

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO REGIONAL - CTDR
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA SUCROALCOOLEIRA-DTS

FELIPE GONÇALVES DO NASCIMENTO

**PRODUÇÃO DE PAPEL DE BAGAÇO DE CANA EMPREGANDO UM MÉTODO
MAIS SUSTENTÁVEL**

SETEMBRO
2019

FELIPE GONÇALVES DO NASCIMENTO

**PRODUÇÃO DE PAPEL DE BAGAÇO DE CANA EMPREGANDO UM MÉTODO
MAIS SUSTENTÁVEL**

Trabalho de Conclusão do Curso de
Tecnologia em Produção Sucroalcooleira no
Centro de Tecnologia e Desenvolvimento
Regional da Universidade Federal da Paraíba,
como requisito para a Graduação de
Tecnologia em Produção Sucroalcooleira.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Erika Adriana de
Santana Gomes

SETEMBRO

2019

N244p Nascimento, Felipe Goncalves do.

PRODUÇÃO DE PAPEL DE BAGAÇO DE CANA EMPREGANDO UM
MÉTODO MAIS SUSTENTÁVEL / Felipe Goncalves do
Nascimento. - João Pessoa, 2019.

44 f. : il.

Orientação: Erika Adriana Santana Gomes.
TCC (Especialização) - UFPB/CTDR.

1. Papel de bagaço, sustentável, extração da lignina.
I. Santana Gomes, Erika Adriana. II. Título.


UFPB/BC

TCC aprovado em 26/09/19 como requisito para a conclusão do curso de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira da Universidade Federal da Paraíba.

BANCA EXAMINADORA:



PROF^a. Dr^a. ERIKA ADRIANA DE SANTANA GOMES - (UFPB – Orientadora)



PROF^a. Dr^a. JOELMA MORAIS FERREIRA - (UFPB – Membro interno)



PROF. Dr. PABLO NOGUEIRA TELES MOREIRA - (UFPB – Membro interno)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela proteção, pela companhia e orientação, e por tantos livramentos durante esse período da minha vida.

Agradeço a minha família, aos meus pais, Ernandes do Nascimento e Rita Gonçalves do Nascimento, esta que é a grande responsável por eu ter chegado até aqui, ao meu irmão Evandro César Gonçalves do Nascimento. A vocês minha eterna gratidão por todo o amor, apoio, cuidado e dedicação. Por serem a razão pela qual eu quero melhorar cada vez mais, Obrigado.

Agradeço a minha orientadora Prof^a. Dr^a. Erika Adriana Santana Gomes pela aceitação em me orientar nesse trabalho e ter me conduzido com tanta compreensão e atenção durante esses anos, sou extremamente grato pela dedicação e empenho em me ensinar tantas coisas nesses dois anos de monitoria e na execução deste trabalho. As palavras são insuficientes para gratificar tanto aprendizado adquirido. E assim com diz Paulo Freire, “O educador se eterniza em cada ser que educa”, eternos serão os vínculos de afeto e admiração para com a Sr.^a.

Agradeço aos meus amigos e amigas, Marcelo, Simone, Larissa, Darlan, Ângela, que são incríveis e preciosos em minha vida. Aos queridos colegas de curso que se tornaram amigos, Isabele, Marcondes, Paula, Raquel, Gessica, Mário, Thayná, Hugo, Anderson, e a diversos outros amigos que dividiram as dores e as alegrias comigo durante o curso, grato pelo companheirismo e apoio; vou levar essas amizades para o resto da vida.

Aos técnicos de laboratório, Zé Carlos e Diego, pelo auxílio nas execuções das análises, apoio, compreensão.

Agradeço ao Departamento de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira, bem como as pessoas que o fazem.

Agradeço a todos os queridos professores do departamento pela confiança e sabedoria transmitida durante todos esses anos.

Agradeço a todos que compartilharam direta e indiretamente desta conquista.

RESUMO

Tendo em vista que atualmente, governos e sociedades estão engajados em aumentar o uso de matérias-primas provenientes de fontes renováveis como alternativa para diversos produtos convencionais derivados do petróleo e de produtos de derrubada florestal, visando minimizar o impacto ambiental causado por esses, nesse estudo foi avaliada a produção de papel do bagaço de cana, utilizando diferentes concentrações de NaOH, afim de obter um produto que possa vir substituir o papel oriundo do eucalipto bem como reduzir a concentração de insumos nas águas residuárias, obtendo um produto mais viável ambientalmente. O planejamento experimental ²², foi realizado visando avaliar o tempo (horas) e a concentração de NaOH (0,5 M; 0,75 M e 1,00 M) quanto a deslignificação do bagaço sob aquecimento de 58°C por 30 minutos e com a polpa celulósica produziu-se os papeis de bagaço. Também foi realizada a quantificação da água de lavagem do bagaço após a extração da lignina através da medição do pH e a avaliação de aplicações dos papeis produzidos. Não foi possível quantificar a lignina removida do licor negro, utilizando espectroscopia, em razão da metodologia utilizada. Os papeis de bagaço foram testados na impressão e fotocópia, apresentando nitidez e quanto a aplicação dos papéis como filtros do caldo da cana avaliados através dos parâmetros físico-químicos do caldo bruto e filtrados foi possível verificar que houve redução gradual em 7,1%, 8,2% e 8,8% da cor ICUMSA dos caldos filtrados com os papéis produzidos nas concentrações de 0,5 M; 0,75 M e 1,00 M, respectivamente.

Palavras-chave: Papel de bagaço de cana, aplicações, extração da lignina.

ABSTRACT

Given that, governments and societies are currently engaged in increasing the use of chemical raw materials that use renewable sources, as an alternative to various products. The use of oil and forest clearance products affects their environmental impact. In this study, it evaluated as sugarcane bagasse paper production, using different types of NaOH. The objective is obtaining a product for replace or replaced by eucalyptus paper as well as reducing the concentration of inputs in the wastewater, obtaining a more environmentally viable product. Experimental planning 2^2 was performed with the monitoring of time (hours) and NaOH concentration (0.5 M; 0.75 M and 1.00 M) for bagasse delignification under heating of 58 ° C for 30 minutes and the pulp produced the pulp papers. It was also performed the quantification of the bagasse washing water after the extraction of the line through the application of pH and the evaluation of applications of the applied papers. It was not possible to quantify a line removed from the black liquor using spectroscopy due to the methodology used. The bagasse papers were test in printing and photocopying, showing sharpness. Paper applications such as sugarcane filter filters, using chemical filters for physical use of raw filter chemicals and filters, it was possible to verify what occurred gradually in 7.1%, 8.2% and 8.8% of the ICUMSA color of paper filter filters used in 0.5 M screens; 0.75 M and 1.00 M, respectively.

