



FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS



PAULO HENRIQUE SILVA DE OLIVEIRA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA DE PALHA DE
CANA DE AÇÚCAR PELO PROCESSO ORGANOSOLV**

VOLTA REDONDA

2023

PAULO HENRIQUE SILVA DE OLIVEIRA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA DE PALHA DE
CANA DE AÇÚCAR PELO PROCESSO ORGANOSOLV**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA, como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Materiais, na área de concentração de processamento e caracterização de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos e linha de pesquisa em materiais poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato

VOLTA REDONDA

2023

FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

O48o Oliveira, Paulo Henrique Silva de

Obtenção e caracterização de lignina de palha de cana de açúcar pelo processo Organossolv. / Paulo Henrique Silva de Oliveira. - Volta Redonda: UniFOA, 2023. 60 p. II

Orientador (a): Prof. Doutor Bruno Chaboli Gambarato

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2023

1. Materiais - dissertação. 2. Acetosolv. 3. Análise elementar. 4. Infravermelho. I. Gambarato, Bruno Chabole. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

CDD – 620.1



FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS



PAULO HENRIQUE SILVA DE OLIVEIRA
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA DE PALHA DE
CANA DE AÇÚCAR PELO PROCESSO ORGANOSSOLV

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE
"MESTRE EM MATERIAIS"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE MESTRADO
PROFISSIONAL EM MATERIAIS

Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato
Presidente / UniFOA

Profa. Dra. Cirlene Fourquet Bandeira
Examinador interno / UniFOA

Prof. Dr. Heitor Buzetti Simões Bento
Examinador externo / UNESP

Fevereiro de 2023.

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a minha esposa Marise e meus filhos Daniel e Fernando que sempre me insentivaram a buscar meus sonhos profissionais.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe Therezinha Silva de Oliveira *in memoriam* e meu pai Domingos Rui de Oliveira que sempre foram minha fonte de inspiração para perseverar.

À minha esposa, Marise Ramos de Souza Oliveira, pelo apoio e incentivo para não desistir e pela paciência em me ouvir e aos meus filhos Daniel de Souza Oliveira e Fernando de Souza Duarte pelo incentivo a continuação dos estudos.

Ao meu orientador, Bruno Chaboli Gambarato, pela dedicação e entusiasmo em me ensinar e orientar.

Ao professor Dr. Roberto de Oliveira Magnago pelas conversas incentivadoras durante o mestrado.

A professora Dra. Cirlene Fourquet Bandeira pelas análises realizadas no laboratório do UniFOA.

A secretária do Mestrado em Materiais Ana Maria Oliveira Carvalho pelo apoio e esclarecimentos durante o curso.

A técnica de laboratório do UniFOA, Msc Cyntia Esposti, pelo apoio ao trabalho.

Ao analista em ciência e tecnologia do INPE engenheiro Ely Vieira Cortez

A professora Dra. Ana Karine de Carvalho e ao professor Dr. Heitor Bento pelas análises realizadas nos laboratórios da UNIFAL e USP-Lorena.

"Uma mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original" - Albert Einstein.

OLIVEIRA, P. H. S. **Obtenção e caracterização de lignina de palha de cana de açúcar pelo processo Organosolv**. 2023. DISSERTAÇÃO (MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS) – FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA, CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA, VOLTA REDONDA, 2023.

RESUMO

Diante do atual contexto mundial pela busca incessante por materiais renováveis em detrimento ao uso de substâncias derivadas de fontes fósseis, tem-se investigado vários biomateriais que possam substituir parcialmente as matérias primas poluentes. O Brasil, sendo o principal produtor mundial de cana de açúcar, gera anualmente toneladas de refugos da produção sucro-alcooleira, sendo a palha da cana a matéria prima escolhida para a obtenção de lignina. Esta é uma biomassa com elevado teor de lignina. A proposta deste trabalho foi a obtenção da lignina a partir do processo Acetosolv sendo aplicado na palha moída, peneirada e purificada dos extraíveis com etanol no Soxhlet. Após desumidificada, foi exposta a solvólise pelo ácido acético-água (8:2) em rotaevaporador e condições brandas de aquecimento (110 °C) em comparação com os processos industriais, com tempo estacionário de 1 h e logo após a filtração, o licor foi concentrado, resfriado e a lignina precipitada em água gelada (5 °C) e centrifugada. Na análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier-FTIR houveram presença de picos característicos da digital da lignina (1800 e 800 cm^{-1}), estiramentos de carbonilas e carboxilas não conjugadas (1709 cm^{-1}), bandas de anel aromático (1509 cm^{-1}), banda com pico em (825 cm^{-1}) das ligações C-H fora do plano nas posições 2, 5 e 6 em unidades G, 2 e 6 em unidades S e nas posições 2, 3 e 5 nas unidades do tipo H, em 1266 cm^{-1} vibrações características de unidades G de lignina e a banda a 909 cm^{-1} é associada a ligação beta 1-4 em carboidratos, que indica a presença de resíduos da matriz lignocelulósica. A análise elementar mostrou a fórmula ($\text{C}_9\text{H}_{10,35}\text{O}_{3,71}$) para a lignina e na análise em bomba calorimétrica apresentou o poder calorífico superior de (21,76 kJ.g^{-1}). Na Termogravimetria e a sua derivada TGA-DTG, a lignina Acetosolv apresentou estrutura química termoestável com energia de ativação (40,69 kJ.mol^{-1}). Neste trabalho foi obtida uma lignina com características preservadas.

Palavras-chave: acetosolv; análise elementar; infravermelho; poder calorífico.

OLIVEIRA, P. H. S. **Obtaining and characterization of sugar cane straw lignin by the Organosolv process.** 2023. Dissertation (Professional Master of Material) – Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2023.

ABSTRACT

Given the current global context of the incessant search for renewable materials to the detriment of the use of substances derived from fossil sources, several biomaterials that can partially replace polluting raw materials have been investigated. Brazil, being the world's leading producer of sugarcane, annually generates tons of waste from sugar-alcohol production, with sugarcane straw being the raw material chosen for obtaining lignin. Straw is a biomass with a high lignin content. This work aimed to obtain lignin from the Acetosolv process being applied to ground straw, sieved and purified from extractables with ethanol in Soxhlet. After dehumidification, it was exposed to solvolysis by acetic acid-water (8:2) in a rotary evaporator and mild heating conditions (110 °C) compared to industrial processes, with a stationary time of 1 h and soon after filtration, the liquor was concentrated, cooled and the lignin was precipitated in ice water (5°C) and centrifuged. Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR analysis showed the presence of characteristic peaks of lignin digitalis (1800 and 800 cm^{-1}), stretches of unconjugated carbonyls and carboxyls (1709 cm^{-1}), aromatic ring bands (1509 cm^{-1}), peaking band at (825 cm^{-1}) of out-of-plane C-H bonds at positions 2, 5 and 6 in G units, 2 and 6 in S units and at positions 2, 3 and 5 in type units H, at 1266 cm^{-1} characteristic vibrations of lignin G units and the band at 909 cm^{-1} is associated with beta 1-4 bond in carbohydrates, which indicates the presence of residues from the lignocellulosic matrix. Elemental analysis showed the formula ($\text{C}_9\text{H}_{10.35}\text{O}_{3.71}$) for lignin and in the bomb calorimetric analysis it showed a higher calorific value of (21.76 kJ.g^{-1}). In Thermogravimetry and its derivative TGA-DTG, Acetosolv lignin showed a thermostable chemical structure with activation energy (40.69 kJ.mol^{-1}). In this work, a lignin with preserved characteristics was obtained.

Keywords: acetosolv; elemental analysis; infrared; calorific value.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Plantação de cana-de-açúcar.....	20
Figura 2. Produção de cana de açúcar por região.....	21
Figura 3. Colheita mecanizada da cana de açúcar.....	22
Figura 4. Palha de cana de açúcar.....	23
Figura 5. Modelo da estrutura da parede celular de traqueídeos de madeira mole....	24
Figura 6. Exemplos de fontes naturais de celulose.....	25
Figura 7. Estrutura primária da celulose.....	25
Figura 8. Ligações de hidrogênio entre cadeias de celulose.....	26
Figura 9. Formas sugeridas de fibrilas de celulose.....	27
Figura 10. Representação esquemática de uma xilana de gramínea.....	28
Figura 11. Estrutura sugerida de lignina de madeira mole.....	30
Figura 12. Unidades de fenilpropano precursoras da lignina.....	30
Figura 13 Precursores incomuns da lignina.....	31
Figura 14. Biossíntese dos precursores da lignina.....	32
Figura 15. Geração enzimática de estruturas de ressonância do radical fenóxi.....	33
Figura 16. Estrutura da lignina da palha de trigo.....	34
Figura 17. Distribuição da lignina e polissacarídeos em nível molecular.....	34
Figura 18. Estruturas contendo os principais tipos de lignina.....	35
Figura 19. Complexo Lignina-Fenólico-Carboidratos em palha de trigo.....	36
Figura 20. Extratores Soxhlet para remoção dos extraíveis da palha de cana.....	40
Figura 21. Sistema reacional para polpação Acetosolv da palha de cana.....	41
Figura 22. Polpa Acetosolv de palha de cana.....	42
Figura 23. Espectrograma da lignina Acetosolv.....	46

Figura 24. Espectrograma da lignina Klason.....	47
Figura 25. Espectrogramas sobrepostos das ligninas estudadas.....	48
Figura 26. Termograma da lignina Acetosolv com diferentes taxas de aquecimento.....	50
Figura 27. Termograma da lignina Klason.....	50
Figura 28. Comparação dos termogramas das ligninas estudadas.....	51
Figura 29. Termograma com DTG da Lignina Acetossolv.....	52
Figura 30. Termograma com DTG da Lignina Klason.....	52
Figura 31. Termograma com DTG da Lignina Klason e Acetossolv.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição elementar da lignina Acetosolv.....	49
Tabela 2. Poder Calorífico Superior das Ligninas.....	49
Tabela 3. Parâmetros Termodinâmicos da Lignina Acetosolv.....	54
Tabela 4. Parâmetros Termodinâmicos da Lignina Klason.....	54

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.....	43
Equação 2.....	44
Equação 3.....	44
Equação 4.....	44
Equação 5.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CIT	Centro Integrado de Tecnologia
CLC	Complexo Lignina-Carboidrato
CLFC	Complexos Lignina-Fenólico-Carboidratos
Ea	Energia de Ativação
FTIR	Espectrometria no Infra Vermelho Transformada de Fourier
MeMat	Mestrado Profissional em Materiais
SQL	<i>Structured Query Language</i> (Linguagem de Consulta Estruturada)
TGA	Análise Termogravimétrica
PCS	Poder Calorífico Superior

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	17
1.2 OBJETIVOS.....	18
1.2.1 Objetivos Gerais	18
1.2.1 Objetivos Específicos	18
1.3 JUSTIFICATIVA.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 CANA DE AÇÚCAR E SEUS RESÍDUOS.....	20
2.2 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	23
2.2.1 Celulose.....	24
2.2.2 Hemicelulose.....	27
2.2.3 Lignina.....	29
2.2.3.1 Ligninas de gramíneas.....	35
2.3 SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES LIGNOCELULÓSICOS.....	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 MÉTODOS	40
3.1.1 Preparo da Amostra da Biomassa.....	40
3.1.2 Polpação Acetosolv.....	41
3.1.3 Obtenção da Lignina Klason.....	42
3.1.4 Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier.....	42

3.1.5 Análise Elementar CHNS/O.....	43
3.1.6 Determinação do Poder Calorífico Superior PCS.....	43
3.1.7 Análise Termogravimétrica TGA.....	43
3.1.8 Determinação dos Parâmetros Termodinâmicos.....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO.....	45
4.2 ANÁLISE ELEMENTAR CHNS/O	48
4.3 PODER CALORÍFICO SUPERIOR PCS.....	49
4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA TGA	50
4.5 DELIBERAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.....	53
5 CONCLUSÕES	55
6 TRABALHOS FUTUROS.....	55
7 REFERÊNCIAS.....	56

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O Brasil é um grande produtor agrícola e está entre os maiores produtores de cana de açúcar do mundo. Somente na safra brasileira 2020/2021, foram produzidas 657 milhões de toneladas de cana de açúcar, 41 milhões de toneladas de açúcar e 29,8 bilhões de litros de etanol (CONAB, 2021; SIMÕES, 2021). Do processamento da cana, os principais subprodutos são o bagaço e a palha, que representam, em base seca, cerca de 28% em massa do total do material. Dessa forma, na safra supracitada, foram produzidos 49,6 milhões de toneladas de palha e 49,6 milhões de toneladas de bagaço (MITSUHARA, 2021). Estes subprodutos, na indústria, são utilizados no processo para a obtenção de energia nas caldeiras. Contudo, com o advento das novas tecnologias, estas biomassas podem, ainda, levar à produção de diversos insumos químicos e combustíveis (KABIR et AL., 2019).

Para a conversão de biomassas vegetais em produtos químicos e combustíveis, é necessário um processamento para separar as frações lignocelulósicas do material. Esta classe de processos é conhecida como polpação e amplamente utilizada na indústria de papel e celulose no processamento da madeira. Contudo, estes processos promovem, tradicionalmente, um grande impacto ambiental negativo, pois utilizam meios reacionais altamente alcalinos e liberam compostos de enxofre sólidos, líquidos e gasosos. Para reverter este cenário, o processamento de gramíneas pode utilizar a polpação Acetosolv, que, no lugar dos reagentes alcalinos, utiliza solvente orgânico como agente de separação da lignina por solvólise e precipitação com água. Por se tratar de solvente orgânico, este pode ser recuperado em torres de destilação e reutilizado no processo. Assim, os processos Acetosolv se mostram com um menor impacto ambiental negativo e contribuem para o conceito de biorrefinarias, que envolve o aproveitamento integral da biomassa vegetal (LI et al., 2016).

Desse processo, o principal subproduto é a lignina, uma estrutura química macromolecular polifenólica, com elevado poder calorífico e, ainda, altamente reativa,

sendo passível de sua utilização na síntese de diversos insumos químicos (RAMOS et al., 2016).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O presente trabalho de pesquisa tem como objetivo obter lignina proveniente da palha de cana de açúcar, por meio do processo Acetosolv utilizando ácido acético como solvente, bem como a caracterização física, química e termodinâmica deste material por meio de métodos analíticos instrumentais avançados.

