethanol (E2G) process reveals the crucial importance of each step, as the pre-treatment, due to its interference in the later stages. The aim of the present study is to analyze the efficiency of the natural and pre-treated with sulfuric acid 1.45% (v/v) bagasse characterization techniques by the Region of Infrared Spectroscopy (FTIR) and Thermogravimetry (TG).

Keywords: Pre-treatments; Second generation ethanol; Sugarcane bagasse.

1. INTRODUÇÃO

A economia brasileira se destaca pelo grande investimento em pesquisas voltadas à viabilização e comercialização de combustíveis renováveis. Os benefícios atrelados à utilização desses biocombustíveis estão relacionados principalmente com os impactos econômicos e ambientais que os mesmos proporcionam. O uso de energias renováveis possibilita o sequestro de carbono, redução de gases estufa, melhoria da terra e o avanço da agricultura seguido do aumento da demanda de emprego, já que há uma grande área para cultivo de plantações a fim de serem utilizadas para produção de biocombustíveis (BALAT, 2011).

Além disso, a matriz energética brasileira se destaca abruptamente devido ao balanço energético nacional. Enquanto uma média mundial usufrui de apenas 14% de fontes

*Graduanda em Engenharia Química. Bolsista do CNPq proc. 800557/2014-0, fernandasaleh02@gmail.com

*Graduando em Engenharia Química. Bolsista da FAPESB n° bol2516/2014, jhonny.marcus@gmail.com

*Doutoranda em Engenharia Química, Doutorado Multi-Institucional em Engenharia Química UFBA/UNIFACS, leila.campos@pro.unifacs.br

*Doutora em Química Analítica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, luciene_car@hotmail.com

renováveis, o Brasil utiliza 46,8% (BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2010). A cana-de-açúcar, direcionada à produção de álcool no Brasil, corresponde ao insumo que garante a maior produtividade, com custo de produção consideravelmente inferior quando comparado ao etanol produzido nos demais países. De acordo com Silva e Strachman (2013), o destaque do etanol brasileiro se revela pela cana-de-açúcar ter um menor custo de biomassa em relação ao custo de produção. Como também, o país possui recursos naturais favoráveis e ascensão tecnológica em processo e produtos, fonte de pesquisa e desenvolvimento.

Diante do cenário nacional, em relação à produtividade total de cana-de-açúcar na safra 2014/15, evidencia-se uma ascensão em 2,0% em detrimento a safra anterior. O último levantamento revela uma estimativa de 671,69 milhões de toneladas moídas desta matéria-prima. Em decorrência disso, a produção de etanol total obteve um incremento de 1,47% em relação à safra 2013/14, e foi avaliado em 28,37 bilhões de litros do combustível (CONAB, 2014).

O etanol pode ser obtido a partir de diversas matérias-primas e o processo de produção utiliza diferentes tecnologias de conversão, que podem resultar em etanol de primeira ou segunda geração (E2G). Enquanto as tecnologias de primeira geração estão baseadas na fermentação alcoólica de carboidratos, no caso a cana-de-açúcar, a segunda geração consiste na produção de etanol celulósico a partir da quebra dos polissacarídeos presentes na parede celular vegetal dos resíduos lignocelulósicos (PITARELO *et. al.*, 2012).

Como um dos maiores produtores e exportadores de etanol de cana-de-açúcar no mundo, o Brasil também se destaca pela grande biodiversidade que resulta em quantidades significativas de biomassa (CHAVES, 2009). A grande predisposição do Brasil para a agricultura sucroalcooleira, aliada a uma quantidade significativa de resíduos de cana-de-açúcar, pode suprir o abastecimento das usinas através da utilização de tecnologias sustentáveis de forma a evidenciar vantagens socioambientais e aumentar, significativamente, o rendimento econômico através do uso da biomassa (CANILHA, 2010). Desta forma, é imprescindível estimular o investimento no desenvolvimento de rotas de produção de baixo custo que obtenham como produto final um combustível competitivo com o mercado.

Com o objetivo de otimizar o processo de obtenção de açúcares fermentescíveis, para posterior produção de etanol, torna-se necessária a realização de uma etapa de pré-tratamento, a fim de desestruturar o material lignocelulósico e com isso, facilitar o acesso das enzimas à celulose. Para a avaliação da eficiência do pré-tratamento, pode-se citar, dentre as principais

técnicas de caracterização, a Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Termogravimetria (TG).

2. BIOMASSA ENERGÉTICA

Há quatro fontes de biomassa que podem originar biocombustíveis: as derivadas de cultivos ricos em carboidratos ou amiláceos, que geram etanol; as derivadas de lipídios vegetais e animais, que geram biodiesel; a madeira, que pode gerar o metanol ou carvão vegetal e os resíduos e dejetos da agropecuária e da agroindústria, que podem gerar calor e energia elétrica (RODRIGUES, 2010; ERNESTO, 2009). Assim, independente da forma e da fonte de energia utilizada, a biomassa tem se mostrado um dos fatores mais determinantes de desenvolvimento econômico e social dos países industrializados. O Brasil tem vantagens comparativas na produção de biomassa energética e pode criar vantagens competitivas para ser o líder mundial do mercado de bioenergia (BORSCHIVER *et al.*, 2011).

Atualmente, os materiais lignocelulósicos são mais utilizados na produção de etanol devido à alta rentabilidade. Os mesmos podem ser divididos em três grupos principais, a saber, resíduos agroindustriais (bagaço de cana, casca de arroz, etc.), resíduos florestais (galhos, folhas etc.) e resíduos agrícolas (palha dos cereais). (CHRISOSTOMO, 2011). A Tabela 1 evidencia a produção residual anual e de bioetanol dos principais resíduos lignocelulósicos.

Tabela 1. Principais resíduos lignocelulósicos com suas respectivas produções residuais e de bioetanol.

Fonte: Santos, 2012; Rosa, 2011 (adaptada).