Keywords: Sugarcane bagasse paper, applications, lignin extraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Composição geral do bagaço de cana-de-açúcar	13
Figura 2 - Modelo esquemático da associação dos componentes da parede celular de fibra vegetal	14
Figura 3 - Estrutura de um polímero de lignina.....	15
Figura 4 - Fluxograma simplificado do processo Kraft.....	16
Figura 5 - Parte central da cadeia molecular da celulose	22
Figura 6 - Representação esquemática da reação do tratamento da fibra	23
Figura 7 - Bagaço de Cana-de-açúcar	27
Figura 8 - Fluxograma do processo de obtenção do papel do bagaço de cana-de-açúcar	29
Figura 9 - Espectro de varredura UV-VIS da lignina padrão em concentração de 1,00 mol.L ⁻¹	32
Figura 10 - Espectro de varredura UV-VIS da lignina padrão em concentração de 0,75 mol.L ⁻¹	33
Figura 11 - Espectro de varredura UV-VIS da lignina padrão em concentração de 0,50 mol.L ⁻¹	33
Figura 12 - Espectro de varredura UV-VIS das amostras de lignina extraída em 7 concentrações.....	34
Figura 13 - Fibras de bagaço com granulometria 0,40 mm tratado com hidróxido de sódio a 1,00 M	35
Figura 14 - Impressão realizada em papel de bagaço de cana	36
Figura 15 - Fotocópia realizada em papel de bagaço de cana	37
Figura 16 - Teste do papel de bagaço de cana como material filtrante em caldos de cana	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Variáveis do planejamento experimental 2 ² utilizado na quantificação da extração da lignina.	27
Tabela 2: Matriz planejamento fatorial 2 ² utilizado na quantificação da extração da lignina.	28
Tabela 3: Curvas de calibração para soluções de lignina.....	29
Tabela 4: Quantidade de água utilizada para lavagem do bagaço	35
Tabela 5: Resultados das análises físico-químicas do caldo de cana	37

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1. Objetivo Geral	12
1.2. Objetivos Específicos	12
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1. Bagaço de cana	13
2.2. Lignina	14
2.1.1. Principais aplicações da lignina	15
2.1.2. Métodos de Extração da Lignina	16
2.2.3 Caracterização da lignina	21
2.3. Características Espectroscópicas Da Lignina.....	21
2.4. Celulose	22
2.5. Produção de papel	23
2.6. Planejamento experimental	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1. Equipamentos	26
3.2. Matéria-prima	26
3.3. Planejamento Experimental 2 ^o	27
3.4. Tratamento Alcalino para produção de papel de bagaço	28
3.5. Curva de Calibração para quantificação da lignina extraída do bagaço	28
3.6. Aplicações do Papel de Bagaço de Cana	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1. Quantificação da Lignina	32
4.2. Produção do Papel de Bagaço de Cana	34
4.3. Quantificação da água de lavagem	35
4.4. Aplicações do Papel de Bagaço de Cana	36
4.4.1 Teste dos Papeis de Bagaço em Impressão e Fotocópia	36
4.4.2. Utilização do papel de bagaço como pré-filtro.....	37
4. CONCLUSÃO	39
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40

1. INTRODUÇÃO

O bagaço é o maior resíduo agroindustrial da indústria da cana-de-açúcar, com uma produção de, aproximadamente, 280 kg/t de cana moída, apresentando potencial para a geração de energia. Estima-se que sejam produzidos cerca de 54 milhões de toneladas de bagaço seco anualmente em todo o mundo (CARVALHO, 2009). As usinas utilizam a energia produzida para consumo próprio e também comercializam o excedente para concessionárias de energia elétrica e o bagaço que não é queimado nas caldeiras geralmente é vendido para outras usinas complementarem seus estoques e também para criadores de animais utilizarem como ração animal. Nesse contexto ainda há o bagaço excedente dos vários engenhos que produzem cachaça, aguardente e rapadura.

Entre as aplicações do bagaço, destaca-se principalmente, seu uso como combustível nas caldeiras das usinas para geração do vapor para abastecimento da fábrica de açúcar e a geração de energia elétrica. Segundo Carvalho (2009), junto a essas duas principais aplicações, o bagaço encontra aplicação na produção da polpa de papel, aglomerados e lâminas parecidas à madeira, ração animal, produção de enzimas, obtenção de produtos químicos, além de muitas outras aplicações. Atualmente, governos e sociedades estão engajados em aumentar o uso de matérias-primas provenientes de fontes renováveis como alternativa aos plásticos convencionais derivados do petróleo, visando minimizar o impacto ambiental causado por esses.

As fibras de cana-de-açúcar podem ser utilizadas também para produzir papel para revistas, livros, material de escritório, entre outros. Por se tratar de um subproduto da produção de açúcar e etanol, o papel produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar é tratado como ecologicamente correto por ser sustentável e apresentar características semelhantes ao papel comum produzido a partir de madeiras de eucaliptos. Esses materiais lignocelulósicos pode ser aproveitado de várias formas de acordo com o objetivo da sua modificação e o tratamento empregado.

Os dois principais benefícios da modificação química da celulose são a produção de compostos que podem originar materiais moldáveis em diversas formas, e a alteração expressiva de suas propriedades físicas e mecânicas, permitindo que os derivados da celulose sejam aplicáveis em várias áreas, diferentemente da celulose não modificada.

Na produção de papel a partir da polpa de celulose do eucalipto a lignina é extraída através do processo *Kraft*, utilizando solução alcalina e grupos que contém enxofre. A preocupação é a quantidade de água utilizada nesse processo, pois os efluentes gerados contêm altos teores de matéria orgânica, alta cor e compostos sulfonados, bem como residuais de produtos químicos organoclorados provenientes da planta de branqueamento, apresentando forte impacto ambiental. Se tratando do bagaço de cana-de-açúcar para produzir papel, além do processo *Kraft* também pode ser empregado tratamentos mais simples como a polpação soda, objetivando um papel ambientalmente correto.

No presente trabalho, objetivou-se extrair a lignina do bagaço de cana, utilizando diferentes concentrações de solução de hidróxido de sódio, visando produzir papel a partir da polpa celulósica obtida das fibras do bagaço de cana-de-açúcar.

1.1. Objetivo Geral

Estabelecer um novo método para a produção do papel de bagaço de cana de açúcar, utilizando diferentes concentrações da solução de hidróxido de sódio comercial, visando obter um produto que possa vir a ser adotado como alternativa ao papel oriundo do eucalipto bem como reduzir o consumo de água e a concentração de contaminantes nas águas residuárias, obtendo um produto mais viável ambientalmente.