1.2.2 Objetivos específicos

- a) Aplicar o processo Acetosolv à palha de cana de açúcar, utilizando ácido acético como agente de solvólise, para obtenção da lignina;
- b) Obter lignina técnica a partir do método Klason para comparação com a lignina Acetosolv;
- c) Determinar as propriedades químicas e estruturais da lignina pelos métodos de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), análise elementar CHNS/O;
- d) Estudar as propriedades termodinâmicas da lignina por meio de análise termogravimétrica, bem como pela determinação do seu poder calorífico superior - PCS;
- e) Comparar os resultados obtidos para a lignina Acetosolv com uma lignina técnica, obtida pelo método Klason.

1.3 JUSTIFICATIVA

A obtenção da lignina pelo processo proposto nesse trabalho mostra-se de grande importância, pelo fato da extração ser feita com uso de um solvente ácido, o qual poderá ser recuperado e reutilizado no próprio ciclo de extração, além do fato de se obter uma lignina que poderá conservar o máximo de suas características e

propriedades químicas e morfológicas, evitando assim alterações que possam prejudicar seu uso.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CANA DE AÇÚCAR E SEUS RESÍDUOS

A cana de açúcar tem o nome científico *Saccharum officinarum*, pertence à família das gramíneas – Poaceae, ela fornece aproximadamente 70 % do açúcar consumido no mundo (MAKINNUPP, V. F.; LORENZI, 2014). Essa planta gera o maior conteúdo em calorias por área cultivada. O nome açúcar deriva do sânscrito ‘*sharkara*’. Essa planta tem sua origem provável em Nova Guiné e teve seu cultivo iniciado nas Américas com mudas trazidas por Cristóvão Colombo em 1493 (MINTZ, 1985). Seu cultivo ocorre em países tropicais e subtropicais. De acordo com o relatório *US Department of Agriculture* (USDA, 2021), o Brasil e a Índia são responsáveis pela metade do cultivo total da cana de açúcar no mundo.

Os principais usos da cana de açúcar são como alimento, na forma de açúcar ou como caldo concentrado, ela também é usada como matéria-prima para a obtenção de combustíveis tais como o etanol e o etanol de segunda geração e também nas indústrias de bebidas fermentadas e destiladas (DALASTRA et al., 2020).

A cana de açúcar possui como característica um caule fino dividido em gomos e folhas longas em formato cônico e com altura máxima alcançando seis metros (Figura 1). Um dos fatores para o crescimento dessa planta é a incidência diária de sol, sendo os climas tropicais e subtropicais os mais adequados e o solo poderá ser até sem muitos recursos, como no cerrado (XU et al., 2018).

Figura 1. Plantação de cana-de-açúcar.

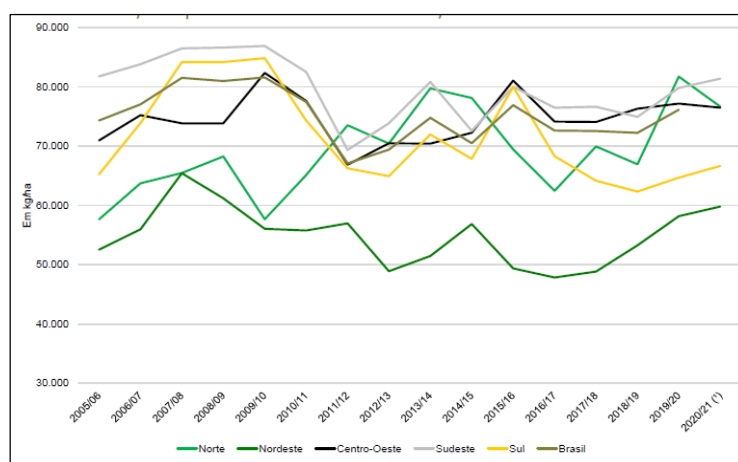


Fonte: Shutters Stock (2023).

A previsão da safra para a temporada 2020/21 mostra um crescimento de 3,5%, estimando-se uma colheita em torno de 665,1 milhões de toneladas. Os dados mostram que a região de maior produção poderá ter um incremento de 5,2% (Figura 2), sendo os estados de São Paulo e Minas Gerais os grandes destaques (CONAB, 2020).

A cana de açúcar apresenta-se com grande potencial para geração de biocombustíveis sustentáveis, visto que seu cultivo e produção de etanol ocorrem com baixas emissões de gases, que afetam o ambiente (RODRIGUES, 2010). Além da produção de etanol e açúcar, as unidades de produção têm buscado aumentar sua eficiência na geração de energia elétrica, auxiliando no aumento da oferta e redução dos custos, contribuindo para ampliar a sustentabilidade do setor (CONAB, 2020).

Figura 2. Produção de cana de açúcar por região e ano.



Fonte: CONAB (2020-2021).

A colheita mecanizada além de otimizar o processo produtivo da cana de açúcar, também diminui as emissões de gases provocados pela colheita manual que requer uma queima prévia, uma das desvantagens dessa colheita é que a palha cria um microclima favorável para pragas e doenças, além de diminuir a extração do açúcar total recuperável (CONAB – 2020/21). A figura 3 apresenta o processo de colheita mecanizada de cana de açúcar.

Figura 3. Colheita mecanizada da cana de açúcar.



Fonte: CONAB (2020/21).

A palha da cana de açúcar apresenta um conteúdo energético próximo aquele apresentado pelo 0,7% de cloro, o qual poderá levar a geração de gás clorídrico durante sua queima em caldeiras, aumenta a incidência de corrosão nesse equipamento, além de poder liberar dioxinas e furanos para a atmosfera, de acordo com o pesquisadores do Laboratório de Engenharia Térmica do IPT (GAMBARATO, 2014).

A utilização da palha da cana de açúcar mostra-se como grande oportunidade para a indústria energética e química, porém, se faz necessário que parte dessa palha fique no solo para formar uma cobertura protegendo da chuva, evitando a emissão de gases do efeito estufa e para manter a ciclagem de nutrientes (CHERUBIN, 2019).

Para cada tonelada de cana de açúcar colhida, será gerado em torno de 140 kg de palha, sendo que parte dela deverá ser deixada sobre o solo para ocorrer a fertilização e reposição de nutrientes (ROYO; PITOMBEIRA, 2011).

O resíduo palha da cana de açúcar constitui-se basicamente de folhas verdes e secas, ponteiros dos topos das plantas (Figura 4), que, a serem deixados nos campos, podem fertilizar o solo através de processos de mineralização de nutrientes e também agir como retentores de água evitando processos erosivos (BERTONCINI, 2008).

Figura 4. Palha de cana de açúcar.



Fonte: CPT (2011).

A palha tem um papel muito importante para sustentar funções do solo e serviços ecossistêmicos associados, incluindo a ciclagem de nutrientes, o que fica comprovado em seus estudos, onde a retirada total ou parcial da palha do campo de colheita irá impactar no aumento de consumo de fertilizantes industrializados NPK, pois o potencial de nutrientes via palha atingiu, em média, 69 kg/ha de N, 7 kg/ha de P e 92 kg/ha de K por ano, representando um custo adicional com fertilizantes de US\$ 90 por hectare (FERREIRA; RESENDE; FURTINI NETO; SILVA, 2010). As informações geradas neste estudo, elucidando o valor da palha como fonte de nutrientes, serão úteis para sensibilizar produtores e demais envolvidos no setor sucro-energético a realizar o manejo da palha de forma criteriosa garantido matéria-prima para aumentar a produção de bioenergia sem comprometer a sustentabilidade do sistema de produção (CHERUBIN, 2019).

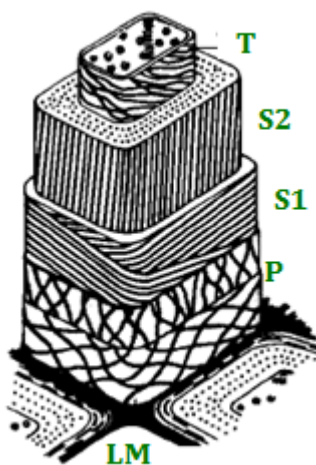
2.2 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

A formação básica dos materiais lignocelulósicos é a celulose, a hemicelulose (polioses) e a lignina, apresentando diferentes proporções de acordo com o tipo de

planta, pode ocorrer também extrativos, tais como amido, proteínas, ácidos graxos e cinzas inorgânicas (FENGEL; WEGENER, 1989).

O principal componente da estrutura é a celulose e os componentes secundários a hemicelulose e a lignina. Quando se extrai as hemicelulose – polioses e a lignina, aparecem as fibrilas da celulose que ficam visíveis, conforme o modelo mostrado na figura 5, sendo a estrutura da parede celular subdividida em três regiões, a primária (P), secundárias (S1 e S2), terciária (T). As células são separadas pela lamela média (LM), sendo esta uma fina camada com alta concentração de lignina, enquanto a celulose e hemicelulose encontram-se distribuídas por toda a estrutura (GAMBARATO, 2014).

Figura 5. Modelo da estrutura da parede celular de traqueídeos de madeira mole e de fibras libriformes de madeira dura. LM = lamela média; P = parede primária; S1 e S2 = paredes secundárias, T = parede terciária.

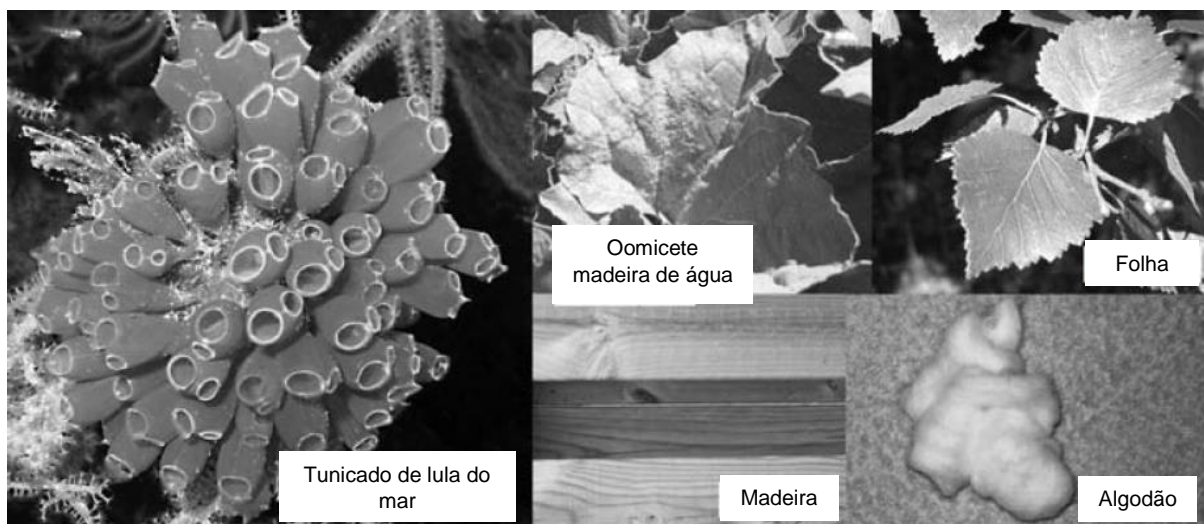


Fonte: Adaptada de Fengel e Wegener (1989).

2.2.1 Celulose

O principal componente das paredes celulares das plantas é a celulose (Figura 6), mas ela também pode ocorrer em outros organismos, como escaras do mar (Eucariotos), alga-bolha (Protista) e também algumas bactérias procarióticas do tipo *Acetobacter* são capazes de sintetizá-la (EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009).

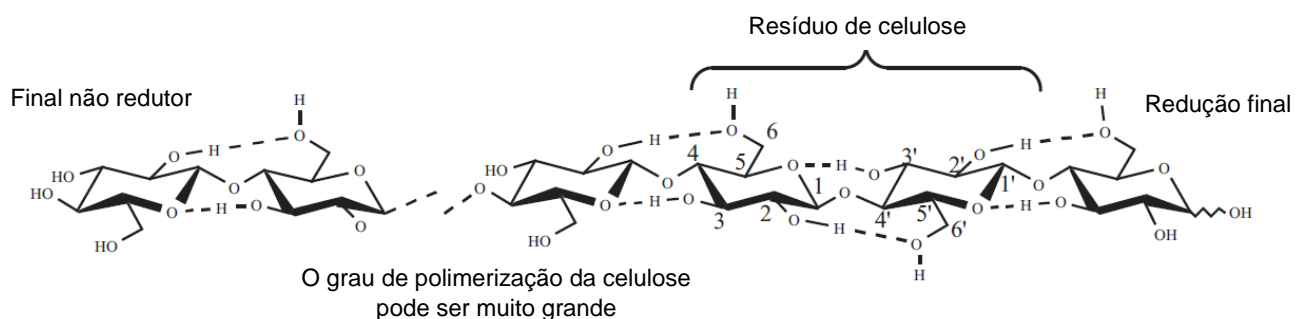
Figura 6. Exemplos de fontes naturais de celulose.



Fonte: Adaptada de Ek e Gellerstedt e Henriksson (2009).

A estrutura primária da celulose é um polímero linear não híbrido com resíduos de β -glucopiranosídeo conectados por ligações 1-4 β -glicosídicas e alto grau de polimerização com até 1500 resíduos por cadeia, o que faz da celulose um dos mais longos polissacarídeos e essa linearidades das cadeias forma as microfibrilas insolúveis em água variando a largura e comprimento, conforme a figura 7 (EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009).