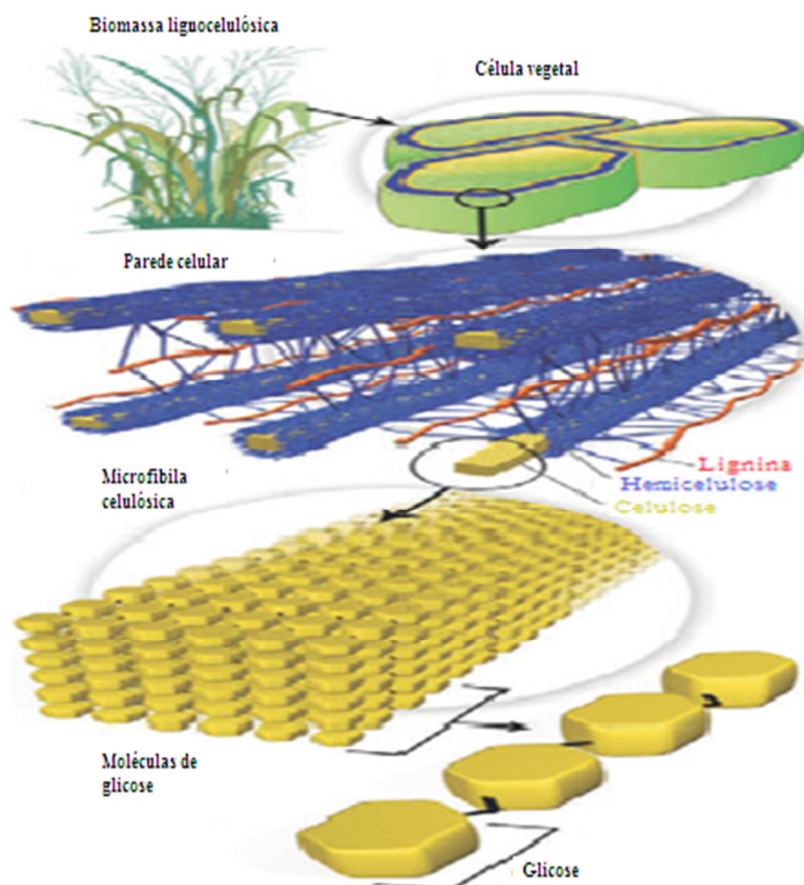
Resíduo	Produção residual anual (milhões Toneladas)	Produção bioetanol (milhões Litros)
Palha da cana	208,0	87.380,0
Palha de trigo	6,0	2.370,0
Palha de arroz	3,0	1.150,0
Bagaço de cana	208,0	100,9
Pseudocaule bananeira	50,0	17,8

A cana-de-açúcar é uma das principais fontes de matéria prima para a produção de etanol no Brasil, principalmente por sua ampla disponibilidade e baixo custo (SUAREZ *et al.*,

2009), sendo constituída por, aproximadamente, 30% de caldo. O restante corresponde à biomassa (palha e bagaço) e compostos inorgânicos. Enquanto que, a parcela referente ao caldo já é amplamente explorada, de forma competitiva, devido à alta produtividade e baixo custo na produção do açúcar e do etanol de primeira geração, a fração referente à biomassa só passou a ser explorada de forma minuciosa nos últimos anos. Segundo Santos (2011), o bagaço recém-moído possui cerca de 50% de umidade, 45% de fibras lignocelulósicas, de 2 a 3% de sólidos solúveis e de 2 a 3% de sólidos insolúveis.

3. ESTRUTURA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa apresenta em sua composição estrutural três componentes principais: celulose ($C_6H_{10}O_5$)_x, hemicelulose ($C_5H_8O_4$)_m e lignina ($C_9H_{10}O_3(OCH_3)$)_n. Esses componentes representam, cerca de, 90% da massa do material seco, sendo que, os extrativos e cinzas preenchem os 10% restantes (BALAT, 2011). A celulose, hemicelulose e lignina são polímeros de carboidratos que ficam interligados em uma estrutura amorfa e macromolecular complexa. Na Figura 2 é possível verificar a compacta e íntima relação entre as frações, que torna o material lignocelulósico resistente à ataques patogênicos (AYALA, 2012).



A celulose (Figura 3) é uma estrutura cristalina, polissacarídea, resultante das ligações de hidrogênio entre as moléculas de glicose. Trata-se de um polímero linear formado por unidades de glicose com grau de polimerização entre 7.000 e 10.000. Possui uma grande cadeia polimérica, com repetições de unidades β -glicose. Ao contrário da celulose que é formada por hexoses, as hemiceluloses podem ser formadas por açúcares de pentoses (D-xilose e L-arabinose), hexoses (D-glicose, D-manose, D-galactose) e ácidos glucurônicos e manurônicos aderidos e impregnados na parede celular (MARABEZI, 2009).

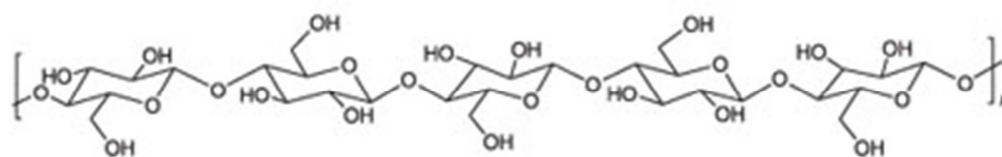


Figura 3. Esquemática da molécula de celulose.

Fonte: Matsuoka et. al, 2002.

As hemiceluloses podem formar uma rede coesa ou podem funcionar como um revestimento deslizante para impedir o contato direto entre microfibrilas. Os diferentes componentes da hemicelulose, representados na Figura 4, possuem solubilidade diretamente proporcional à temperatura e também, dependem de outros fatores como a umidade dos componentes e o pH (HENDRIKS *et. al.*, 2009).