1.2. Objetivos Específicos

- Realizar as etapas de tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com diferentes concentrações molares de hidróxido de sódio para avaliar a produção de papel;
- Estudar a concentração de hidróxido de sódio, utilizada para obter a polpa celulósica do bagaço;
- Quantificar o pH da água de lavagem do bagaço após a extração da lignina;
- Avaliar as aplicações do papel de bagaço produzido;
- Avaliar o papel do bagaço como filtro do caldo de cana, através de parâmetros analíticos.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

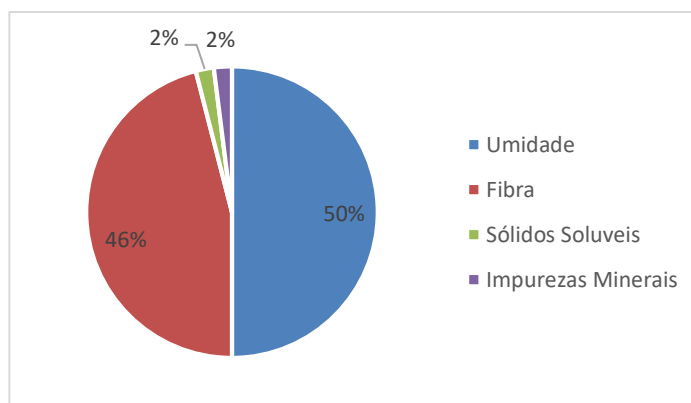
2.1. Bagaço de cana

O bagaço da cana-de-açúcar é um subproduto resultante do processo de extração do caldo e tem como principal característica o seu teor de fibra que é influenciado pela variedade da cana. Trata-se de um subproduto nobre comparado aos outros resíduos da agroindústria, sendo utilizado principalmente para a cogeração de vapor para alimentar os processos de industrialização do açúcar e do álcool.

O Brasil apresenta enorme potencial para desenvolver energia através da biomassa da cana de açúcar, no entanto, a transformação do bagaço em energia ainda é dificultada pela necessidade de altos investimentos em equipamentos de cogeração, a falta de incentivos governamentais na compra desses equipamentos e a instabilidade dos valores da energia elétrica comercializada.

A quantidade de bagaço produzida depende do teor de fibra da cana moída, apresentando, em média, 46% de fibra e 50% de umidade, resultando, aproximadamente, em 280 kg de bagaço por tonelada de cana processada (ALCARDE, 2014).

Figura 1 - Composição geral do bagaço de cana-de-açúcar



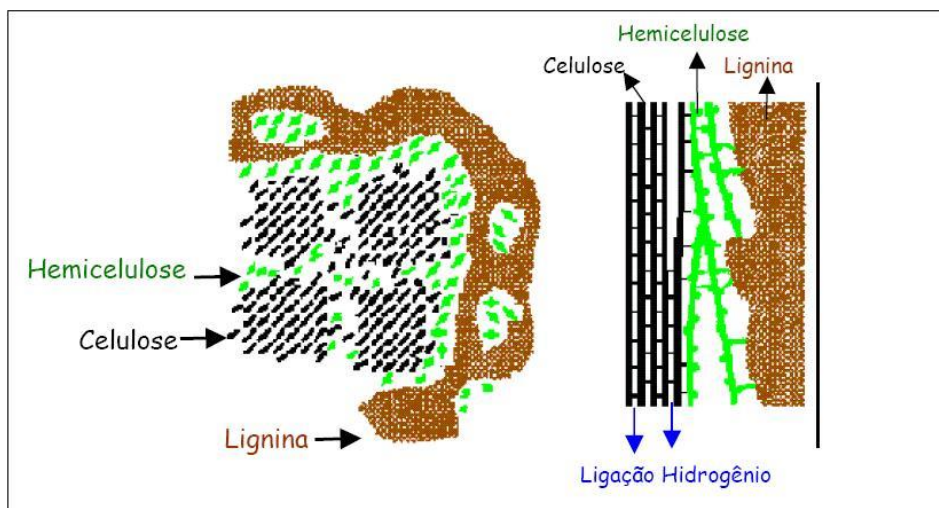
Fonte: (BEEFPOINT, 2008)

Segundo levantamento do IDEA (Consultoria e Gestão Agroindustrial e Eventos), feito em 2002 o teor médio de fibra depende da espécie de cana de açúcar que é plantada e do número de cortes.

As frações dos componentes da fibra do bagaço se encontram em faixas que podem variar de acordo com a região e a variedade empregada na cultura. A celulose, componente majoritário da parede celular, constitui de 40% a 50% da massa seca do bagaço, enquanto as hemiceluloses representam de 24% a 32%. Já a lignina corresponde de 21% a 27%, e os cerca de 2% a 8% restantes são representados pelos componentes de baixa massa molar (GURGEL, 2010; MARABEZI, 2014; MAZIERO, 2013; RABELO, 2010; SANTUCCI et al., 2015; SLUITER et al., 2016).

O bagaço da cana-de-açúcar pode ter um aproveitamento com elevado ganho tecnológico, principalmente quando se trabalha com as partes isoladas dos componentes que compõem essa biomassa, como a celulose, hemicelulose e lignina (MACRELLI, et al, 2012). Sua estrutura apresenta regiões cristalinas ordenadas, estabilizadas por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares e regiões amorfas onde as cadeias apresentam uma orientação randômica (EMBRAPA, 2011).

Figura 2 - Modelo esquemático da associação dos componentes da parede celular de fibra vegetal



Fonte: (FENGEL e WEGENER, 1989)

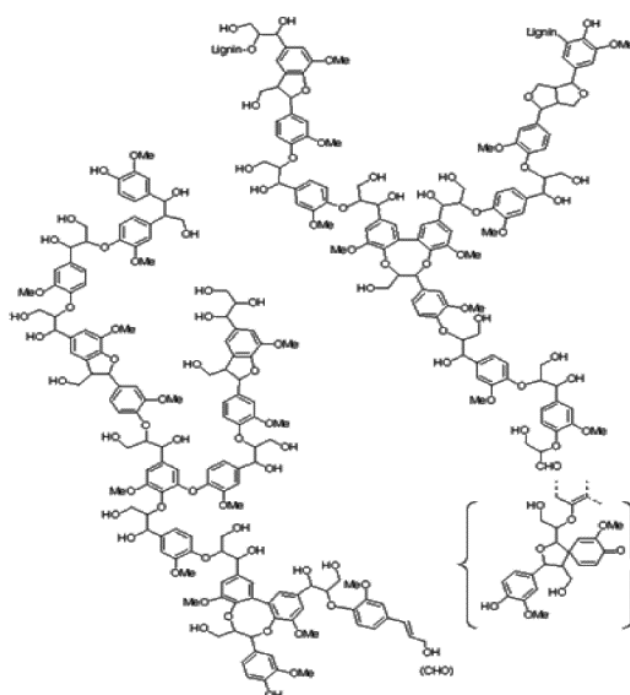
2.2. Lignina

A palavra lignina vem do latim *lignum*, que significa madeira. Trata-se de um dos principais elementos dos tecidos de gimnospermas e angiospermas em vegetais e tecidos vasculares. Sabe-se que a lignina tem um importante papel no transporte de

água, nutrientes e metabólitos, constituindo resistência mecânica a vegetais, além de resguardar os tecidos contra o ataque de microrganismos (FENGEL e WEGENER, 1989).