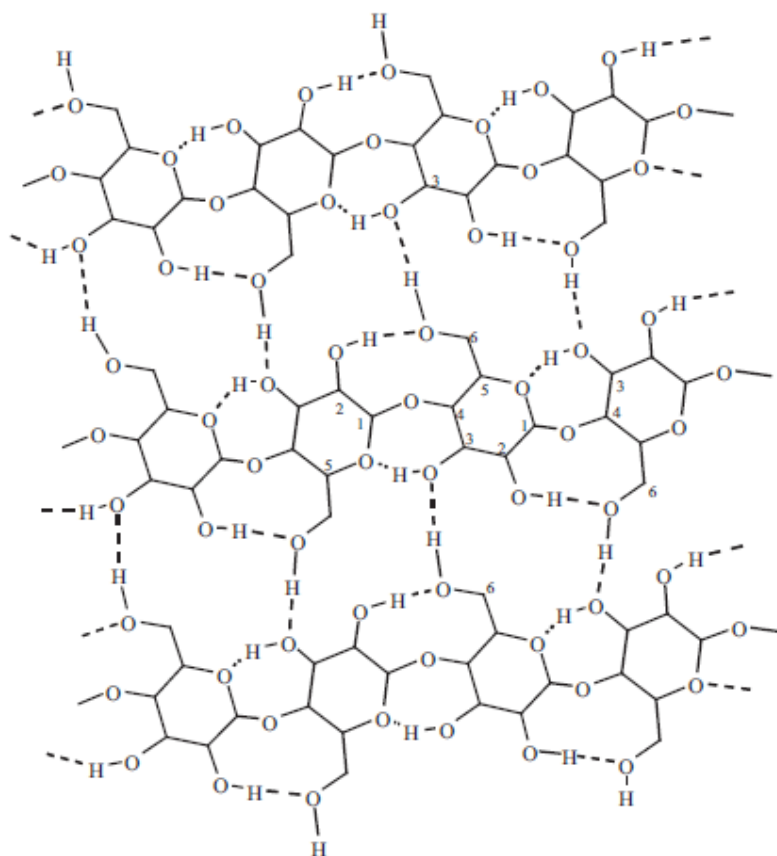
Figura 7. Estrutura primária da celulose.



Fonte: Adaptada de Ek e Gellerstedt e Henriksson (2009).

Regiões cristalinas e amorfas podem ocorrer nas microfibrilas, sendo ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares as responsáveis pela estrutura cristalina e essa, a responsável, pela alta resistência da celulosa a hidrólises ácidas, alcalinas e enzimáticas, conforme mostrado na figura 8 (HENRIKSSON; LENNHOLM, 2009; WOOD; SADDLER, 1988; CONVERSE; WARE, 1994).

Figura 8. Ligações de hidrogênio entre cadeias de celulose.



Fonte: Adaptada de Ek e Gellerstedt e Henriksson (2009).

As dimensões das microfibrilas podem variar de acordo com os organismos, tecidos e em camadas da própria parede celular (Figura 9). Comumente se assume que aproximadamente 36 cadeias celulósicas formam uma fibrila, porém em *Acetobacter* podem surgir estruturas mais planas e longas (HENRIKSSON; LENNHOLM, 2009).

Figura 9. Formas sugeridas de fibrilas de celulose.



Fonte: Henriksson e Lennholm (2009).

2.2.2 Hemiceluloses

Os carboidratos que ocorrem nas paredes celulares das plantas são divididos em três grupos, as pectinas, as hemiceluloses e a celulose. As hemiceluloses são extraídas normalmente em soluções concentradas de hidróxidos de sódio ou potássio, mas algumas dependendo da origem podem ser extraídas parcialmente com água (THAKUR; THAKUR; KESSLER, 2017).

O nome hemicelulose foi proposto por Schulze (1891) para polissacarídeos extraídos com soluções alcalinas diluídas. Este nome é também originado pelo fato delas serem hidrolisadas de maneira mais fácil que as celuloses. As hemiceluloses se assemelham na estrutura e composição química as celuloses, sendo formadas por polímeros amorfos denominados polioses.

As hemiceluloses provenientes de madeiras foram muito estudadas na década de 1960 e verificou-se a ocorrência de um grau de polimerização de até 200 unidades monoméricas, sendo elas menos definidas que as celuloses e suas principais unidades são as hexoses – D-glicose, D-manose e D-galactose, mas também podem ocorrer as pentoses – D-xilose e L-arabinose (FARIAS, 2016).

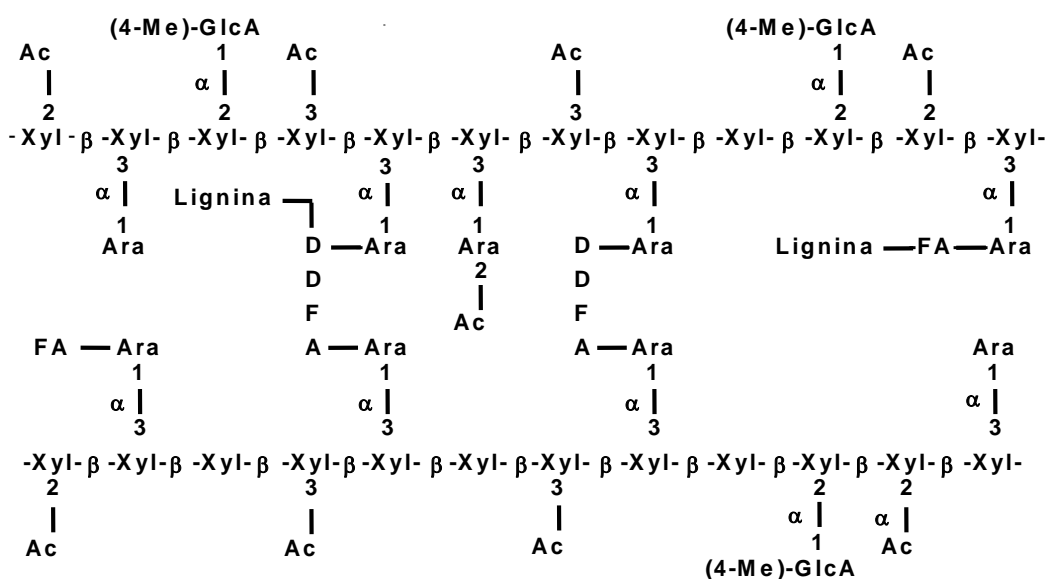
Elas também podem possuir desoxihexoses como a L-ramnose e L-fucose e alguns ácidos urônicos tais como o 4-O-metil-D-glucurônico (Figura 10).

Estão presentes pequenas quantidades de desoxihexoses (L-ramnose e L-fucose) e certos ácidos urônicos como o ácido 4-O-metil-Dglucurônico, D-galacturônico e D-glucurônico (EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009).

As hemiceluloses apresentam um indicador das propriedades mecânicas da parede celular, servindo como uma interface entre a celulose e a lignina, facilitando a incrustação das fibrilas e podem regular a manutenção do espaço entre elas ajustando a porosidade das paredes celulares das plantas (TELEMAN, 2009).

Os resíduos da cana de açúcar apresentam em maior quantidade as hemiceluloses do tipo xilanas (ALVES, 2018).

Figura 10. Representação esquemática de uma xilana de gramínea mostrando alguns grupos substituintes Xyl = D-xilopirranose; Ara = L arabinofuranose; (4Me) - GlcA = ácido (4-O-metil) -D-glicopirranurônico; Ac = acetil; FA = ácido ferúlico; DDFA = ácido desidroferúlico.



Fonte: McDougall et al. (1993).

A solubilidade e a conformação física da molécula com os outros materiais lignocelulósicos são determinadas pelas ramificações da cadeia principal da hemicelulose, sendo ela mais reativa que a celulose, por permitir um maior acesso de reagentes durante a hidrólise ácida ou enzimática (KULKARNI et al., 1999). O caráter

amorfo da hemicelulose também permite a ela uma maior polidispersidade de reagentes durante a hidrólise ácida (FENGEL; WEGENER, 1989).

2.2.3 Lignina

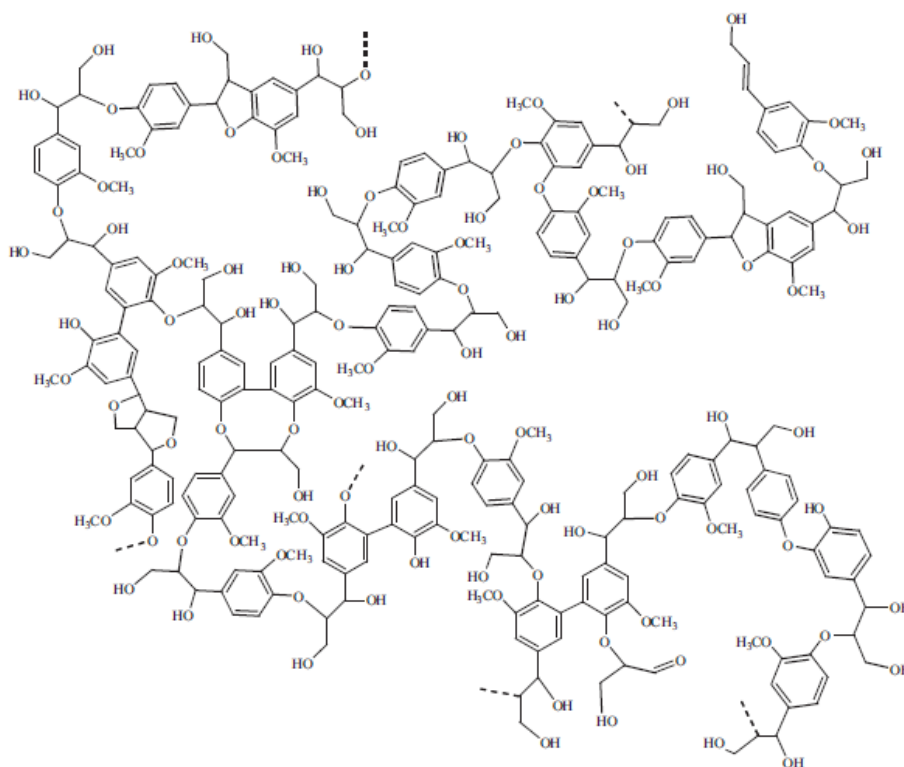
O nome lignina tem origem na palavra derivada do Latin “lignum” que significa madeira, sendo ela um dos compostos mais importantes na formação do tecido lenhoso, mas ela também ocorre nas plantas vasculares mais primitivas como as ervas, samambaias, cavalinhas e musgos, porém seu conteúdo em não lenhosas é relativamente baixo entre 1 a 20% mais baixo (GAMBARATO, 2014).

Ela é responsável pela rigidez das paredes celulares e age como uma macromolécula de cimentação e fixação nas plantas lenhosas juntamente com polissacarídeos. A composição da madeira, por sua vez, contando com celulose, hemicelulose e lignina, torna as fibras rígidas do ponto de vista mecânico e capazes de suportar o desenvolvimento de caules e galhos e com isso favorecer a competição pela luz solar (HENRIKSSON, 2009).

Esta não é um polímero linear como a celulose e nem amorfo conforme a hemicelulose, por apresentar uma estrutura de rede tridimensional com monômeros conectados por ligações éteres (C-O-C), bem como por ligações covalentes carbono-carbono (C-C), distribuídas de forma aleatória. Sua estrutura e propriedades são de grande importância para a indústria de celulose e papel, visto que interfere diretamente no processo de polpação química e no branqueamento da celulose (HENRIKSSON, 2009).

A quantidade estimada dessa macromolécula na biomassa do planeta é de cerca de 300 bilhões de toneladas e com uma taxa de biossíntese da ordem de 20 bilhões de toneladas por ano (ARGYROPOULOS; MENACHEM, 1998). Nas biorrefinarias exerce um importante papel na extração e produção de compostos de alto valor agregado, através de reações de oxidação, hidrólise, solvólise e hidrogenólise, entre outras (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014; SCHUCHARDT *et al.*, 2001; GONÇALVES, 1995). Em madeiras duras e monocotiledôneas diferem principalmente no conteúdo de grupos metoxílicos ($-OCH_3$) (Figura 11).

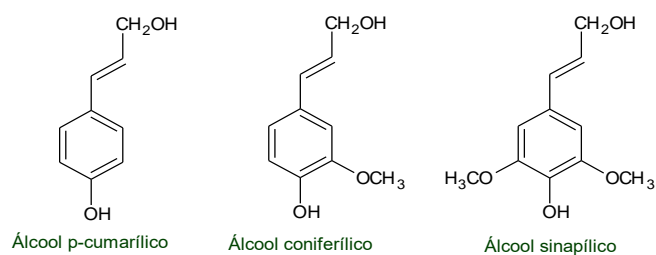
Figura 11. Estrutura sugerida de lignina de madeira mole.



Fonte: Ek e Gellerstedt e Henriksson (2009).

As ligninas podem ser polimerizadas por três monômeros precursores, chamados de monolignóis, sendo eles os álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico, todos derivados do propilfenol, diferenciados conforme o número de substituintes metoxila no anel aromático (Figura 12). Nas gramíneas são divididas em três classes de acordo com o conteúdo de monolignóis: aquelas que apresentam grupos p-cumaril (H), além de grupos siringil (S) e guaiacil (G) (HENRIKSSON, 2009).

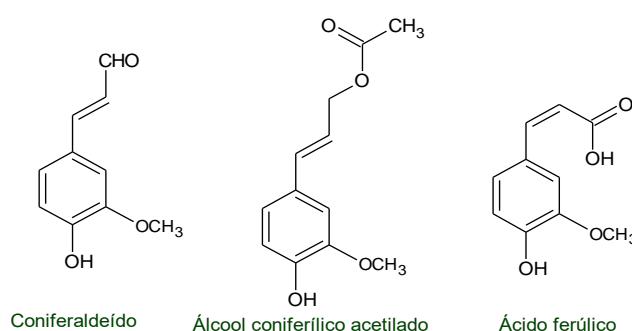
Figura 12. Unidades de fenilpropano precursoras da lignina.



Fonte: Gambarato (2014).

A lignina apresenta grande diversidade em sua estrutura de acordo com o vegetal originário e por vezes até ao se variar a parte do vegetal onde faz-se a sua extração, o que abre um grande campo de pesquisas (CONSTANTINO; SANTOS, 2011). Essa diversidade de estruturas ocorre pelo fato da viação nos acoplamentos monoméricos, via polimerização radicalar dos álcoois p-cumarílico, sinapílico e coniferílico, demonstrado na figura 13 (GAMBARATO, 2014).