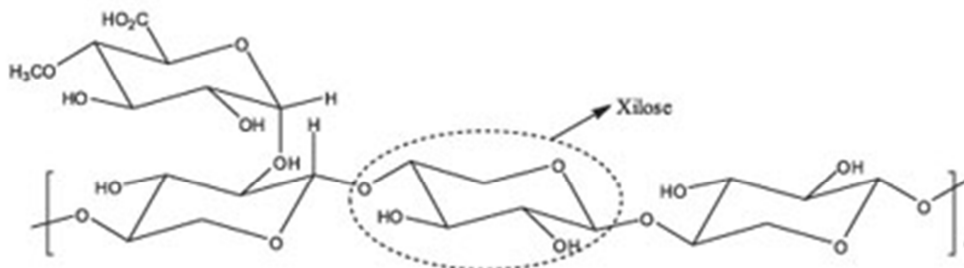


Figura 4. Representação do componente hemicelulose.

Fonte: Lu et. al., 2002.

A lignina corresponde a macromoléculas tridimensionais de origem fenilpropanóidica (C_9 ou C_6C_3), constituídas de unidades básicas de p-hidroxifenilpropano, guaiacilpropano e siringilpropano, a representação esquemática de sua estrutura é mostrada pela Figura 5. Elas têm grande importância no transporte de água, nutrientes e metabólitos e atuam com rigidez sob os polissacarídeos da parede celular, tanto química como fisicamente, conferindo maior

resistência mecânica aos vegetais, bem como proteção contra agentes microbianos externos (MARABEZI, 2009).

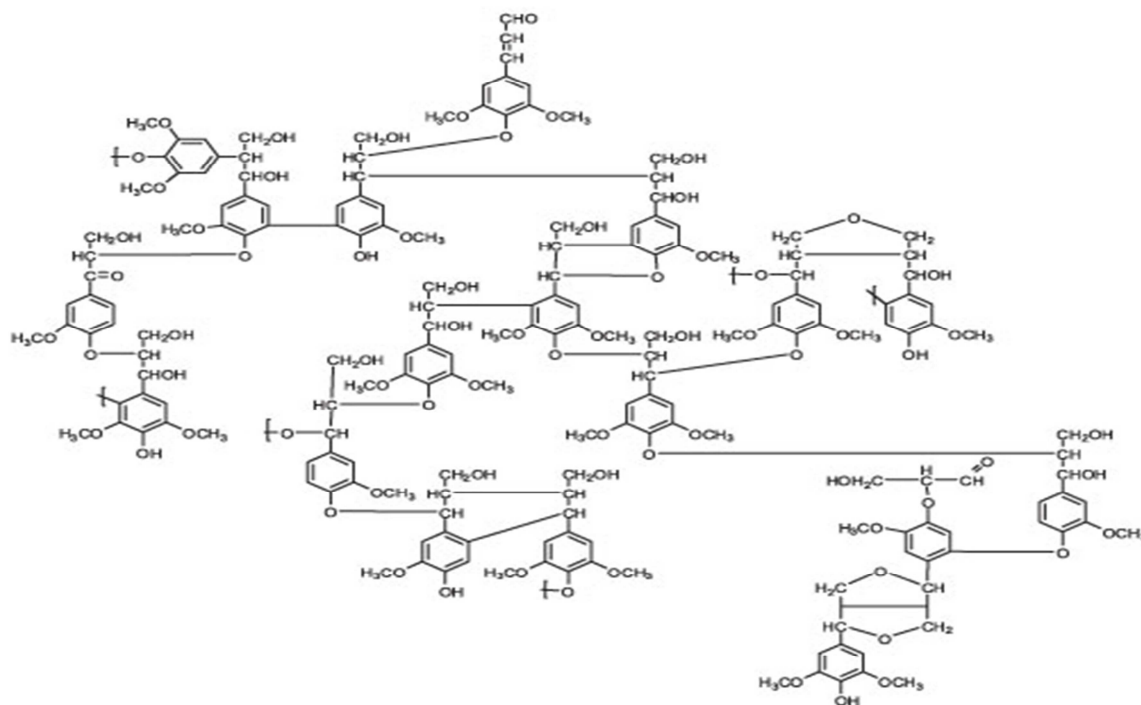


Figura 5. Representação esquemática da lignina.

Fonte: Zhang, 2008.

4. PRÉ-TRATAMENTOS

O processo de obtenção do E2G envolve etapas de pré-tratamento que são essenciais para o sucesso das subsequentes, como hidrólise enzimática e fermentação. Os pré-tratamentos são empregados com o intuito de reduzir o grau de cristalinidade, aumentar a área superficial da biomassa, maximizar o rendimento em açúcares fermentescíveis através do maior acesso das enzimas, responsáveis por converter esse carboidrato em açúcares, e minimizar a formação de inibidores no processo. (ESTEVES, 2011).

O pré-tratamento pode ser realizado por meios físicos, químicos, biológicos e/ou mecânicos (CANDIDO, 2012). Os pré-tratamentos físicos são realizados através de redução mecânica ou micro-ondas. O pré-tratamento de redução mecânica tem como base a diminuição do tamanho da partícula através do processo de moagem, elevando o desempenho da enzima pelo aumento da área superficial e pela redução do grau de polimerização e

cristalinidade da celulose (OGEDA *et. al.*, 2010). No caso da radiação de micro-ondas, é gerado um calor interno no bagaço de cana, resultante de vibrações entre o ambiente aquoso ao redor e as ligações polares na biomassa (SARKAR *et. al.*, 2012).

Os pré-tratamentos químicos diferem entre si pela ação do reagente, o qual pode ser orgânico ou inorgânico, bem como os mecanismos envolvidos nas alterações estruturais e químicas da parede celular. O pré-tratamento alcalino envolve o uso de bases, como o hidróxido de sódio, amônia, entre outros. A utilização desses reagentes alcalinos causa a degradação do éster e das cadeias glicosídicas, ocasionando uma alteração na estrutura da lignina, e parte da descristalização da celulose (CHENG *et. al.*, 2010). Enquanto o pré-tratamento ácido se utiliza de ácido concentrado ou diluído, como os ácidos sulfúrico e fosfórico, com a finalidade de quebrar a rígida estrutura do material lignocelulósico, cuja função principal consiste em remover a hemicelulose, de forma a fracionar os componentes da biomassa facilitando a acessibilidade das enzimas à celulose (DIGMAN *et. al.*, 2010). Segundo Ribeiro (2010), fatores como, rendimento e consumo reduzido de energia e insumos, são determinantes para a escolha da tecnologia a ser empregada (RIBEIRO, 2010).