A lignina é um polímero multifuncional natural, e na maioria das vezes é a grande responsável pelas dificuldades da extração da celulose. Esta confere rigidez à parede da célula, atuando como um ligante entre as células e dificultando, assim, a entrada do agente hidrolisante à celulose e hemicelulose. Estas características conferem aspecto de adesivo e potencial para ser desenvolvido como principal matéria-prima industrial com diversas aplicações (Figura 3) (MARTINS, 2005; SINGH, 2005).

Figura 3 - Estrutura de um polímero de lignina



Fonte: (Laboratory, 2014)

2.1.1. Principais aplicações da lignina

Devido à estrutura da lignina ser rica em compostos aromáticos, muitas aplicações podem ser desenvolvidas, uma vez que ela não apenas fornece benzeno (normalmente derivado do petróleo). Outros derivados podem ser utilizados como insumos nas indústrias químicas, podendo-se destacar a produção de fenol, ácido

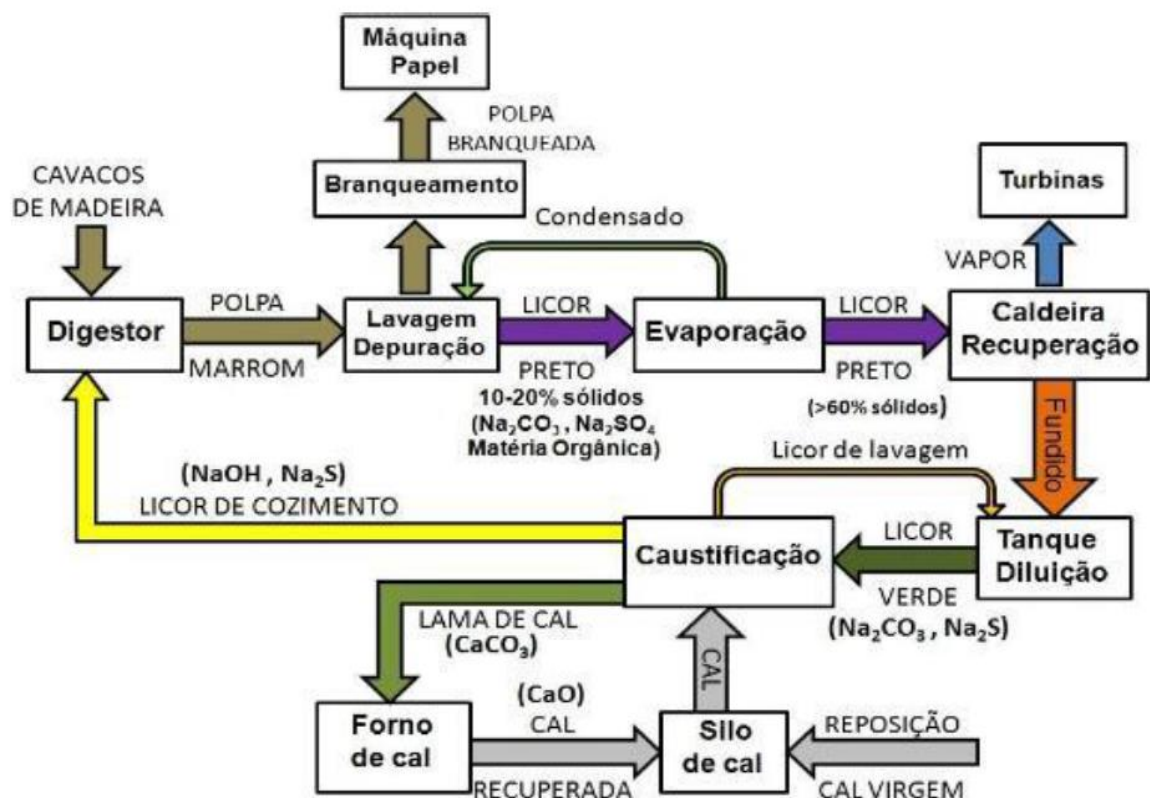
acético e vanilina, obtenção de óleos com características semelhantes ao petróleo, produção de resinas fenol-formaldeído, dispersantes, emulsificantes, sequestrantes de metais, adesivos, aglomerantes, obtenção de gás de síntese utilizado na produção de metanol (SCHUCHARDT et al., 2001).

2.1.2. Métodos de Extração da Lignina

Dentre os principais métodos de extração da lignina, os quais estão baseados na otimização da extração ou na purificação do extrato, visando ampliar as aplicações temos os processos: Polpação Soda; Kraft e; Hidrólise Ácida.

- **Processo Kraft ou polpação Kraft** (Figura 4), consiste em agir sobre a o material lignocelulósico uma combinação de dois reagentes químicos: hidróxido de sódio; e sulfeto de sódio; obtendo-se a dissolução da lignina e a liberação das fibras. As fibras liberadas consistem na celulose marrom ou massa marrom.

Figura 4 - Fluxograma simplificado do processo Kraft



Fonte: (Reis, 2013)

Segundo Emunds (2010), a produção de celulose inicia-se quando pequenos pedaços de madeira, denominados cavacos, são admitidos em um equipamento conhecido como digestor. A função do digestor é prover a separação das fibras de celulose dos demais extrativos da madeira, tais como lignina e hemicelulose, mediante o contato dos cavacos com vapor e uma solução alcalina constituída de água, soda cáustica e sulfeto de sódio, denominada de licor branco forte, sob condições de alta temperatura e pressão.

Após a separação das fibras de celulose dos demais constituintes da madeira, a polpa celulósica é enviada para a etapa de lavagem, que pode ser realizada em prensas ou filtros de tambor rotativo a vácuo e tem por objetivo retirar o conteúdo de álcali residual da polpa a fim de recuperá-lo posteriormente na etapa de recuperação química. Na seqüência, a polpa lavada é enviada para a etapa de deslignificação com oxigênio, que tem a finalidade de remover a lignina residual presente na polpa antes desta ser admitida no branqueamento.