Figura 13. Precursores incomuns da lignina



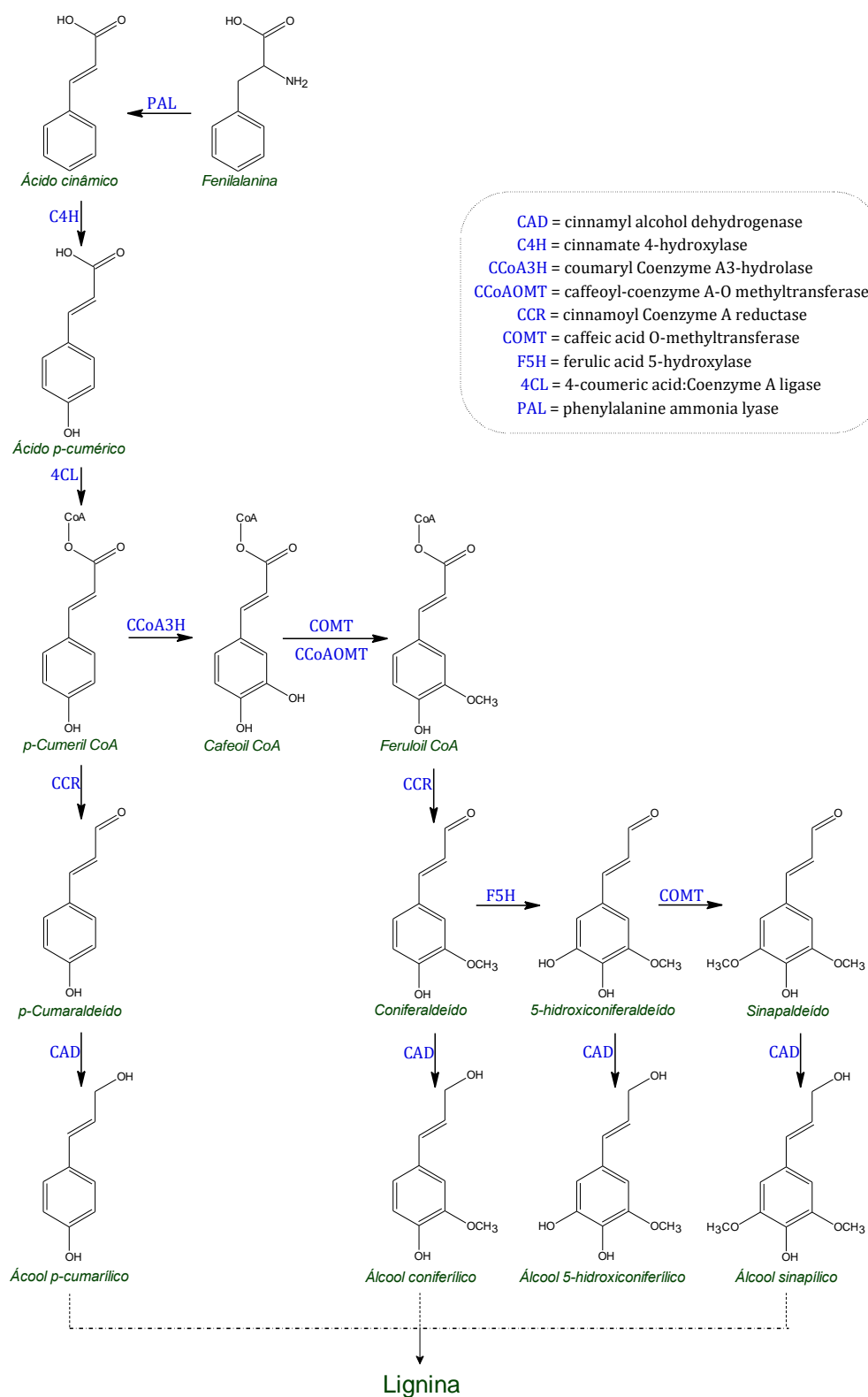
Fonte: Gambarato (2014).

Esses fenilpropanóides diferem para quantidade de grupos substituintes metoxila ligados a anel fenólico. Outros fenilpropanóides também podem atuar como monômeros precursores de ligninas, principalmente em gramíneas, sendo o coniferaldeído, o álcool coniferílico acetilado e o ácido ferúlico os principais, conforme demonstrado na figura 14 (HENRIKSSON, 2009).

Uma importante característica para diferenciação taxonômica de espécies em diferentes vegetais é a proporção e razão entre os monômeros precursores das ligninas presentes nessas plantas (FENGEL; WEGENER, 1989). Em madeiras duras prevalece a composição de grupos guaiacil e altas proporções de grupos siringil, ao passo que em madeiras moles ocorre maior incidência de grupos guaiacil.

Ligninas extraídas de gramíneas mostram em sua composição os grupos p-cumaril (H) e também grupos siringil (S) e guaiacil (G) (HENRIKSSON, 2009). A biossíntese dos precursores da lignina ocorre a partir da fenilalanina devido ao poder redutor de duas moléculas de NADPH e respectivo consumo de um ATP no processo (Figura 14) (HENRIKSSON, 2009; FREUDENBERG, 1959).

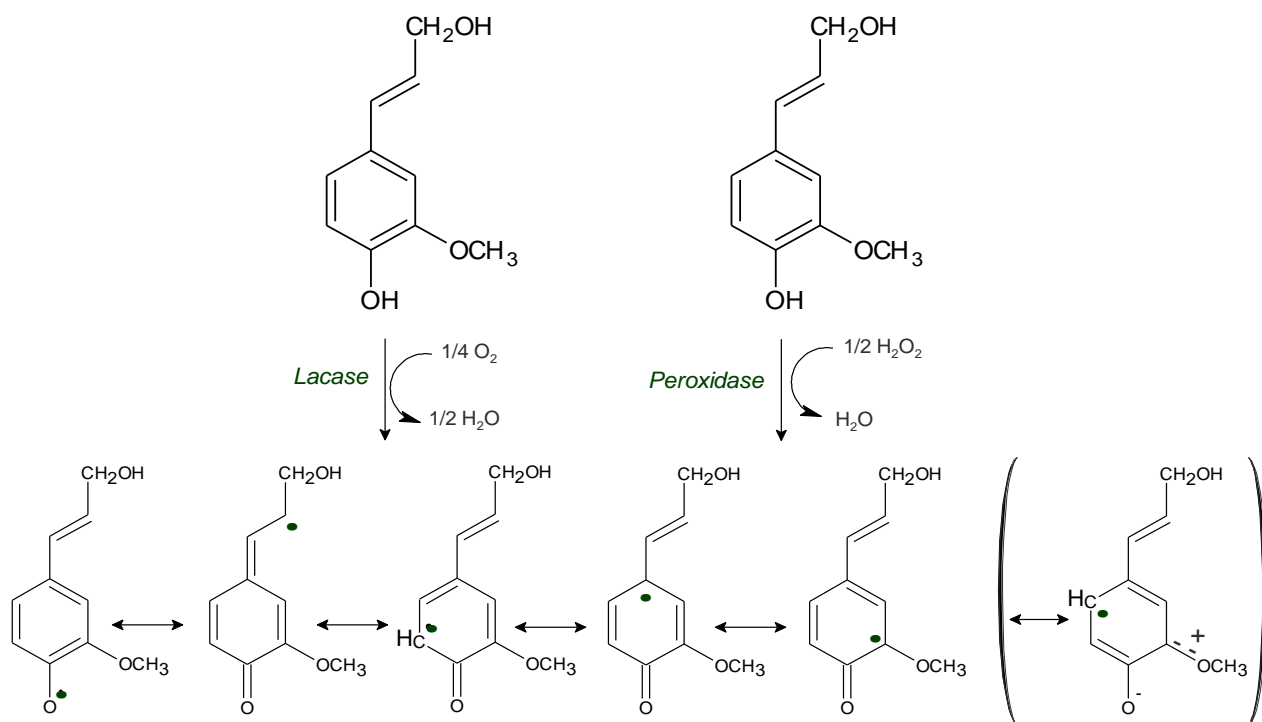
Figura 14. Biossntese dos precursores da lignina.



Fonte: Adaptada de Henriksson (2009).

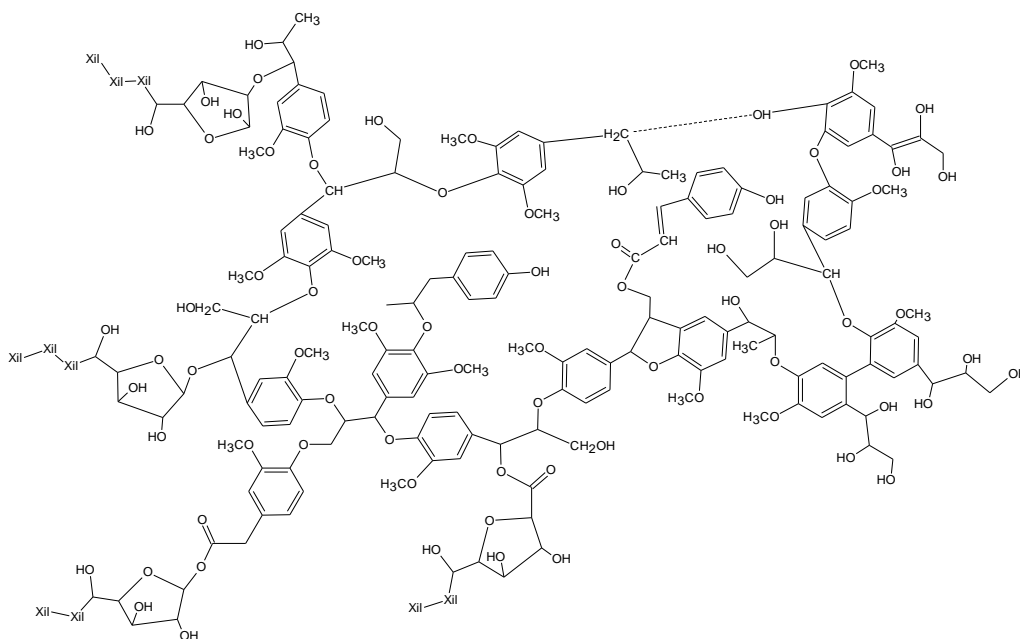
A partir dos álcoois precursores a polimerização da lignina se dá pela eliminação de um próton e um elétron gerando radicais fenóxi, conforme demonstrado na figura 15, pela ressonância radicalar fenóxi no álcool coniferílico, sendo o acoplamento se forma aleatoriamente sem controle enzimático, onde radicais monômeros se ligam para formar dímeros, trímeros e alcançar estruturas maiores com várias unidades monoméricas (GONÇALVES, 1995). A ressonância nos radiais fenóxi possibilita a formação de diferentes ligações para acoplamentos monoméricos entre as estruturas, gerando uma estrutura aleatória e muito reticulada, tais como demonstradas na figura 16, (GAMBARATO, 2014).

Figura 15. Geração enzimática de estruturas de ressonância do radical fenóxi.



Fonte: Henriksson (2009).

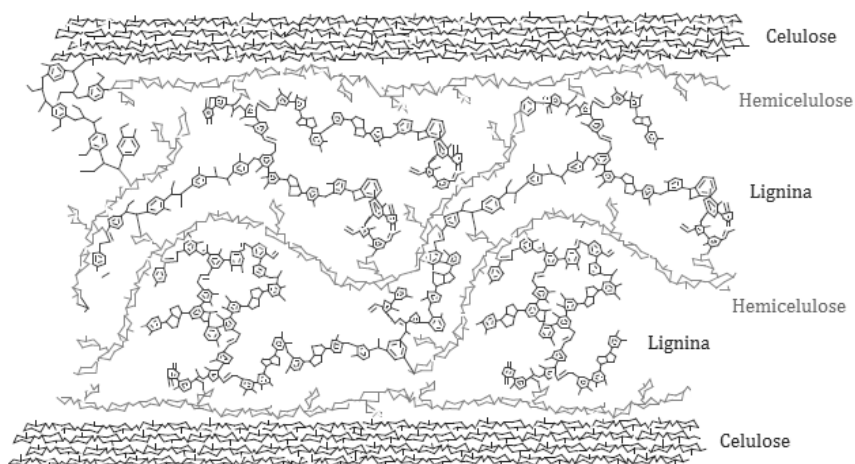
Figura 16. Estrutura da lignina da palha de trigo.



Fonte: Adaptada de Sun, Lawther e Banks (1997).

As ligações da lignina com a celulose e a hemicelulose são determinantes para a estrutura da parede dos materiais lignocelulósicos, de acordo como demonstrado na figura 17, percebe-se através do modelo baseado nos estudos de Lawoko et al. (2003) que a lignina encontra-se principalmente entre as cadeias da hemicelulose; contudo, pode também encontra-se ligada diretamente a celulose.

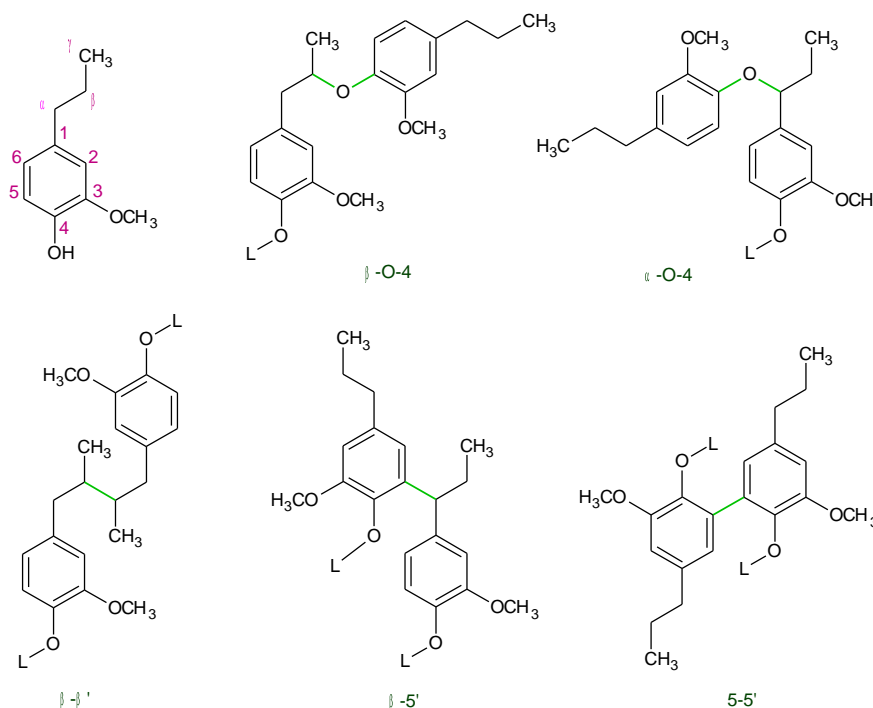
Figura 17. Distribuição da lignina e polissacarídeos em nível molecular.