A metodologia do pré-tratamento ácido do bagaço consiste, inicialmente, na realização de ciclos de lavagem com água corrente, com o objetivo de remover os resíduos do caldo da cana-de-açúcar. Após a lavagem, o bagaço é seco, em estufa, a uma temperatura de 100°C e pesado diversas vezes, até que se alcance uma estabilidade entre as massas iniciais e finais, de forma a garantir uma redução significativa da umidade, ficando esta em torno de 10%. Em seguida, o bagaço é triturado até se alcançar uma granulometria em torno de 45 a 60 mesh, condição esta em que é submetido ao pré-tratamento. Nesta etapa, o bagaço lavado, seco e triturado é introduzido em um evaporador rotativo, onde se adiciona uma solução de H₂SO₄ 1,45%(v/v), durante 45 minutos, à temperatura de 120°C.

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Para um melhor aproveitamento de biomassa é de fundamental importância o domínio de técnicas analíticas disponíveis atualmente, como a espectroscopia no infravermelho (IR) e termogravimetria (TG), que analisa o comportamento térmico, possibilitando o estudo da degradação térmica de amostras lignocelulósicas.

Estas análises, além de fornecerem os resultados de maneira mais rápida, não são destrutivas nem invasivas, assim como não geram subprodutos químicos tóxicos (HAACK,

2010). Os pré-tratamentos causam mudanças estruturais, térmicas e morfológicas nas fibras lignocelulósicas, cujas alterações ficam evidenciadas através de análises espectroscópicas e térmicas. (PEREIRA *et al.*, 2011). Os espectros na região de infravermelho são propriedades bem características de substâncias orgânicas e representam uma contribuição no intuito de facilitar a tarefa de análise, estabelecendo um caminho objetivo e prático que permite a identificação dos principais grupamentos funcionais, como também auxilia na exposição da estrutura de um novo composto (SANTOS, 2009).

Desde 1950, a espectroscopia no infravermelho (IR) tem sido uma ferramenta analítica bastante utilizada no intuito de realizar a caracterização química da lignina e de seus derivados. Esta técnica pode ser usada como ferramenta para entender a estrutura de ligninas isoladas e para fornecer informações sobre grupos químicos alterados, removidos e/ou adicionados durante os processos químicos, já que com o indicativo das bandas principais presentes é possível identificar o tipo de produto que se trata a amostra. Esse processo é de extrema importância no processo de produção de etanol de segunda geração, já que torna possível a análise individual dos compostos da biomassa através de mudanças na estrutura do bagaço de cana provocadas pelas etapas de pré-tratamento (MARABEZI, 2009).

Santos *et al* (2011) estudaram casos em que a decomposição térmica era realizada em quatro tipos de biomassa, sendo um deles o bagaço da cana-de-açúcar. Eles demonstraram sua relação com o tipo de biomassa e com a taxa de aquecimento do processo. Assim, evidenciaram três zonas de perda de massa, sendo a primeira atribuída à eliminação da água, enquanto que a segunda e a terceira, ao processo de degradação da matéria orgânica. No entanto, salientam a complexidade do processo de degradação térmica e a necessidade de uma investigação mais aprimorada dos principais componentes químicos da biomassa. Vale ressaltar que durante as análises alguns fatores podem interferir no resultado final, como a variação da taxa de aquecimento ou da massa da amostra (FERREIRA, 2012). Por esse motivo, o processo de obtenção de biocombustíveis vem sendo pesquisado minuciosamente, e desenvolvido para que a substituição dos mesmos pelo etanol de segunda geração (E2G) se torne cada vez mais viável.

5.1 A ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A Espectroscopia na região do Infravermelho fundamenta-se na absorção de radiação infravermelha por moléculas de um determinado material, fornecendo evidências da presença

de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética, em um processo de vibração molecular (HAACK, 2010). Trata-se de uma análise de alta relevância na determinação da pureza, quantificação e identificação de substâncias orgânicas, bem como no controle e acompanhamento de reações e processos de separação. Essa técnica possui uma larga faixa de aplicações que vai do intervalo de moléculas pequenas até sistemas complexos, a exemplo de células e tecidos. A não utilização de reagentes, a simplicidade de operação e o baixo custo de análise e de manutenção tornam essa técnica competitiva, quando relacionada a outros equipamentos baseados em tecnologias analíticas sequenciais, disponíveis há longos anos no mercado (BERTHOMIEU e HIENERWADEL, 2009).

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e das micro-ondas. A porção de maior utilidade para a análise de grupos funcionais de estruturas orgânicas está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} . A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem ocasionando em um aumento da amplitude ao redor das ligações covalentes que os ligam. O processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas. As posições das bandas no espectro podem ser apresentadas em número de ondas, utilizando a unidade centímetro inverso (cm^{-1}) ou micrômetros (μm). A radiação no infravermelho atravessa a amostra a ser analisada, assim a radiação transmitida pode ser comparada com aquela transmitida na ausência de amostra. O espectrômetro registra o resultado na forma de uma banda de absorção. Os espectrofotômetros de infravermelho podem ser de dispersão ou com transformada de Fourier. Nos espectrofotômetros de infravermelho de dispersão os espectros são obtidos com a ajuda de um feixe de radiação infravermelho que ultrapassa a amostra. A radiação transmitida é varrida por dispersão em uma rede ou grade de difração. A rotação da rede de difração faz que com o espectro seja obtido, as áreas de absorção (bandas) com isso, são detectadas e lançadas em gráficos de intensidade em função das frequências (HAACK, 2010). Porém, esse tipo de espectrofotômetro de infravermelho é muito antigo quando comparado aos recentes estudos aplicados ao bagaço de cana-de-açúcar.