O fundamento da deslignificação se baseia na degradação da lignina por radicais livres formados a partir da reação entre o oxigênio e os grupos fenólicos presentes na lignina que são dissociados quando da existência de altas temperaturas e condições alcalinas. A etapa de deslignificação tem como vantagem a possibilidade de envio da lignina residual para a etapa de recuperação química, além de acarretar em menor consumo de reagentes químicos na etapa de branqueamento da polpa, tendo em vista a lignina ser um agente cromóforo.

A polpa deslignificada é enviada para o branqueamento, onde são removidos os demais agentes cromóforos através do emprego de alvejantes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e dióxido de cloro (ClO_2). O branqueamento também pode ser definido como um tratamento físico-químico dado à polpa com o objetivo de melhorar algumas de suas propriedades, tais como alvura, limpeza e pureza química.

Tanto a escolha dos reagentes químicos a serem empregados, quanto a seqüência de emprego dos mesmos poderá variar de fábrica para fábrica. Fatores como custo operacional, custo de investimento, qualidade final da polpa entre outros, são determinantes na seqüência de branqueamento a ser empregada. Após a etapa de branqueamento, a polpa está pronta para ser enviada para a fabricação de papel.

O ciclo de recuperação química no processo de polpação Kraft tem por finalidade, assim como o próprio nome já indica, recuperar os reagentes químicos ativos utilizados no cozimento.

O ciclo de recuperação química começa com o envio do licor preto fraco extraído do digestor e das etapas de lavagem e deslignificação da polpa para a planta de evaporação. O licor preto é composto basicamente por água, matéria orgânica e matéria inorgânica.

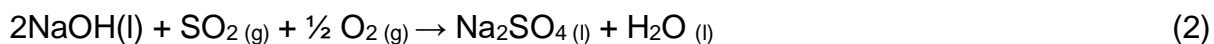
A matéria orgânica é constituída de lignina e extrativos da madeira, enquanto que a matéria inorgânica, por sua vez, é representada por uma carga de álcali residual constituída basicamente de hidróxido de sódio (NaOH), sulfato de sódio (Na₂SO₄) e sulfeto de sódio (Na₂S). Nesta etapa, denomina-se este licor de licor preto fraco, tendo em vista sua grande quantidade de água (80 – 85% em massa) comparada aos demais constituintes. Dá-se o nome genérico de sólidos secos, à quantidade da lignina e demais compostos inorgânicos da madeira presentes no licor.

A planta de evaporação tem por finalidade extrair boa parte do conteúdo de água presente no licor, tornando-o apto à queima na caldeira de recuperação. O licor preto, após esta etapa, apresenta teor de sólidos secos na ordem de 65 a 75% (35 a 25% de água em massa) e é denominado de licor preto forte. A água extraída nesta etapa do processo é utilizada na lavagem da polpa de celulose e o licor preto forte é então enviado para a queima em caldeira de recuperação. A concentração final de sólidos secos do licor dependerá da capacidade de queima da caldeira de recuperação utilizada no ciclo de recuperação de cada fábrica.

A caldeira de recuperação leva este nome por ter as funções de reator químico e gerador de vapor. O licor preto concentrado é admitido na caldeira para a queima e sua parte orgânica é queimada, sendo o calor resultante desta combustão utilizado para a produção de vapor, que por sua vez é utilizado na geração de energia da fábrica. A parte inorgânica do licor preto constituirá uma camada de material fundente no fundo da fornalha conhecido como “*smelt*”. Esta camada é de vital importância para o processo, pois é nela que ocorre a primeira parte da recuperação química dos reagentes utilizados no cozimento. Essa recuperação se dá através da redução de sulfato de sódio presente no licor, ou formado nas condições de combustão da fornalha, para sulfeto de sódio, além da formação de carbonato de sódio (Na₂CO₃),

este último utilizado na produção de hidróxido de sódio na etapa posterior de caustificação.

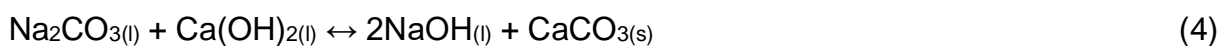
A formação de carbonato de sódio e a redução do sulfato de sódio ocorrem através das reações apresentadas a seguir (Equações 1, 2 e 3):



O “*smelt*” escorre do fundo da fornalha da caldeira para um tanque denominado tanque de dissolução onde será dissolvido em contato com água e licor branco fraco, formando assim o licor verde. Denomina-se licor branco fraco uma solução com baixa concentração de álcali resultante da lavagem do material em suspensão no licor verde ou da lavagem da lama de cal, etapas que serão mencionadas mais à frente. O licor verde é constituído basicamente de água, carbonato de sódio e sulfeto de sódio e é enviado para a planta de caustificação que tem por objetivo produzir licor branco forte para ser enviado ao digestor.

O licor verde enviado a partir do tanque de dissolução é denominado licor verde bruto, pois carrega uma grande quantidade de material suspenso inerte que deve ser removido antes do licor ser utilizado na caustificação.

Este material inerte, também conhecido como “*dregs*”, pode ser separado do licor verde por decantação ou por filtração e após a separação é lavado para a remoção de sua carga de álcali residual e é descartado do processo. O licor verde cujo material inerte foi removido é denominado de licor verde clarificado. Denomina-se caustificação a reação de produção de hidróxido de sódio e carbonato de cálcio a partir de carbonato de sódio presente no licor verde e hidróxido de cálcio (Equação 4).



O hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) necessário é fornecido através da reação entre óxido de cálcio (CaO) e a água presente no licor verde (Equação 5).



As pedras de cal que não reagiram no apagador em contato com o licor verde, são descartadas do processo e constituem um material denominado de “grits”. Tanto os “grits”, como os “dregs”, caracterizam-se por serem os resíduos da planta de caustificação e o descarte destes materiais constitui os principais pontos de purga dos Elementos Não Processáveis (NPEs) do processo de recuperação química. O carbonato de cálcio (CaCO_3), também denominado de lama de cal, é um subproduto da reação de caustificação que é separado do licor branco, lavado para remoção de sua quantidade de álcali presente e posteriormente enviado para calcinação em um forno rotativo, a fim de que possa ser convertido novamente em óxido de cálcio (Equação 6).



A solução alcalina constituída de hidróxido de sódio (produzida na caustificação), sulfeto de sódio, carbonato de sódio residual da reação de caustificação e água é denominada licor branco forte e é enviada para a etapa de cozimento onde será utilizada para a separação das fibras celulósicas dos demais extrativos da madeira.

- **Polpação Soda:** a principal diferença, quando comparada ao processo Kraft, da polpação soda é o reagente livre de enxofre utilizado no processo de cozimento do material (GULLISCHEN, FOGENHOLM 2000). Neste processo o único reagente para o cozimento é o hidróxido de sódio.