Fonte: Henriksson (2009).

A figura 18 apresenta as estruturas contendo os principais tipos de lignina.

Figura 18. Estruturas contendo os principais tipos de lignina.



Fonte: Adaptada de Gambarato (2014).

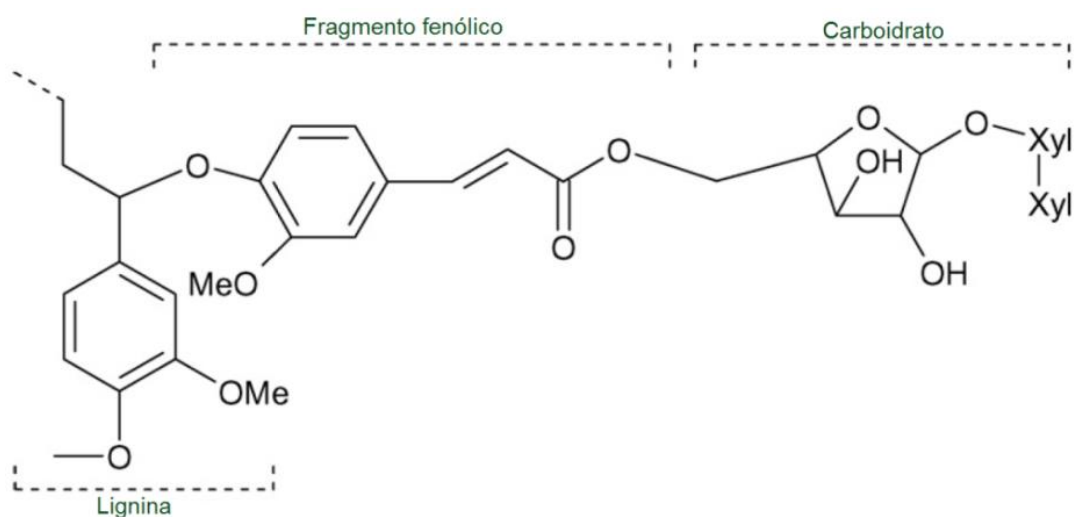
2.2.3.1 Ligninas de gramíneas

Nos anos 1990 foram feitos vários estudos sobre as reações de isolamento e formação estrutural das ligninas, como subproduto da indústria de papel e celulose, sendo os livros textos bases mais citados Adler, (1977); Fengel; Wegener, (1989); Lewis; Yamamoto, (1990); Argyropoulos; Menachem, (1998), estes estudos focados em ligninas extraídas da madeira, com informações sobre as generalidades sobre os tipos de ligninas (BURANOV; MAZZA, 2008), porém com limitações sobre as ligninas provenientes de gramíneas. A partir do final dos anos 90 intensificaram-se os estudos sobre esse tipo de lignina e os resíduos do processamento industrial gerado na produção de bioetanol (GAMBARATO, 2014).

A estrutura das ligninas de origem em gramíneas e da palha gerada em sua cultura, ainda não é bem definida, devido as diferenças em relação aquelas apresentadas nas ligninas originadas nas madeiras (BURANOV; MAZZA, 2008).

A ligninas encontram-se normalmente associadas a carboidratos principalmente hemiceluloses por ligações covalentes do tipo α -4 denominada Complexo Lignina-Carboidrato (CLC). Nas gramíneas os principais ligantes entre a lignina e a hemicelulose são os ácidos hidroxicinâmicos (p-cumárico e ferúlico), formando os Complexos Lignina-Fenólico-Carboidratos (CLFC) (BAUCHER et al., 1998), conforme ilustrado na figura 19.

Figura 19. Complexo Lignina-Fenólico-Carboidratos em palha de trigo.



Fonte: Sun, Lawther e Banks (1997).

Nesses complexos presentes em ligninas de gramíneas ocorre ligações éter com o ácido ferúlico (arabinoxilanas) e ligações éster álcali-lábil ou álcali-estáveis fenilglicosídicas e benzil-éter entre o carboidrato e o ácido ferúlico (FORD, 1990).

Nesses complexos podem ocorrer diferentes teores de ligninas e carboidratos dependendo da espécie de planta, da região e do tamanho das cadeias de ligninas. Na lignina de palha de arroz caracterizada por Kido et al. (1988) o CLC apresentou 63,9% de carboidratos sendo destes, 80,1% de xilose, 13% de arabinose, 4,3% de glicose, 2,3 % de galactose e 0,4% de manose e também 2,8% de ácidos urônicos, 27,7% de lignina Klason, 4,2% de acetil, 4% de ácido trans p-cumarílico e 0,8% de

ácido trans-ferúlico. Estudos realizados por Chesson (1993) em ligninas azevém (*Lolium*) encontrou 85% de lignina juntamente com uma fração de xilose e glicose.

Uma das principais barreiras para o isolamento das ligninas é sua associação com carboidratos (BURANOV; MAZZA, 2008), mas também podem estar relacionadas aos polifenóis, oligômeros fenóis e até a monofenóis, que dependem da região do plantio e maturidade das plantas (HIMMELSBACH, 1993), sendo assim é de extrema importância os estudos e pesquisas das estruturas das ligninas provenientes de gramíneas e seus resíduos do cultivo e industriais.

2.3 SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES LIGNOCELULÓSICOS POR PROCESSOS ACETOSOLV

Os componentes das frações da biomassa de vegetais podem ser amplamente utilizados, mas dependem da aplicação de uma ou várias etapas de separação, que devem manter suas estruturas moleculares o mais próximo dos originais. Vários são os fatores que causam a recalcitrância dos materiais lignocelulósicos conforme à desconstrução biológica e química (HU; RAGAUSKAS, 2012). Dentre os principais fatores destacam-se o teor de lignina e de hemiceluloses acetiladas e de complexos lignina-carboidrato, bem como a cristalinidade da celulose presente e o grau de polimerização, também contribuem a porosidade e a área superficial da celulose (SIERRA et al., 2008).

Sendo assim vários são os processos desenvolvidos para fracionar os materiais lignocelulósicos, visando um maior rendimento na extração de cada fração e com isso uma otimização dos processos e o maior aproveitamento desses materiais provenientes da biomassa, principalmente residual (ALVIRA et al., 2010).

Um dos principais objetivos dos processos de fracionamento é gerar mudanças estruturais, de maneira a liberar as fibras de celulose e maximizar o acesso durante a hidrólise aos outros materiais lignocelulósicos da biomassa (ALVIRA et al., 2010).

O desempenho das etapas após a hidrólise dos carboidratos depende de alguns fatores relativos a celulose, tais como a cristalinidade, o grau de polimerização,

a umidade, a porosidade e o teor de lignina presente na biomassa, além de perdas processuais (BALAN et al., 2009).

Considera-se o processo de polpação da celulose como ideal aquele que se obtém baixo teor de lignina e conseqüentemente um maior acesso dos agentes químicos de hidrólise aos carboidratos da matriz e minimizando as perdas (BALAN et al., 2009).

A principal barreira física ao acesso das enzimas à fração de carboidratos são as ligninas, apesar de ainda não estar totalmente elucidado este processo de proteção da lignina contra a ação da enzimática durante a hidrólise, entende-se que sua distribuição e sua estrutura são fatores preponderantes para a processo de proteção dos materiais lignocelulósicos (LAUREANO-PEREZ et al., 2005).

Durante o processo de hidrólise enzimática um dos processos adversos decorre devido ao fato das enzimas ligarem-se irreversivelmente de maneira hidrofóbica às estruturas das ligninas e com isso exigindo um maior consumo de enzimas (YANG; WYMAN, 2006).

A longo do processo de fracionamento lignocelulósico ocorrem dois processos, o primeiro é chamado de pré-tratamento, onde há a extração de pequena parte da lignina, já a etapa final denominada polpação é onde ocorre a intensa deslignificação (ALVARENGA; RODRIGUES; VILAS BOAS, 2013). O pré-tratamento é de fundamental importância para a etapa de polpação, pois prepara a biomassa para maximizar o processo de polpação. Esses processos podem ocorrer de maneira física, química ou através uma combinação físico-química.

Um dos processos Organosolv mais usados é o que usa temperaturas relativamente baixas (menor de 150°C) em relação à extração de Organosolv técnica, nesse processo utiliza-se com frequência o etanol (EtOH), levando a produção de ligninas limpas e com alto teor de éter β -arílico e muito baixo teor de carboidratos, cinzas e impurezas (PORTACIO; PÁEZ; URANGO, 2013). A maioria dos métodos de despolimerização seletivos concentram-se na manutenção das unidades de éter β -arílico, que são as principais ligações C-O-C ligado a estrutura nativa.

Condições de fracionamento mais suaves estudados por Bauer et al (1998), mostraram que usando-se uma extração leve com etanosolv a 80°C e 0,8 de fator de

gravidade e refluxo, obteve-se um aumento nas unidades β' -O-4 e com um aumento na concentração de etanol percebeu-se um pequeno aumento na massa molar da lignina (ZIJLSTRA et al., 2020).

Em estudos realizados por Xu et al (2021) foi empregado a metodologia de dioxanosolv, na qual a lignina foi extraída da biomassa por uso de uma mistura dioxano-ácido clorídrico, sob vácuo a 100°C e posteriormente a lignina bruta obtida foi dissolvida em uma mistura acetona-metanol e gotejado éter dietílico sob vigorosa agitação, sendo a lignina obtida designada dioxanosolv, que foi posteriormente despolimerizada por fotocatalise.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho, optou-se pela obtenção da lignina de palha de cana pelo processo Acetosolv e foram realizadas comparações com uma lignina técnica, denominada Lignina Klason, amplamente difundida obtida conforme a norma TAPPI T 222 om-88. Para tal, foram utilizados os seguintes métodos:

3.1 MÉTODOS

3.1.1 Preparo da Amostra da Biomassa

A palha da cana foi doada por uma fazenda da região no município de Bananal (SP), a qual produz bebida destilada e açúcar mascavo. Após a colheita, no campo, a palha foi triturada em equipamento da fazenda e encaminhada ao Laboratório de Processamento de Materiais do UniFOA. Para sua utilização, inicialmente, a palha foi triturada em moinho de facas até uma granulometria de 30 mesh. Em seguida, o material foi levado a um extrator tipo Soxhlet, conforme mostra a figura 20, onde foram removidos os extraíveis em etanol 95 % (v/v) sob temperatura de refluxo durante 2 h. Ao final do processo, a palha foi seca sob temperatura ambiente por 48 h, para a evaporação de resíduos do etanol. Em seguida, o material foi levado à estufa por 2 h a 105 °C e armazenado para futuros processamentos.

Figura 20. Extratores Soxhlet para remoção dos extraíveis da palha de cana.



Fonte: o Autor (2023).

3.1.2 Polpação Acetosolv e Precipitação da Lignina

A polpação Acetosolv foi realizada adicionando-se 500 mL de solução ácido acético glacial: água 8:2 (v/v) em um Rotaevaporador, sem adição de vácuo, contendo 30 g da biomassa seca. A reação se processou a 110 °C, sob agitação vigorosa em banho de glicerina durante 1 h, conforme mostra a figura 21. Ao término da reação, após o resfriamento do sistema reacional, procedeu-se a filtração a vácuo do licor Acetosolv com uso de funil de Buchner. O material retido no filtro, mostrado na figura 22, foi lavado com água deionizada até pH neutro, seco sob temperatura ambiente e, em seguida, para pesagem, seco a 105 °C durante 2 h em estufa de secagem e esterilização (Quimis-Q-317B122). O filtrado foi levado à concentração em Rotaevaporador sob vácuo a 70 °C até a redução de 50% do volume inicial. Após o resfriamento, o licor negro concentrado foi armazenado em geladeira a 8°C durante 24h.

A precipitação da lignina foi realizada pelo gotejamento de água deionizada gelada sob vigorosa agitação do licor. Após este processo, a lignina foi separada em centrífuga a 1500X, lavada com água deionizada até pH neutro, seca sob temperatura ambiente e, em seguida, levada à estufa a 105 °C por 2h.

Figura 21. Sistema reacional para polpação Acetosolv da palha de cana.



Fonte: o Autor (2023).

Figura 22. Polpa Acetosolv de palha de cana.



Fonte: o Autor (2023).

3.1.3 Obtenção da Lignina Klason

Segundo a norma TAPPI T 222 om-88, as amostras de 2,0 g de palha, triturados a 20 mesh, foram transferidas para um béquer de 100 mL e tratadas com 10,0 mL de H₂SO₄ 72 % (m/m) sob vigorosa agitação em banho termostaticado a 45 °C por 7 min. Interrompeu-se a reação com a adição de 50 mL de água destilada e transferiu-se a amostra quantitativamente para um erlenmeyer de 500 mL elevando-se o volume de água a 275 mL. O erlenmeyer foi fechado com papel alumínio e autoclavado por 30 min sob pressão de 1,05 bar, a 121 °C, para que ocorresse a hidrólise completa dos oligômeros restantes. Após o resfriamento, o material foi filtrado e lavado com água deionizada até pH neutro. Este material, denominado Lignina Klason, foi seco a temperatura ambiente e depois levado à estufa por 2h a 105 °C.

3.1.4 Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Amostras de 1 mg de lignina, previamente secas em dessecador, foram misturadas a aproximadamente 250 mg de KBr, transformadas em pastilhas de prensagem e submetidas a análise na região do infravermelho (400 – 4000 cm⁻¹) em um espectrômetro de infravermelho Spectrum GX Perkin Elmer, totalizando 70 aquisições de espectro.

3.1.5 Análise Elementar CHNS/O

A determinação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foi realizada em equipamento Perkin Elmer PE 2400 série II CHNS/O no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, de Cachoeira Paulista. Foram analisadas 5 réplicas de cada amostra e o teor de oxigênio foi determinado por diferença.