A introdução de espectrômetros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), quando comparado com o método de dispersão, melhorou drasticamente a qualidade dos espectros no infravermelho e minimizou o tempo e o custo (é mais simples construir um interferômetro do que um monocromador usado na forma convencional) necessários para a

obtenção de dados. Essa característica é atribuída por ser uma técnica de análise que colhe o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da radiação infravermelha, a radiação IV será guiada através de um interferômetro. Após passar pela amostra, essa radiação é reproduzida na forma de um gráfico de tempo contra a intensidade do sinal, conhecido como interferograma. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal resulta-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional. A intensidade da banda é medida pela transmitância ou pela absorbância. A transmitância é definida pela razão entre a energia transmitida e a energia incidente na amostra analisada e a absorbância é o logaritmo na base dez do recíproco da transmitância. A interpretação dos espectros no infravermelho obtidos é feita pelo perfil do espectro e presença de bandas características principais de grupos funcionais como C=O (1800 a 1650 cm^{-1}), OH (3500 a 3200 cm^{-1}), banda larga para O-H de ácidos (3400 a 2700 cm^{-1}), C-O (1300 a 1000 cm^{-1}), N-H (3400 a 3200 cm^{-1}), C-H alifáticos saturados (3000 a 2800 cm^{-1}), =C-H insaturados (3100 a 3000 cm^{-1}), C=C aromáticos (1650 a 1450 cm^{-1}), entre outras. A partir disso, é possível ter a ideia do tipo de produto do qual se trata a amostra (HAACK, 2010).

Com o intuito de realizar uma análise qualitativa de uma amostra de bagaço *in natura* e pré-tratado utiliza-se um espectrofotômetro IR Prestige-21 com transformada de Fourier – Shimadzu, pastilhas de KBr com a amostra, compactadas a 40 Kgf.cm^{-2} sob pressão reduzida, com ângulo de varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , acumulando 45 leituras com 4 cm^{-1} .

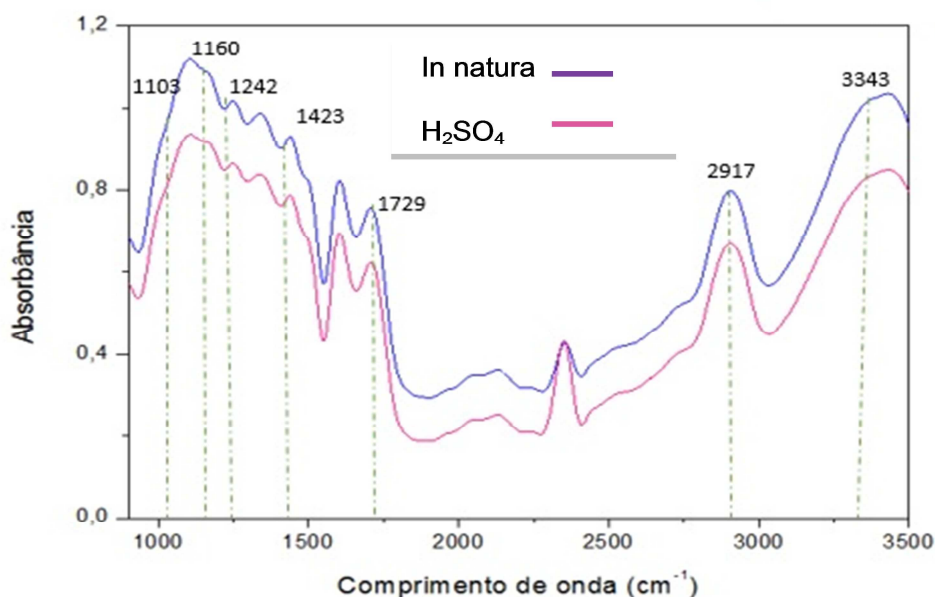


Figura 6. Interferograma representativo da análise FTIR.

Fonte: Própria, 2014.

A Figura 6 mostra as principais bandas identificadas para os constituintes do bagaço *in natura* e após o pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído a 1,45% (v/v). No comprimento de onda 3343 cm^{-1} , ocorre a deformação axial do grupo (O-H), resultante da ligação polimérica, em 2917 cm^{-1} vibrações de deformação axial do (C-H), em 1729 cm^{-1} propriedades da carbonila (C=O) atribuída à hemicelulose e em 1423 cm^{-1} existe a deformação simétrica (CH₂) da celulose. As ligações (C-O-C) são observadas tanto na cadeia da celulose quanto na da lignina, em 1242 cm^{-1} . A banda 1160 cm^{-1} é específica às ligações (C-O) de álcoois primários (celulose) e em 1033 cm^{-1} relativa às ligações (C-O-C) da vibração do anel de piranose (celulose) (VIEIRA *et al.*, 2007). Os espectros fornecem uma análise qualitativa da constituição do bagaço, onde se observam diferenças nas características dos picos das bandas mencionadas, após o pré-tratamento com ácido diluído evidenciando mudanças na estrutura da biomassa quando *in natura*. O infravermelho possui uma dimensão inestimável devido a sua capacidade de elucidação estrutural de substâncias orgânicas. É uma técnica de extrema importância na análise qualitativa, sendo amplamente utilizadas nas áreas da química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas. Uma das grandes vantagens desta técnica é que grande parte das amostras, em praticamente qualquer estado físico, pode ser estudada com uma escolha criteriosa de técnica de amostragem e de preparação (HAACK, 2010).

5.2 ANÁLISES TÉRMICAS

Análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (FERREIRA, 2012 *apud* MOTHÉ e AZEVEDO, 2002). Algumas das técnicas termoanalíticas mais utilizadas são: Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG).