Mesmo com o reagente mais puro, ainda há problemas na separação dos produtos da reação devido à alta concentração de sílica, oriunda das impurezas dos reagentes utilizados. A separação da lignina é uma alternativa para melhorar a eficiência deste processo e também permite a mitigação de alguns impactos ambientais causados por esta polpação (GHATAK 2008).

As áreas de atuação da lignina proveniente deste método são, principalmente, resinas de fenol, nutrição de animais e dispersantes. Estas aplicações exigem um alto

nível de pureza e compatibilidade, pois qualquer reação tóxica em animais deve ser evitada (BELGACEM E GANDINI 2008).

A lignina soda é livre de enxofre, o que significa que sua composição química está mais perto da lignina natural quando comparada com a lignina proveniente do processo Kraft (WORMEYER et al. 2011).

- **Hidrólise ácida:** A hidrólise ácida da madeira já foi usada em grande escala para a produção de etanol (HOL’KIN 1989). Porém, esta tecnologia já está ultrapassada devido ao seu alto consumo de água e baixo nível de recuperação. A lignina da hidrólise ácida combinada com a enzimática mostra uma atividade maior do que a lignina Kraft e pode ser utilizada na preparação de materiais poliméricos (NAKAGAME et al. 2011). De acordo com Carrot et al. (2008), lignina de hidrólise contém muitas estruturas condensadas com alto peso molecular são difíceis de retirar água delas, permitindo a utilização destas como adsorventes.

2.2.3 Caracterização da lignina

As estruturas das ligninas devem ser determinadas a partir de uma amostra pura, ou seja, livre de carboidratos e outros extrativos. É importante também definir a escolha do procedimento de extração para que a lignina resultante tenha propriedades físicas e químicas semelhantes à lignina original, presente no vegetal.

2.3. Características Espectroscópicas Da Lignina

A porção de maior utilidade do espectro eletromagnético para o estudo de moléculas orgânicas situa-se entre 4.000 e 400 cm^{-1} . Esse espectro é característico da substância como um todo, mas certas ligações de grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença dessas bandas características de ligações de determinados grupos que permite a obtenção de informações estruturais úteis, mediante simples exame do espectro e consulta em tabelas (SILVERSTEIN et al., 1979).

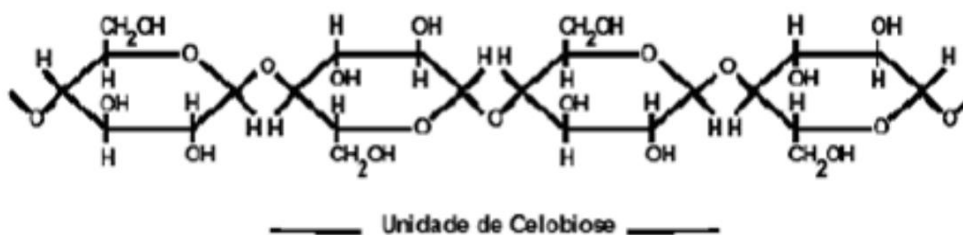
A espectroscopia no infravermelho é muito utilizada para a caracterização dos constituintes da cadeia polimérica, pois, permite determinar os tipos de ligações e

grupos funcionais. A região de interesse no espectro IV de ligninas é também a mais comum para substâncias orgânicas em geral, compreendida entre 4.000 e 700 cm^{-1} (2,5 a 14,3mm). A literatura também mostra trabalhos feitos entre 7.000 - 4000 cm^{-1} (1,42 - 2,5mm) (SARKANEN & LUDIWIG, 1971). A caracterização de picos de absorção nessa faixa de espectro se faz principalmente de modo qualitativo, por comparação com dados tabelados. Entretanto, alguns estudos têm sido desenvolvidos a fim de avaliar quantitativamente alguns picos de absorção observados (TAI et al., 1990; MORAIS et al., 1994; SALIBA et al., 1998).

2.4. Celulose

A celulose consite na matéria prima mais abundante e está presente na estrutura básica das células de todas as plantas, respondendo isoladamente por aproximadamente 40% de toda reserva de carbono disponível na biosfera (O'SULLIVAN, 1997) (Figura 5).

Figura 5 - Parte central da cadeia molecular da celulose



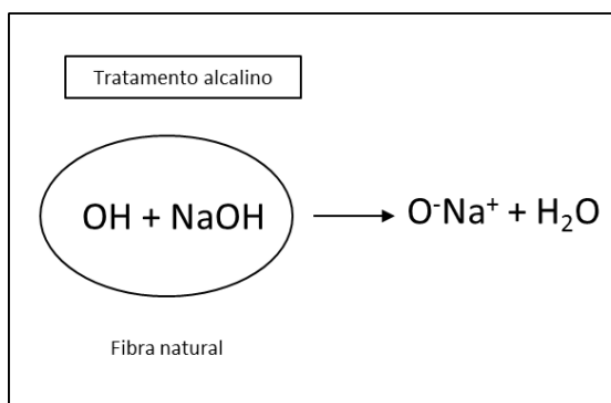
Fonte: (Fengel e Wegener, 1989)

Os dois principais benefícios da modificação química da celulose são a produção de compostos que podem originar materiais moldáveis em diversas formas, e a alteração expressiva de suas propriedades físicas e mecânicas, permitindo que os derivados da celulose sejam aplicáveis em várias áreas, diferentemente da celulose não modificada.

O álcali é visto como um agente de inchamento onde a base age indiretamente, sendo a água o agente de quebra (KOSARIC; VARDAR-SUKAN, 2001). Pelo inchaço da biomassa, a superfície é aumentada proporcionando maior abertura da estrutura e facilitando a migração da água para dentro do material. Uma vez dentro da biomassa,

a água rompe a ligação de hidrogênio e a lignina-carboidrato (BALAT et al, 2008). O efeito é a diminuição da cristalinidade e a ruptura da lignina através da quebra das ligações alquil-éter.

Figura 6 - Representação esquemática da reação do tratamento da fibra



Reação do tratamento alcalino:



Fonte: Adaptado (Shalwan e Yousif, 2013).

2.5. Produção de papel

O Setor de papel e celulose no Brasil é composto por 220 empresas localizadas em 18 estados. Utilizando exclusivamente madeira proveniente de florestas plantadas, conta atualmente com cerca de 2,2 milhão de hectares de florestas plantadas próprias, principalmente *Pinus spp* (20%) e *Eucalyptus spp* (79%). A produção brasileira de papel em 2013 foi de 15 milhões de toneladas e a de pastas e celulose foi de 10 milhões de toneladas (KLOCK, ANDRADE e HERNANDEZ, 2013).