3.1.6 Determinação de Poder Calorífico Superior - PCS

O PCS foi determinado por meio de uma bomba calorimétrica IKA modelo C200 no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, de Cachoeira Paulista. Foram analisadas 5 réplicas de cada amostra.

3.1.7 Análise Termogravimétrica

Para realização das análises termogravimétricas (TGA) foi utilizado o Analisador Simultâneo, modelo STA-6000 da Perkin Elmer, situado no Laboratório de Caracterização de Materiais do Centro Integrado de Tecnologia – CIT UniFOA. Cerca de 2 mg das amostras foram colocados em cadinhos de alumina, utilizando gás nitrogênio sob fluxo de 20 mL.min⁻¹ como atmosfera. As amostras foram aquecidas de 20 °C até 800 °C, com razões de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹. O software do equipamento forneceu as curvas termogravimétricas e de sua derivada (DTG).

3.1.8 Determinação dos parâmetros termodinâmicos

Para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos da degradação das ligninas sob atmosfera inerte, a Energia de Ativação (E_a) foi calculada por meio da equação de Ozawa-Flynn-Wall (Equação 1), descrita por Silva e Oliveira (2018):

Equação 1: Ozawa-Flynn-Wall

$$\ln\beta = C\alpha - \frac{E_a}{RT}$$

Fonte: Ozawa-Flynn-Wall (2018)

Onde β representa a taxa de aquecimento ($\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$); E_a energia de ativação ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$); C_a é a função de mecanismo de Arrhenius; R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e T é a temperatura em Kelvin. Dessa forma, a E_a pode ser obtida por meio da inclinação da curva de $\log\beta$ por $1/T$. A entalpia, fator pré-exponencial, energia livre de Gibbs e entropia foram calculadas conforme as Equações 2 a 5, respectivamente (SILVA e OLIVEIRA, 2018):

$$\Delta H^0 = E_a - RT \quad (2)$$

$$A = \frac{\left\{ \beta \times E_a \times \exp\left[\frac{E_a}{RTm^2}\right] \right\}}{RTm} \quad (3)$$

$$\Delta G^0 = E_a + R \times Tm \times \ln\left[\frac{Kb \times Tm}{H \times A}\right] \quad (4)$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{Tm} \quad (5)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

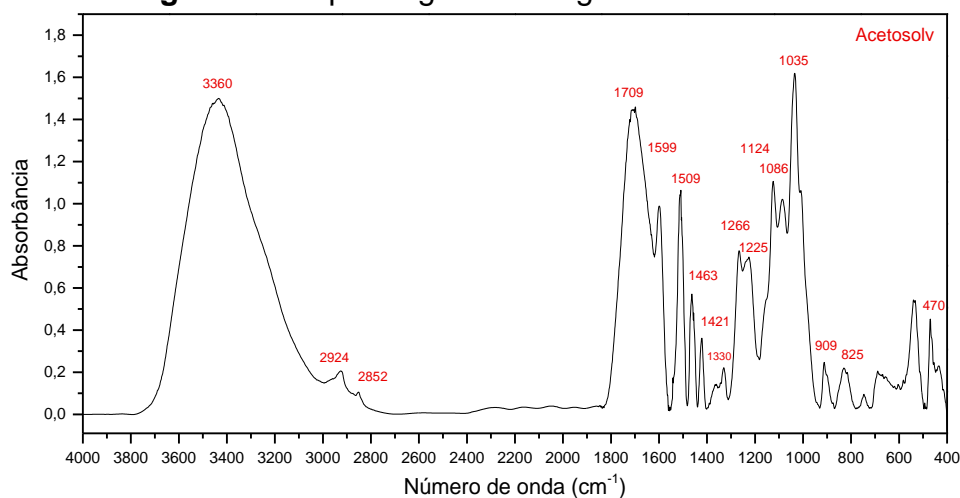
4.1 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Diferentemente do que acontece com madeira, o processo Acetossolv realizado neste trabalho foi conduzido sob temperatura de refluxo, sem adição de pressão, tornando a polpação mais simples e factível do ponto de vista operacional. Dessa forma, uma vez que as condições operacionais foram diferentes daquelas tradicionais aplicadas para madeira, há a necessidade da identificação do produto obtido. Assim, a análise de FTIR foi realizada com o objetivo de identificar se o material precipitado do licor é, de fato, lignina, por meio da atribuição das bandas de FTIR. A atribuição das bandas foi realizada de acordo com os trabalhos de Faix (1988), Silverstein, Webster e Kimle, (2006) e Boeriu et al. (2004).

O espectro de FTIR da lignina Acetossolv é apresentado na Figura 23. Trata-se de um espectrograma típico de ligninas (H) p-hidroxifenil, (G) guaiacil e (S) siringil, com uma banda de absorção larga com pico em 3360 cm^{-1} decorrente das hidroxilas e da presença de umidade. Podem ser verificadas, também, bandas de absorção com picos em 2924 e 2854 cm^{-1} , associadas ao estiramento C-H em grupos metileno alifáticos, que, geralmente, têm origem em ácidos graxos presentes nas amostras.

Na região denominada de impressão digital da lignina, compreendida entre 1800 e 800 cm^{-1} , é possível verificar o estiramento de carbonilas e carboxilas não conjugadas na banda com pico em 1709 cm^{-1} . O espectro mostra ainda uma banda de absorção bem resolvida a 1509 cm^{-1} , típica de ligninas, relacionada às vibrações do anel aromático.

A banda com pico em 1266 cm^{-1} representa vibrações características de unidades G de lignina e a banda a 909 cm^{-1} é associada a ligação beta 1-4 em carboidratos, indicando que a lignina isolada possui resíduos dos carboidratos da matriz lignocelulósica. Já a banda com pico em 825 cm^{-1} representa as ligações C-H fora do plano nas posições 2, 5 e 6 em unidades G, 2 e 6 em unidades S e nas posições 2, 3 e 5 nas unidades do tipo H. Sendo assim, pela análise do espectro de FTIR, é possível inferir que o material obtido da precipitação é, de fato, lignina.

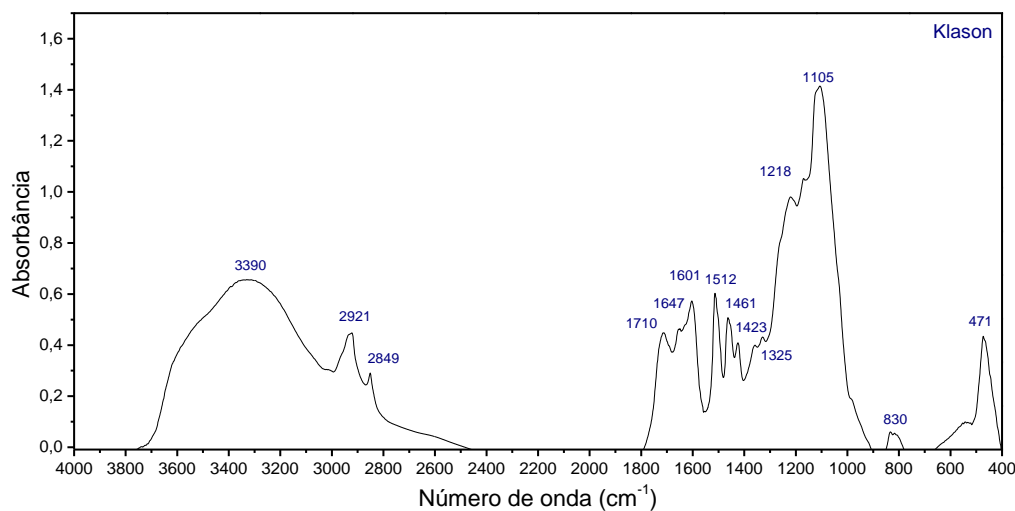
Figura 23. Espectrograma da lignina Acetosolv.

Fonte: O Autor (2023).

Para efeito de comparação e confirmação, o espectro de FTIR da lignina Klason é apresentado na figura 24. Assim como verificado para a Lignina Acetosolv, ele mostra estiramento com pico em 3390 cm^{-1} característico de hidroxilas e picos de 2921 e 2849 cm^{-1} associados a estirametos C-H de grupos metilênicos alifáticos de ácidos graxos.

Na região de impressão digital, ocorre em 1710 cm^{-1} o pico de cabonilas e carboxilas não conjugadas e em 1512 cm^{-1} para vibrações típicas de anéis aromáticos de ligninas.

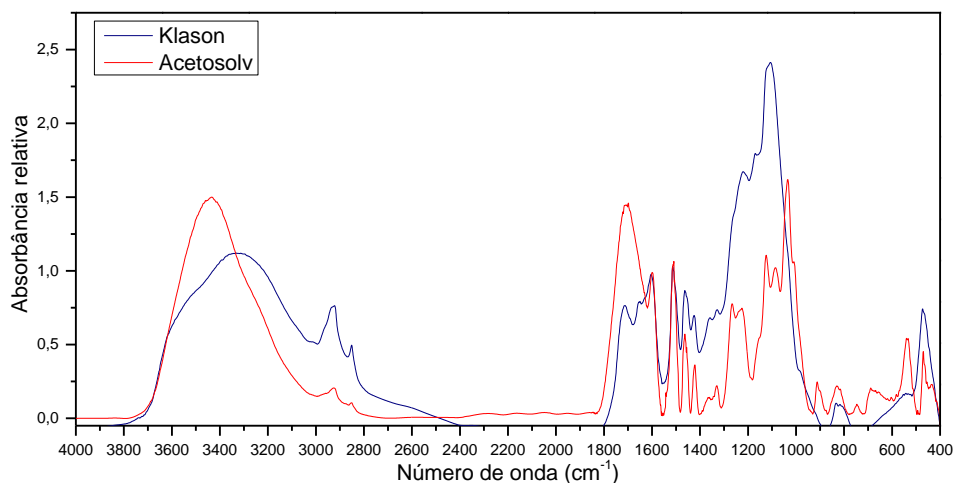
A banda 1218 cm^{-1} é bem resolvida no espectro da Lignina Klason e representa estiramentos C-C, C-O e C=O em estruturas G de ligninas altamente condensadas. Esta é uma diferença estrutural quando comparada à lignina Acetosolv, que se mostra, portanto, menos condensada e mais passível de sofrer reações. A presença de carboidratos também é verificada na lignina Klason, por meio da banda com pico em 1105 cm^{-1} . O pico de 830 cm^{-1} está associado às vibrações de ligações C-H nas posições 2, 5 e 6 de unidades G e 2, 3 e 5 para unidades H (Figura 24).

Figura 24. Espectrograma da lignina Klason.

Fonte: O Autor (2023).

Os espectrogramas das ligninas Acetosolv e Klason sobrepostos e normalizados na absorbância a 1510 cm^{-1} são mostrados na figura 25 e podem ser utilizados para uma análise semiquantitativa (GAMBARATO, 2014). A figura 25 mostra, na região de identidade das ligninas, $1800\text{ cm}^{-1} - 1600\text{ cm}^{-1}$, uma maior quantidade de carbonilas e carboxilas não conjugadas para a Acetosolv, caracterizada pela maior absorbância desta amostra no espectro normalizado. Tal fato indica que o processo Acetosolv utilizado para o isolamento desta lignina leva a um produto menos oxidado e modificado, com estrutura mais próxima da natural.

A região de picos entre 1000 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} reitera a hipótese da lignina Klason se apresentar mais condensada que a Acetosolv, além de indicar um maior teor de carboidratos residuais na lignina Klason. Dessa forma, infere-se que o processo Acetosolv produz uma lignina com menos resíduos, menos condensada e mais pura que a lignina Klason, sendo, assim, mais adequada para modificações químicas que levem a produtos de alto valor agregado. Verifica-se também que a lignina Acetosolv possui menor quantidade de outros componentes ao final da extração.

Figura 25. Espectrogramas sobrepostos das ligninas estudadas.

Fonte: O autor (2023).

4.2 ANÁLISE ELEMENTAR CHNS/O

A tabela 1 apresenta os resultados referentes à análise elementar CHNS/O das ligninas precipitadas do licor Acetosolv e Klason descontando-se, respectivamente, 6,15% e 9,04% de umidade (H₂O), apontados na análise térmica (Figuras 26, 27 e 28). Verifica-se um teor de carbono de 58,61%, o que caracteriza um bom isolamento da lignina Acetosolv, com baixo teor de carboidratos. Isso porque os carboidratos da matriz lignocelulósica apresentam teor de carbono de 44% e as unidades de lignina apresentam teor de carbono a partir de 57,9%. Além disso, verificam-se baixos teores de enxofre e nitrogênio, o que atesta a eficiência de remoção da lignina com poucos contaminantes. A partir dos resultados apresentados na tabela 1, foi calculada a fórmula C₉ da lignina Acetosolv, obtendo-se C₉H_{10,35}O_{3,71}.

Para a lignina Klason a fórmula C₉H_{9,37}O_{4,95} mostra uma oxidação 33% maior em relação a lignina Acetosolv, sugerindo uma maior quantidade de resíduos de carboidratos, principalmente hemiceluloses, além do fato de o processo de extração ser mais severo. O maior teor de nitrogênio mostrado na tabela 1 para lignina Klason sugere uma maior presença de resíduos de proteínas durante a extração, o que caracteriza uma maior especificidade na dissolução da lignina do processo Acetosolv em comparação com o processo de hidrólise que ocorre no processo Klason (norma TAPPI T 222 om-88).

Tabela 1. Composição Elementar das Ligninas.

Composição Elementar (%)					
	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Enxofre	Oxigênio
Klason	50,59	4,39	6,76	1,17	37,08
Acetosolv	58,61	5,61	2,21	1,31	32,25
Fórmula Atômica					
	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Enxofre	Oxigênio
Klason	4,22	4,39	0,48	0,04	2,32
Acetosolv	4,88	5,61	0,16	0,04	2,02
Fórmula C ₉					
	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Enxofre	Oxigênio
Klason	9,00	9,37	1,03	0,08	4,95
Acetosolv	9,00	10,35	0,29	0,08	3,71

Fonte: O autor (2023).