Como um caso particular das técnicas termoanalíticas, a termogravimetria (TG) é a que acompanha a variação da massa da amostra em função do tempo ou em função da temperatura. Um aspecto muito significativo das aplicações da degradação térmica aplicada ao bagaço de cana-de-açúcar se insere nos processos de reaproveitamento ou reciclagem dos mesmos, tão importante para o futuro do nosso meio ambiente. Há três maneiras distintas de conduzir a análise termogravimétrica, podendo ser através da termogravimetria isotérmica (a

massa da amostra é registrada em função do tempo com temperatura constante), semi-isotérmica (a amostra é aquecida à massa constante a cada série de acréscimo de temperatura) e dinâmica ou não-isotérmica (a amostra é aquecida com variação de temperatura predeterminada). O tipo mais comum de experimento empregando essa técnica é a “Termogravimetria Dinâmica”, onde é controlada por um programador em um forno, enquanto uma balança monitora sua massa (FERREIRA, 2012), sendo que, esta última tem sido a mais utilizada devido à maior rapidez na obtenção de informações, eliminação de eventuais erros e emprego de uma mesma amostra para um evento completo. O aparelho a ser utilizado é chamado de “Termobalança” e, para que se obtenham resultados, é preciso que se originem produtos de decomposição térmica voláteis ou que ocorra a incorporação de átomos ou moléculas, provenientes dos gases da atmosfera do forno, aumentando ou diminuindo a massa original da amostra, respectivamente (ALVES *et. al*, 2010).

Os resultados de uma medida de TG são fundamentalmente de ordem quantitativa e podem ser afetados por alguns fatores experimentais caso não sejam controlados de forma precavida pelo operador, dentre os quais, a taxa de aquecimento, massa da amostra, o fluxo do gás de arraste, o adensamento da amostra e atmosfera do forno. É necessário que se torne perceptível ao fazer a medição da amostra do bagaço de cana, que o uso de taxas de aquecimento elevadas poderá deslocar as perdas de massa para temperaturas maiores; maiores massas dessa amostra também deslocarão as transições para temperaturas mais elevadas; aumentando-se o fluxo do gás de arraste ocorrerá um deslocamento das transições para menores temperaturas; amostras mais densas serão decompostas com maior dificuldade, elevando as temperaturas de perda de massa; atmosfera do forno poderá retardar as transições quando o gás de arraste tem como componente, um ou mais gases, que sejam iguais aos produtos de decomposição da amostra (FERREIRA, 2012).

A análise termogravimétrica (TG) fornece informações sobre o conteúdo dos componentes voláteis como solventes ou água, sobre o comportamento de decomposição do bagaço da cana e conteúdo de cinzas. O acompanhamento da degradação é caracterizado pela temperatura na qual a mudança de pressão se torna detectável. A termogravimetria derivada (DTG) é uma inflexão na curva TG e fornece a primeira derivada dessa curva termogravimétrica em função do tempo ou da temperatura: $dm/dt = f(T \text{ ou } t)$. No intuito de melhorar a avaliação e visualização das curvas de TG, foram desenvolvidos instrumentos capazes de registrar automaticamente a derivada das curvas de termogravimetria, auxiliando no esclarecimento de cada etapa, uma vez que as mesmas apresentam picos relacionados a

cada etapa de variação de massa, permitindo uma melhor precisão no intervalo de temperatura, indicando a temperatura em que a velocidade de decomposição é máxima (FERREIRA, 2012; NASCIMENTO, 2012).

Com relação às análises termogravimétricas, as mesmas detectam as perdas de massa das diferentes frações que compõem o material lignocelulósico. Os eventos são realizados em atmosfera de gás inerte (argônio) fazendo-se uso de uma termobalança. A degradação térmica é avaliada em amostras de bagaço de cana *in natura* e pré-tratado com H₂SO₄ diluído a 1,45% (v/v), temperaturas variando entre 25 e 600°C, taxas de aquecimentos de 20°C/min e vazão do gás (argônio) de 100 mL/min. Realiza-se o procedimento em baixas taxas de aquecimento, de maneira a definir bem as etapas através das quais transcorre o processo, além do que, com baixas taxas de aquecimento minimiza-se a diferença entre a temperatura do sólido e a temperatura medida pelo sistema termogravimétrico, garantindo-se assim uma maior homogeneidade entre a temperatura da amostra e a temperatura no ambiente da termobalança.

As Figuras 7 e 8 representam as curvas TG e DTG da degradação térmica dos principais componentes do bagaço de cana-de-açúcar (celulose, hemicelulose e lignina) quando *in natura* e submetidos ao pré-tratamento com ácido diluído a 1,45% (v/v), respectivamente. As curvas TG e DTG para o bagaço e resíduos pré-tratados evidenciaram a ocorrência de três estágios de perda de massa, relativos à umidade, hemicelulose/celulose e lignina. O primeiro estágio, endotérmico, representa uma perda de massa de 7.172% (0,4662 mg) e 2.953% (0,1808 mg) em relação a massa inicial do bagaço *in natura* e pré-tratado, como mostra na ordem dos gráficos, e é atribuída à umidade, na qual ocorre em temperaturas inferiores à 100°C. O segundo estágio, exotérmico, representa uma perda de massa relativa à hemicelulose/celulose de 72.89% (4.738 mg) e 74,19% (4.528 mg), respectivamente, em relação a massa inicial e ocorre entre 225 e 350°C, com temperatura máxima em torno de 330°C. Já no terceiro o estágio ocorre a degradação térmica da lignina com temperatura superior a 430°C, representando uma perda de 18.64% (1,212 mg) para o bagaço *in natura* e 21.86% (1,334 mg) para o bagaço pré-tratado.