A produção de celulose de papel pode ser feita por processos puramente químicos, puramente mecânicos ou também da combinação entre estes.

O processo Kraft ou sulfato é o mais usado no Brasil e se presta muito bem para a obtenção de pastas químicas com eucalipto, ou outras madeiras mais rígidas. Isso porque preserva a resistência das fibras e dissolve bem a lignina, formando uma pasta branqueável e com boas propriedades físico-mecânicas.

A primeira empresa do Brasil a produzir papel a partir do bagaço da cana-de-açúcar foi a GCEPAPÉIS, localizada no estado de São Paulo. O objetivo da empresa

é utilizar o insumo gerado pelas indústrias de álcool e açúcar e produzir papel, evitando assim o desperdício de resíduos eliminados na natureza, reduzindo os custos da matéria-prima e atingindo o público consciente a partir de programas de marketing ambiental.

O processo de fabricação é praticamente o mesmo da produção convencional, o que muda é a extração da celulose, que vem do bagaço da cana-de-açúcar. O papel produzido tem a mesma qualidade do papel comum com a vantagem de não necessitar de adição de produtos químicos e o consumo de tanta água quanto os reciclados pardos (SANTOS, 2016)

A resistência à flexão no papel e a rigidez são afetadas principalmente pela espessura do papel e o módulo de elasticidade é dado pela matéria-prima contida nele. Deve-se buscar a menor gramatura possível para uma dada rigidez, conseguindo-se assim maior área produzida pela mesma massa de fibras (KAJANTO, 2000).

A lavagem da polpa para o processo de branqueamento tem como objetivo adequar as características do papel produzido, além de recuperar os materiais orgânicos e inorgânicos contidos no licor, os quais possuem valor agregado com o menor consumo de água possível (PHILIPP et al., 1988).

Em 1959, segundo Souza (2002), a quantidade de água utilizada na indústria de celulose Kraft, em média, era um volume superior a 240m³ para produzir uma tonelada de polpa, mas este valor a cada ano vem diminuindo.

As melhores práticas primam por um consumo médio de água por tonelada de celulose branqueada produzida de 29 m³/ADtB - Ton of Air-dried Bleached Cellulose (Tonelada de Celulose Branqueada Seca ao ar), o que representa 26 m³/ADtB de efluentes líquidos tratados nos corpos d'água. (POLOWSKI, 2012).

2.6. Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta importante na otimização de processos, baseada em fundamentos estatísticos é muito utilizado, servindo para avaliar ou formular os experimentos dentro das especificações desejadas. A vantagem é que reduz o número de experimentos, com melhor qualidade de informações nos

resultados; possibilitando detectar erros experimentais, avaliá-los e otimizar mais de uma resposta ao mesmo tempo.

Lima, (2012), trabalhou com o planejamento experimental para avaliar o processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar aplicando elétrons acelerados, onde foram analisados: pH, °Brix, açúcar redutores, açúcar redutores totais, acidez total, cor ICUMSA, compostos fenólicos, flavonoides e os dados obtidos foram representados em blocos e avaliados pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Foi utilizado o pacote estatístico SAS (*Statistical Analysis System*) versão 9.0. Os resultados mostraram algumas alterações significativas ($p < 0,05$) para os parâmetros de pH, °Brix e acidez, mas que não comprometeram as características do caldo, mantendo o propósito de redução de cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar em aproximadamente 49% de redução quando a dose de irradiação com feixe elétrons aplicados foi máxima (20 kGy) e cerca de 30% para amostras com irradiação gama.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dos experimentos foram utilizados: bagaço de cana, água destilada e solução de hidróxido de sódio comercial nas concentrações molares de 1,0 M, 0,75 M e 0,5 M, visando avaliar a extração da lignina do bagaço de cana e a produção do papel com a polpa de celulose residual, utilizando a menor concentração de solução possível, reduzindo os custos e a quantidade de água utilizada no processo.

3.1. Equipamentos

- Balança semi-analítica modelo KN 1000C da marca Digimed com precisão de 0,01g;
- Banho termostatzado modelo MA-184 da marca LOGEM com precisão de $\pm 0,01$ °C;
- Liquidificador de imersão modelo DHB200-11 e 200w de potência;
- Estufa de secagem e esterilização modelo SL-100 da marca SOLAB;
- Bomba à vácuo modelo 121 da marca Primatec;
- Papel indicador de pH da Quali Vidros pH 0-14;
- Espectrofotômetro modelo IL-0082-Y-BI da marca KASUAKI;
- pHmetro;
- Condutivímetro;
- Refratômetro;

3.2. Matéria-prima

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado nos experimentos originou-se da safra 2018/19, sendo fornecido pela Usina Monte Alegre localizada na cidade de Mamanguape, a 58 km da capital João Pessoa - Paraíba.

Figura 7 - Bagaço de Cana-de-açúcar



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

O bagaço de cana-de-açúcar *in natura* foi exposto ao sol por 4 horas, antes do seu uso nos experimentos. O experimento também foi realizado utilizando bagaço seco triturado e peneirado com granulometria de 0,40 mm.

3.3. Planejamento Experimental 2²

Nesse estudo foi aplicado o planejamento fatorial 2², visando avaliar o tempo (h) e a concentração de NaOH (variável independente) com relação a extração de lignina (variáveis dependentes) do bagaço de cana, quantificada por espectroscopia UV-VIs no comprimento de onda de 320 nm, visando verificar a interação entre esses parâmetros.

As Tabelas 1 e 2 mostram a matriz e as variáveis utilizadas na extração da lignina do bagaço de cana.

Tabela 1: Variáveis do planejamento experimental 2² utilizado na quantificação da extração da lignina.

VARIÁVEIS	(-1)	0	(+1)
Tempo (h)	1,0	4,5	8,0
NaOH (M)	0,5	0,75	1,0

Fonte: Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Tabela 2: Matriz planejamento fatorial 2² utilizado na quantificação da extração da lignina.

EXPERIMENTOS	VARIÁVEIS		VARIÁVEIS	
	Tempo (h)	NaOH (M)	Tempo (h)	NaOH (M)
1	1,00	0,50	(-1)	(-1)
2	1,00	1,00	(-1)	(+1)
3	8,00	0,50	(+1)	(-1)
4	8,00	1,00	(+1)	(+1)
5	4,50	0,75	0	0
6	4,50	0,75	0	0
7	4,50	0,75	0	0

Fonte: Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

3.4. Tratamento Alcalino para produção de papel de bagaço

O hidróxido de sódio comercial utilizado foi da marca Indaiá, produzido por Mantovani Indústria Química LTDA.