4.3 PODER CALORÍFICO SUPERIOR - PCS

Com relação à análise de PCS, foi obtido um valor de PCS de 21,76 kJ.g⁻¹, o que ressalta o potencial energético da lignina. Quando comparado ao valor de PCS da palha de cana (18,10 kJ.g⁻¹ – GAMBARATO, 2014), verifica-se que a lignina desse resíduo lignocelulósico apresenta um poder calorífico 20% maior. O poder calorífico da lignina Klason foi de 18,36 kJ.g⁻¹ mostrando-se 18,5% menor que a lignina Acetosolv, ressaltando uma maior presença de carboidratos e menor percentual de carbono (Tabela 2). O elevado poder calorífico apresentado pela lignina é um dos parâmetros termodinâmicos importantes na viabilização das biorrefinarias, uma vez que a biomassa pode levar à autossuficiência energética do processo.

Tabela 2. PCS das Ligninas.

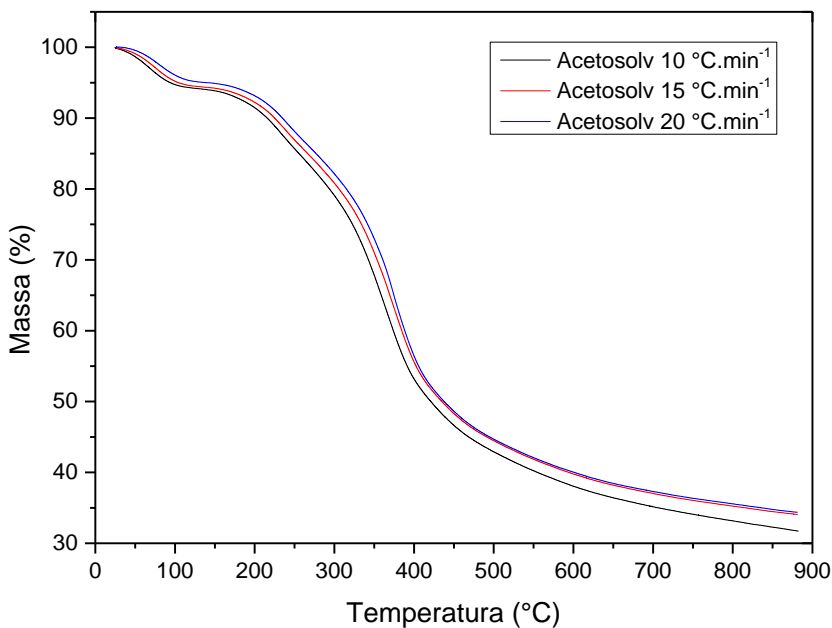
	Poder Calorífico Superior (kJ.g ⁻¹)
Lignina Acetosolv	21,76 ± 0,26
Lignina Klason	18,36 ± 0,03

Fonte: O autor (2023).

4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

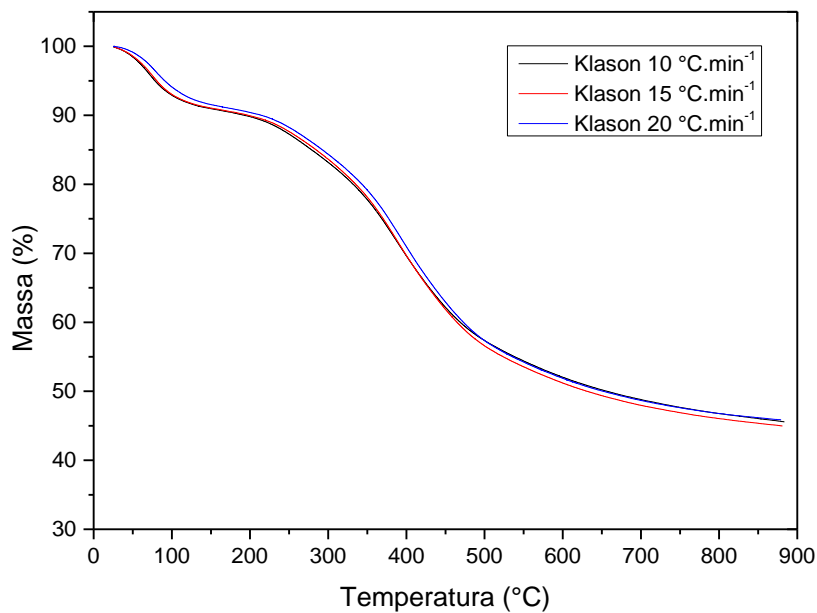
As figuras 26 a 28 mostram os diversos termogramas obtidos a partir das análises térmicas das ligninas estudadas.

Figura 26. Termograma da lignina Acetosolv



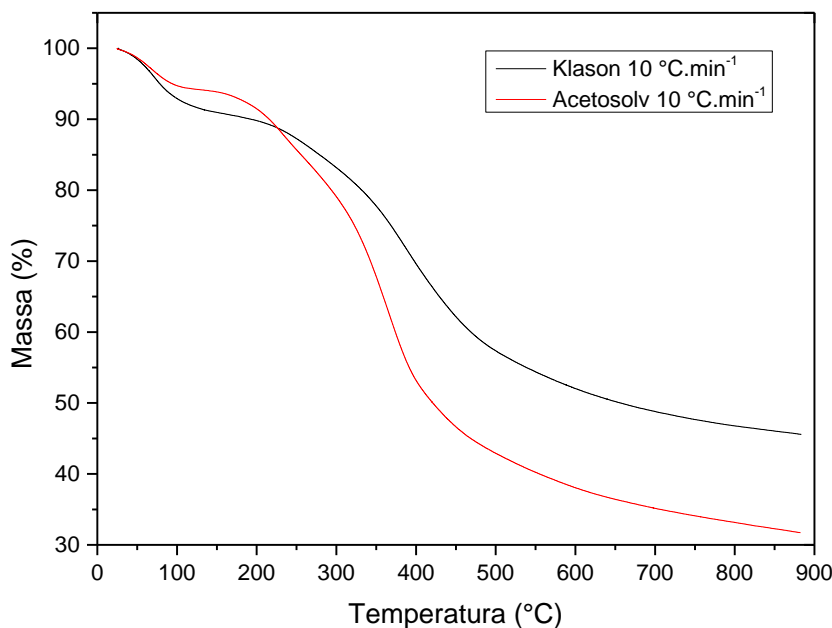
Fonte: O autor (2023).

Figura 27. Termograma da lignina Klason.



Fonte: O autor (2023).

Figura 28. Comparação dos termogramas das ligninas estudadas.



Fonte: O autor (2023).

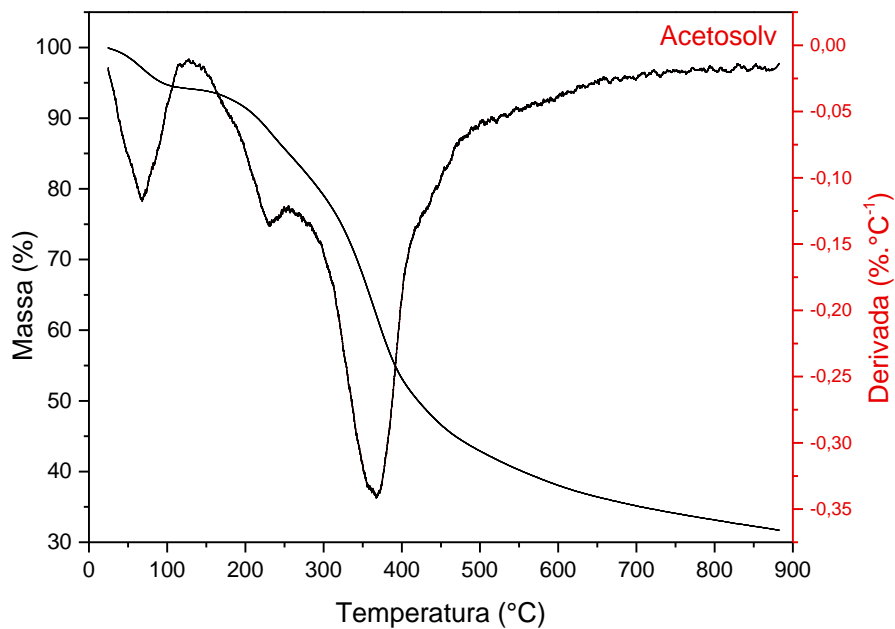
Os dados dos termogramas apresentados nas figuras 26 e 27 foram utilizados para a determinação dos parâmetros termodinâmicos de cada uma das ligninas. Para análise e comparações estruturais, foram utilizadas as curvas obtidas sob $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para cada uma das ligninas, mostrada na figura 28.

A análise da figura 28 mostra que, em comparação com a lignina Klason, a lignina Acetosolv apresenta menos umidade intrínseca, considerando-se a perda de massa que ocorre em torno de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tal resultado corrobora os valores encontrados na análise elementar, que mostra a lignina Klason com um teor mais elevado de oxigênio e, portanto, mais higroscópica.

Quanto às perdas de massa, a lignina Acetosolv inicia sua degradação em temperaturas menores (em torno de $170\text{ }^{\circ}\text{C}$), quando comparada à lignina Klason (aproximadamente $210\text{ }^{\circ}\text{C}$). É visível na curva da lignina Acetosolv que há duas regiões bastante distintas de perda de massa, sendo que a primeira delas ocorre de $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a segunda de $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, comportamento também visível na derivada do termograma apresentado nas figuras 29 e 31. Já para a lignina Klason, as degradações aparentes nas figuras 28, 30 e 31 ocorrem de $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $385\text{ }^{\circ}\text{C}$ e de $385\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $540\text{ }^{\circ}\text{C}$. No que se refere ao carvão residual, a lignina Acetosolv apresenta-se com um valor menor do que a lignina Klason, fato que corrobora a aplicação da

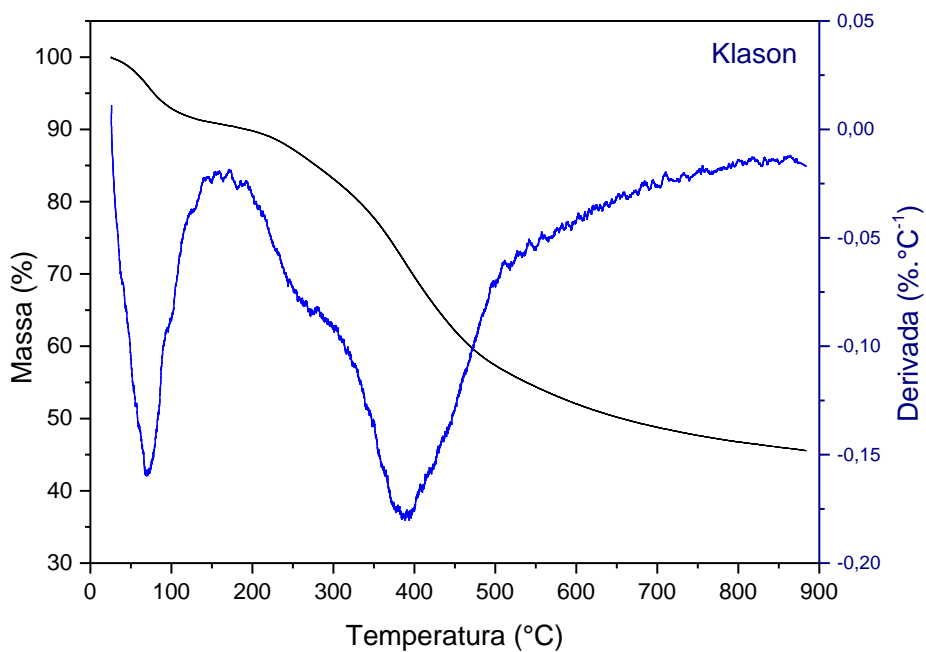
lignina Acetosolv em produtos de maior valor agregado e a utilização da lignina Klason como combustível em caldeiras industriais.

Figura 29. Termograma com DTG da Lignina Acetosolv.

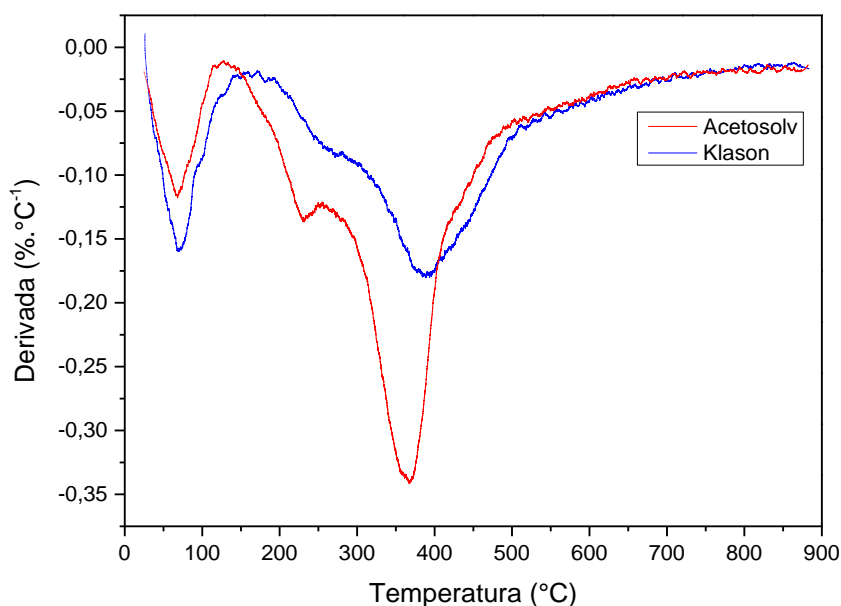


Fonte: O autor (2023).

Figura 30. Termograma com DTG da Lignina Klason.



Fonte: O autor (2023).

Figura 31. Termograma com DTG da Lignina Klason e Acetosolv

Fonte :Os autores (2023).