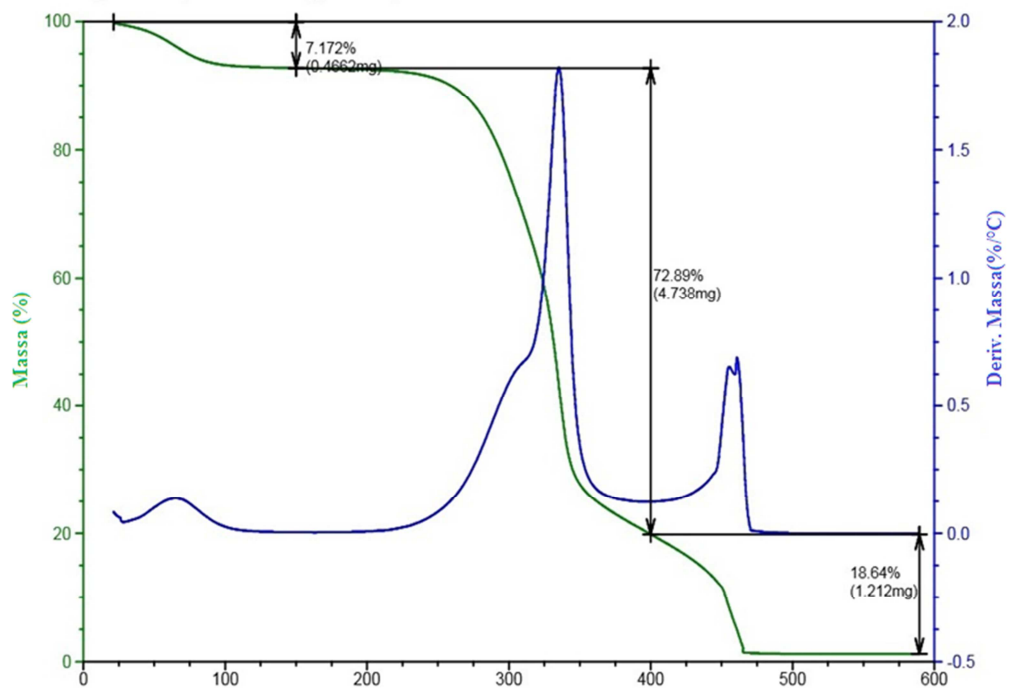


Figura 7. TG e DTG em relação ao bagaço *in natura*.

Fonte: Própria, 2013.

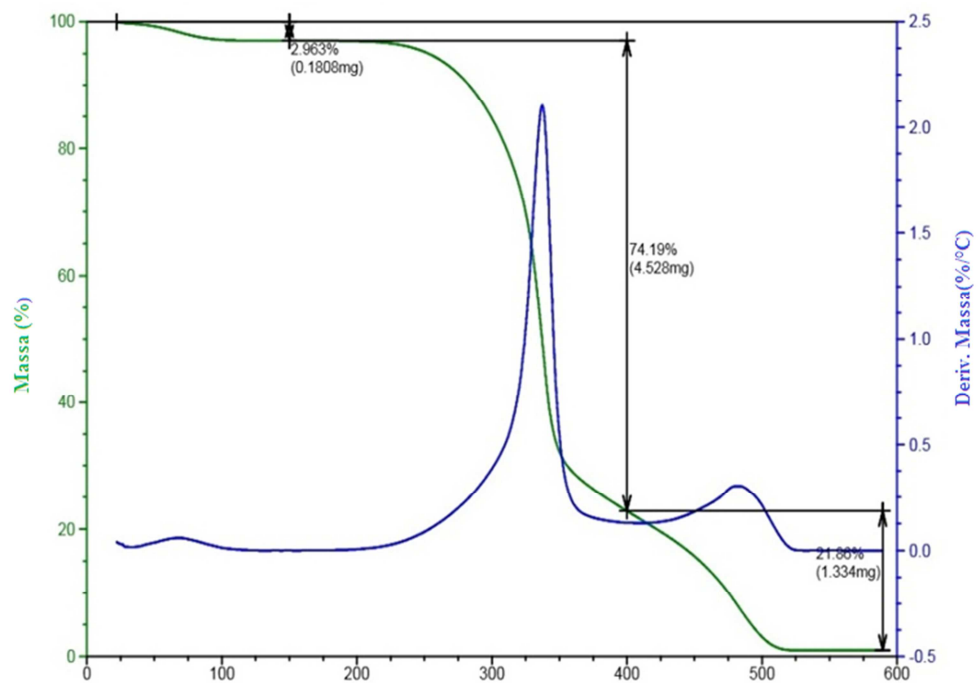


Figura 8. TG e DTG em relação ao bagaço pré-tratado.

Fonte: Própria, 2013.

6. CONCLUSÃO

Para a obtenção de um diagnóstico dos dados obtidos através de análises como Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Termogravimetria (TG), é necessário o cumprimento de etapas consideradas determinantes na produção do etanol de segunda geração (E2G), assim como o pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar. A partir de análises comparativas de amostras de bagaço de cana *in natura* e bagaço submetido ao processo de pré-tratamento, é possível analisar mudanças significativas na estrutura lignocelulósica.

A identificação dos principais grupos funcionais, a proposição de estruturas de substâncias orgânicas e o fornecimento de informações sobre o conteúdo dos componentes voláteis, conteúdo de cinzas e decomposição térmica do bagaço, obtidos a partir da execução das análises qualitativas e quantitativas foram determinantes para a caracterização do material em estudo.

REFERÊNCIAS

ALVES, T.; JUNIOR, A.; TAVARES, E.; MOURA, M. ; OLIVEIRA, M.; COSTA, C.; JUNIOR, J.; COSTA, R. **Caracterização térmica de nanopartículas de quitosana**. In: VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria. 7.,2010, São Pedro - São Paulo. *Anais...*São Pedro-São Paulo, 2010.

AYALA, Olga Lucia Bayona. **Avaliação de pré-tratamentos para a hidrólise enzimática de palha de cana-de-açúcar considerando a produção de etanol**. Universidade Estadual de Campinas p. 30-32. Campinas-SP, 2012.

BALAT, M. **Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review**. Energy Conversion And Management, Trabzon, p.858-875, 2011.
BERTHOMIEU, Catherine; HIENERWADEL, Rainer. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynthesis research*, v. 101, n. 2-3, p. 157-170, 2009.