4.5 DELIBERAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Observando-se os parâmetros termodinâmicos mostrados nas tabelas 3 e 4, a energia de ativação apresentada pelas amostras pode ser utilizada para inferir acerca da energia média das ligações rompidas durante o processo de termodegradação, aqui chamado de pirólise, uma vez que se trata de um aquecimento em atmosfera inerte. A lignina Acetosolv apresentou energia de ativação de $40,69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, um valor 111 % superior ao valor encontrado para a lignina Klason ($19,21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Tais informações indicam que a lignina Acetosolv possui uma estrutura química mais termoestável nas condições analisadas, sob 50 % de conversão. Tal estabilidade de ligações inviabiliza sua utilização como combustível em caldeiras, uma vez que é necessário um maior gasto energético para o rompimento das ligações. Dessa forma, reforça-se o argumento da utilização da lignina Acetosolv na obtenção de bioprodutos de alto valor agregado, como Adesivos (FENG, 2015), compostos fenolicos monoaromáticos (KABIR et al., 2019), espumas de formaldeído de fenol (LI et al., 2016) e espuma de poliuretano rígido (MAHMOOD et al., 2016).

Outro fator importante que corrobora a estabilidade da estrutura química, bem como a aplicação da lignina Acetosolv em processos mais nobres são os valores da

constante pré-exponencial ($6,00 \text{ s}^{-1}$ para Acetosolv e $0,04 \text{ s}^{-1}$ para a Klason), bem como da Entalpia ($35,48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para Acetosolv e $19,21$ para a Klason), que são proporcionais à complexidade da estrutura química das amostras. Tal resultado indica que a lignina Klason se encontra mais facilmente degradável, uma vez que foi isolada sob condições mais severas.

Tabela 3. Parâmetros Termodinâmicos da Lignina Acetosolv.

Lignina Acetosolv					
Conversão	Ea (kJ/mol)	Constante pré exponencial A (s-1)	Delta H (kJ/mol)	Delta G (kJ/mol)	Delta S (J/mol)
0,2	30,737	0,70403	26,461	194,14	-260,87
0,3	27,943	0,37943	23,251	194,65	-266,65
0,4	32,520	1,03987	27,511	193,84	-258,77
0,5	40,696	6,00843	35,484	192,64	-244,50
0,6	46,482	20,26196	41,112	191,93	-234,64
0,7	44,861	14,44052	39,339	192,12	-237,69
0,8	32,080	0,94475	26,322	193,91	-260,73
0,9	18,803	0,04616	12,571	196,77	-286,56

Fonte: O autor (2023).

Tabela 4. Parâmetros Termodinâmicos da Lignina Klason.

Lignina Klason					
Conversão	Ea (kJ/mol)	Constante pré exponencial A (s-1)	Delta H (kJ/mol)	Delta G (kJ/mol)	Delta S (J/mol)
0,2	7,100	0,00178	3,279	208,06	-309,94
0,3	9,302	0,00348	4,708	206,57	-305,53
0,4	16,033	0,02045	11,015	203,58	-291,46
0,5	19,211	0,04371	13,897	202,59	-285,59
0,6	22,672	0,09686	17,129	201,68	-279,32
0,7	23,661	0,12102	17,881	201,44	-277,83
0,8	21,354	0,07176	15,293	202,01	-282,60
0,9	16,000	0,02029	9,536	203,59	-293,71

Fonte: O autor (2023).

5. CONCLUSÕES

Através das análises de caracterização realizadas nas amostras de lignina Acetosolv em comparação com a lignina Klason, conclui-se que foi possível obter-se a lignina da palha da cana de açúcar através da polpação Acetosolv, o que foi validado pelos resultados apresentados pelas análise de FT-IR e CHNS/O.

A lignina obtida pela polpação Acetosolv apresentou-se menos oxidada, o que verifica-se pelo menor teor de oxigênio e maior teor de carbono conforme a análise elementar e o maior poder calorífico, o que sugere uma extração menos severa, obtendo-se um material mais puro.

O estudo termodinâmico através da análise TGA-DTG, demonstrou que a lignina obtida pela polpação Acetosolv apresenta uma maior energia de ativação, um maior coeficiente pré-exponencial e uma maior variação de entalpia conforme análise na bomba calorimétrica, parâmetros que demonstram uma lignina mais estável durante a pirólise.

6. TRABALHOS FUTUROS

Os resultados deste trabalho sugerem que será possível obter produtos químicos de valor agregado a partir da lignina Acetosolv, devido a sua pureza e estabilidade térmica, podendo esta ser utilizada nos estudos de novos produtos nas áreas de tratamento de efluentes, biopolímeros e em substituição parcial de derivados fóssil para obtenção de resinas polieratanas e baquelíticas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADLER, E. Lignin chemistry—past, present and future. **Wood science and technology**, v. 11, n. 3, p. 169-218, 1977.

ALVARENGA, Bruna C.; RODRIGUES, Júlio C.; VILAS BOAS, Eduardo V. B. Fracionamento lignocelulósico da biomassa lignocelulósica: revisão bibliográfica. **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1358-1367, 2013.

ALVES, R. C. Influência da granulometria do bagaço de cana-de-açúcar na solubilização de hemicelulose e produção de açúcares fermentáveis. 2018.

ALVIRA, P. et al. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. **Bioresource technology**, v. 101, n. 13, p. 4851-4861, 2010.

ARGYROPOULOS, D. S.; MENACHEM, S. B. Lignin. In: **Biopolymers from renewable resources**. Springer, Berlin, Heidelberg, 1998. p. 292-322.

BALAN, V. et al. Lignocellulosic biomass pretreatment using AFEX. **Biofuels**, p. 61-77, 2009.

BAUCHER, M. et al. Biosynthesis and genetic engineering of lignin. **Critical reviews in plant sciences**, v. 17, n. 2, p. 125-197, 1998.

BAUER, A.; BERGER, G. Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35 and 80 C. **Applied Geochemistry**, v. 13, n. 7, p. 905-916, 1998.

BURANOV, A. U.; MAZZA, G. Lignin in straw of herbaceous crops. **Industrial crops and products**, v. 28, n. 3, p. 237-259, 2008.

BERTONCINI, E. I. Tratamento de efluentes e reuso da água no meio agrícola. **Revista Tecnologia & Inovação Agropecuária**, v. 1, n. 1, p. 152-169, 2008.

BOERIU, C. G. et al. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. **Industrial crops and products**, v. 20, n. 2, p. 205-218, 2004.

CONSTANTINO, V. R. L.; SANTOS, W. P. C.; SEVERO JÚNIOR, J. B. Lignina: estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1779-1791, 2011.

CONVERSE, A. O.; WARE, W. On the reactivity of cellulosic substrates in enzymatic hydrolysis. In: **lea/biofor workshop on applications of biotechnology in bioenergy systems**. 1994.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. Produção da cana-de-açúcar se aproxima do recorde histórico de 2015. **Revista Cultivar**. 2020.

Disponível em: <<https://revistacultivar.com.br/noticias/producao-da-cana-de-acucar-se-aproxima-do-recorde-historico-de-2015>>. Acesso em: 15 de maio de 2022.

CHERUBIN, M. R. et al. Sugarcane straw removal: Implications to soil fertility and fertilizer demand in Brazil. **BioEnergy Research**, v. 12, n. 4, p. 888-900, 2019.

DALASTRA et al. Produção de etanol de segunda geração utilizando resíduos agroindustriais na presença de inibidores. **Jornada de iniciação científica e tecnológica**, v. 1, n. 10, 2020.

EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. (Ed.). Wood chemistry and biotechnology. **Walter de Gruyter**, 2009.

FAIX, O. Practical uses of FTIR spectroscopy in wood science and technology. **Microchimica Acta**, v. 94, n. 1, p. 21-25, 1988.

FARIAS, M. S. Hemiceluloses em materiais poliméricos: uma revisão sobre suas propriedades e aplicações. **Polímeros**, v. 26, n. spe, p. 38-46, 2016.

FENGEL, D.; WEGENER, G.; GREUNE, A. Studies on the delignification of spruce wood by organosolv pulping using SEM-EDXA and TEM. **Wood Science and Technology**, v. 23, n. 2, p. 123-130, 1989.

FENG, S. et al. Adhesives formulated from bark bio-crude and phenol formaldehyde resole. **feng**, v. 76, p. 258-268, 2015.

FERREIRA, A. O.; RESENDE, A. V.; FURTINI NETO, A. E.; SILVA, C. A. Resíduos vegetais na cultura do milho. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2010. (Embrapa Milho e Sorgo. Circular técnica, 158). Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/907195/1/CirTec158.pdf>. Acesso em: 22 de out. 2022.

FORD, C. W. Borohydride-soluble lignin-carbohydrate complex esters of p-coumaric acid from the cell walls of a tropical grass. **Carbohydrate research**, v. 201, n. 2, p. 299-309, 1990.

GAMBARATO, B. C. **Isolamento e caracterização de ligninas de palha de cana-de-açúcar**. 2014. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

HENRIKSSON, G.; LENNHOLM, H. Cellulose and carbohydrate chemistry. **Wood chemistry and biotechnology**, v. 1, p. 71-101, 2009.

HIMMELSBACH, D. S. Structure of forage cell walls—session synopsis. **Forage cell wall structure and digestibility**, p. 271-283, 1993.

HU, F.; RAGAUSKAS, A. Pretreatment and lignocellulosic chemistry. **Bioenergy Research**, v. 5, n. 4, p. 1043-1066, 2012.

KABIR, A. S. et al. Effects of de-polymerized lignin content on thermo-oxidative and thermal stability of polyethylene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 140, p. 413-422, 2019.

KIDO, S. et al. Properties of Water-soluble Proteins from Cabbage¹. **Agricultural and biological chemistry**, v. 52, n. 4, p. 1051-1052, 1988.

KINNUPP, V. F.; LORENZI, Harri. Plantas alimentícias não convencionais (PANC) no Brasil. **São Paulo: IPEF**, 2014.

KULKARNI, N.; SHENDYE, A.; RAO, M. Molecular and biotechnological aspects of xylanases. **FEMS microbiology reviews**, v. 23, n. 4, p. 411-456, 1999.

LAUREANO-PEREZ, L. et al. Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 124, n. 1, p. 1081-1099, 2005.

LAWOKO, Martin; HENRIKSSON, Gunnar; GELLERSTEDT, Goran. New method for quantitative preparation of lignin-carbohydrate complex from unbleached softwood kraft pulp: Lignin-polysaccharide networks I. 2003.

LEWIS, N. G.; YAMAMOTO, E. Lignin: occurrence, biogenesis and biodegradation. **Annual review of plant biology**, v. 41, n. 1, p. 455-496, 1990.

LI, B. et al. Preparation and characterization of bark-derived phenol formaldehyde foams. **RSC advances**, v. 6, n. 47, p. 40975-40981, 2016.

MAHMOOD, N. et al. Hydrolytic liquefaction of hydrolysis lignin for the preparation of bio-based rigid polyurethane foam. **Green Chemistry**, v. 18, n. 8, p. 2385-2398, 2016.

MCDUGALL, A.; GILLOT, I.; WHITAKER, M.. Thimerosal reveals calcium-induced calcium release in unfertilised sea urchin eggs. **Zygote**, v. 1, n. 1, p. 35-42, 1993.

MINTZ, S. W. Sweetness and Power: The Place of Sugar in Modern History. New York: **Viking**, 1985. p. 7-8.

MITSUHARA, A. T. Revisão sobre o potencial de produção de etanol de segunda geração a partir da palha de cana de açúcar. 2021.

MOONEY, C. A. et al. The effect of initial pore volume and lignin content on the enzymatic hydrolysis of softwoods. **Bioresource technology**, v. 64, n. 2, p. 113-119, 1998.

PORTACIO, A. A.; PÁEZ, M. S.; URANGO, M. P. Estudio hidrofóbico de soluciones acuosas diluidas de isómeros de pentanodiol a varias temperaturas a partir de datos volumétricos. **Química Nova**, v. 36, p. 1388-1390, 2013.

RAMOS, N. P. et al. Decomposição de palha de cana-de-açúcar recolhida em diferentes níveis após a colheita mecânica. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 51, p. 1492-1500, 2016.

RODRIGUES, L. D. A cana-de-açúcar como matéria-prima para a produção de biocombustíveis: impactos ambientais e o zoneamento agroecológico como ferramenta para mitigação. **Juiz de Fora-MG, UFJF**, 2010.

ROYO, J.; PITOMBEIRA, K. Mercado ganha enfardadora de palha de cana. **Jornal do Campo**. 2011. Disponível em: <http://diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=24244&secao=Pacotes%20Tecnol%F3gicos&c2=Cana-de-a%E7%FAcar>. Acesso em: 22 de maio de 2022.

SCHULZE, E. Zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 24, n. 2, p. 2277-2287, 1891.

SIERRA, R. et al. Producing fuels and chemicals from lignocellulosic biomass. **Chemical Engineering Progress**, v. 104, n. 8, p. S10-S18, 2008.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIMLE, D.J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SIMÕES, F. H. Variação isotópica do carbono dos principais subprodutos da cana produzidos no Brasil. **Universidade Estadual Paulista (Unesp)**. 2021.

SUN, R.; LAWATHER, J. M.; BANKS, W. B. A tentative chemical structure of wheat straw lignin. **Industrial Crops and Products**, v. 6, n. 1, p. 1-8, 1997.

TELEMAN, A. Hemicelluloses and pectins. **Wood Chemistry and Wood Biotechnology**. DeGruyter, p. 101-110, 2009.

THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K.; KESSLER, Michael R. **Handbook of composites from renewable materials, biodegradable materials**. John Wiley & Sons, 2017.

US DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). Cane Sugar: World Markets and Trade. Relatório atualizado em março de 2021. Disponível em: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/sugar.pdf>. Acesso em: 17 mar. 2023.

WOOD, T. M.; SADDLER, J. N. Increasing the availability of cellulose in biomass materials. In: **Methods in Enzymology**. Academic Press, 1988. p. 3-11.

XU, J. et al. Photocatalytic depolymerization of organosolv lignin into valuable chemicals. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 180, p. 403-410, 2021.

XU, Q. et al. Characteristics and applications of sugar cane bagasse ash waste in cementitious materials. **Materials**, v. 12, n. 1, p. 39, 2018.

YANG, B.; W. Charles E. BSA treatment to enhance enzymatic hydrolysis of cellulose in lignin containing substrates. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 94, n. 4, p. 611-617, 2006.

ZIJLSTRA, D. S. et al. Mild Acetosolv lignin extraction with alcohols: the importance of benzylic alkoxylation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 13, p. 5119-5131, 2020.