BORSCHIVER, S. ; SANTOS, M. F. R. F. ; COUTO, M. A. P. G. **O complexo agroindustrial da cana-de-açúcar no Brasil: uma discussão sobre aspectos atuais relacionados ao etanol biocombustível**. Economia & Tecnologia - Ano 07, Vol. 24 - Janeiro/Março de 2011.

CARDONA, C. A.; QUINTERO, J. A.; PAZ, I. C. **Production of bioethanol from sugarcane bagasse: status and perspectives**. *Bioresource technology*, v. 101, n. 13, p. 4754-4766, 2010.

CASTRO, A. M. **Production, properties and application of cellulases in the hydrolysis of agroindustrial residues**. *Química Nova*, São Paulo, v. 33, n. 1, p.182, 2010.

CHAVES, M. C. De, GOMES, C. F. S. e PEREIRA, E. R. **Avaliação de biocombustíveis utilizando o apoio multicritério à decisão.** XLIISBPO. Bento Gonçalves, Rio Grande do Sul. 2009. 12 p.

CHENG, Y. S., ZHENG, Y., Yu C. W., DOOLEY T. M., JENKINS B. M., and VANDERGHEYNST J. S., “**Evaluation of high solids alkaline pretreatment of rice straw,**” *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 162, no. 6, pp. 1768–1784, 2010.

CHRISOSTOMO, Walbert. **Estudo da compactação de resíduos lignocelulósicos para utilização como combustível sólido.** Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 2011. p 4-7.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar, primeiro levantamento**, abril/2014 - Companhia Nacional de Abastecimento. – Brasília : Conab 2014.

DIGMAN M. F., SHINNERS, K. J. , M. D. Casler et al., “**Optimizing on-farm pretreatment of perennial grasses for fuel ethanol production,**” *Bioresource Technology*, vol. 101, no. 14, pp. 5305–5314, 2010.

ERNESTO, Vívian. **Caracterização Térmica do Bagaço da Cana-de-Açúcar visando Aproveitamento Energético.** UNESP - Universidade Estadual Paulista, ARARAQUARA p. 27-35, 2009.

ESTEVES, P. J. **Pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar com H₂SO₄ diluído em reator piloto aquecido por vapor direto.** 2011.93f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

FERREIRA, Rondinele Alberto dos Reis. **Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise autotérmica da palha de cana-de-açúcar através de análises termogravimétricas e calorimetria.** Universidade Federal de Uberlândia. Faculdade de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Uberlândia-MG, p.13-18. 2012.

HAACK, Micheli de Souza. **Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme a ABNT NBR ISO/IEC 17025.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química p. 8-12. Porto Alegre, 2010.

HENDRIKS, A.T.W.M., ZEEMAN, G. **Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass.** *Bioresource Technology*, EvWageningen, p.10-18, 2009. Kondo, T.; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics* 1997, 35, 717.

Lu, Y.; Yang, B.; Gregg, D.; Saddler, J. N.; Mansfield, S. D.; **Appl. Biochem. Biotechnol.** 2002, 98, 641.

MARABEZI, Karen. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar.** Universidade Federal de São Carlos p.52, São Carlos. 2009.

MATSUOKA, S.; BRESSIANE, J.; MACCHERONI W.; FOUTO, I. **Em ref.** 24, cap. 18.

NASCIMENTO, Vicente Franco. **Caracterização de biomassas amazônicas – Ouriço de Castanha-do-Brasil, Ouriço de Sapucaia e caroço do fruto Tucumã – visando sua utilização em processos de termoconversão.** Universidade Estadual de Campinas, CAMPINAS. p.17-23, 2012.

OGEDA, T. L., PETRI, D. F. S. **Hidrólise Enzimática de Biomassa.** Química Nova, São Paulo, v. 33, n. 7, p.1549-1558, 2010.

PEREIRA, P. H. F. et al. **Sugarcane bagasse pulping and bleaching: thermal and chemical characterization.** Bioresources 6(3) p. 2478-2480.

PITARELO, A. P. et al. **Efeito do teor de umidade sobre o pré-tratamento a vapor e a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar.** Química Nova, Curitiba, p.1-8, 2012.

RODRIGUES, Luciana Deotti. **A cana-de-açúcar como matéria-prima para a produção de biocombustíveis: impactos ambientais e o zoneamento agroecológico como ferramenta para mitigação.** Universidade Federal de Juiz de Fora, JUIZ DE FORA p. 10-17, 2010.

ROSA, M. F. et al. **Valorização de resíduos da agroindústria.** In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAIS – SIGERA, 2., 2011, Foz do Iguaçu: Embrapa, 2011. v. 1.

SANTOS, F. A. et al. **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol.** Química Nova, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n5/a25v35n5.pdf>>. Acesso em: 25 ago. 2014.

SANTOS, Moaeyr L. dos; LIMA, Omar J. de; NASSAR, Eduardo J.; CIUFFI, Katia J.; CALEFI, Paulo S. **Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica.** Revista Química Nova, v. 34, p. 508-511, 2011.

SANTOS, V. **Caracterização de polímeros por espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier.** Faculdade de Tecnologia da Zona Leste. São Paulo, 2009.

SARKAR, N. et al. **Bioethanol production from agricultural wastes: An overview.** Renewable Energy. Índia. 2012, p.19-27.

SILVA, G.; STRACHMAN, E. **Cadeias produtivas do setor sucroalcooleiro: etapas e mudanças tecnológicas em produtos e processos.** Araraquara: UNESP. 2013. Disponível em: <http://prope.unesp.br/xxi_cic/27_36833900850.pdf>. Acesso em: 26 agost. 2014.

SUAREZ, P. A.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. **Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los.** Quím. Nova vol. 32 no. 3 São Paulo, 2009.

VIEIRA, R.S., GUIBAL, E., BEPPU, M.M. **Adsorption and desorption of binary mixtures of copper and mercury ions on natural and crosslinked chitosan membranes.** Adsorption, v.13, p. 603-611, 2007.

Zhang, Y. H. P.; **J. Ind. MicrobiolBiotechnol**, v. 35, 367, 2008