Para cada experimento foi preparado 1,0 L de solução de hidróxido de sódio nas concentrações molares de 0,5; 0,75 e 1,0 M, visando avaliar a eficiência de extração da lignina do bagaço e produzir o papel com a polpa de celulose resultante.

3.5. Curva de Calibração para quantificação da lignina extraída do bagaço

Para avaliar o percentual de lignina extraída do bagaço foram preparadas três curvas de calibração correspondentes a cada concentração molar de NaOH (0,5M; 0,75M e 1,0M), foi utilizada a lignina pura para cada condição de concentração. Foram preparadas três soluções mãe com lignina pura a 0,05 g/100mL diluídas em soluções de NaOH 0,50 mol.L⁻¹; 0,75 mol.L⁻¹ e 1,00 mol.L⁻¹, respectivamente. Em seguida foi necessário, para cada solução mãe preparada, diluir em 7 pontos, obedecendo os volumes predefinidos no na Tabela 3.

Tabela 3: Curvas de calibração para soluções de lignina

Solução mãe (mL)	Solução de diluição NaOH (X) mol.L ⁻¹	Concentração final de lignina referência (g/L)
0,400	24,600	0,0080
0,500	24,500	0,0100
0,600	24,400	0,0120
1,000	24,000	0,0200
1,200	23,800	0,0240
1,400	23,600	0,0280
1,500	23,500	0,0300

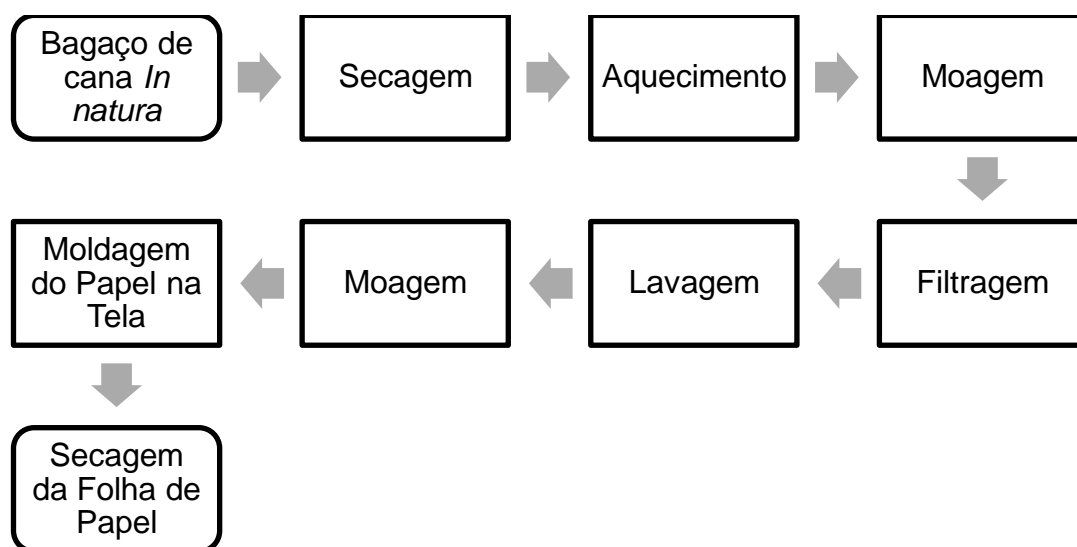
Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

3.6. Aplicações do Papel de Bagaço de Cana

3.6.1. Procedimento Experimental da Produção do Papel de Bagaço de Cana

A Figura 8 mostra um esquema simplificado do procedimento experimental aplicado no trabalho.

Figura 8 - Fluxograma do processo de obtenção do papel do bagaço de cana-de-açúcar



Fonte: Elaborada pelo autor

Foi utilizado 1,0 L das soluções de hidróxido de sódio nas concentrações especificadas com 33,33 g do bagaço de cana *in natura*, foram realizados seis experimentos para produzir papel. Inicialmente a mistura de bagaço e solução de hidróxido de sódio foi submetida ao aquecimento em banho Maria a uma temperatura de aproximadamente 58° C durante 30 minutos sob agitação manual a cada 5 minutos. Após o aquecimento obteve-se a polpa celulósica misturada ao licor negro, o qual trata-se da lignina dissolvida na solução de hidróxido de sódio (CARVALHO, 2009). Essa mistura, ainda quente, foi liquidificada, visando a otimização da separação da lignina da celulose presente no bagaço. Em seguida a mistura foi filtrada e o extrato reservado para realizar a leitura da concentração da lignina no espectrofotômetro.

A polpa celulósica foi lavada com água para remoção dos resquícios de licor negro até pH neutro. Após a lavagem a polpa de celulose foi misturada com 0,835 L água e passada por mais uma moagem no liquidificador de onde retirou-se uma amostra de 200 mL da mistura e espalhou-a em na fôrma para moldagem da folha de papel. Em seguida, pensionou-se a folha de papel de bagaço produzida para remover a água residual e proporcionar uniformidade. O papel produzido foi seco em estufa a 70 °C por 2 horas e naturalmente a temperatura ambiente.

Quando o processo de preparação da polpa celulósica foi realizado com o bagaço com a granulometria de 0,60 mm as etapas de trituração foram suprimidas.

3.6.2. Teste dos Papeis de Bagaço de Impressão e Fotocópia

Os papeis de bagaço obtidos foram avaliados quanto a resistência a impressão e a fotocópia em impressora multifuncional (EPSON: Modelo Xp241).

3.6.3. Teste dos Papeis de Bagaço como Filtro do Caldo de Cana

Para avaliação dos papéis de bagaço com filtro do caldo de cana foi realizada a caracterização físico-química do caldo de cana bruto (pH, °Brix, condutividade, cor ICUMSA), comparando-o em seguida com as respectivas análises dos caldos filtrados com os papéis de bagaço elaborados com diferentes concentrações de NaOH. As metodologias das análises físico-químicas do caldo foram retiradas de Caldas, (2012).

- **pH:** Foi verificada a calibração do Potenciômetro com as soluções tampão e em seguida realizou-se a leitura do pH.
- **Brix refratométrico:** fez-se filtração da amostra em papel de filtro quantitativo e em seguida realizou-se a leitura do °Brix a temperatura ambiente.
- **Condutividade:** Fez-se a leitura direta utilizando o condutivímetro com eletrodo de imersão na solução.
- **Determinação da cor ICUMSA:** foi preparado um conjunto de filtração a vácuo, usando pré filtro e membrana com 0,45µm de abertura e filtrou-se o caldo previamente diluído para °Brix 5,0 desprezando os primeiros filtrados e em seguida transferiu-se o filtrado para um becker de 100mL para ajustar o pH para $7 \pm 0,1$ com solução de hidróxido de sódio a 0,1N. A absorbância da solução filtrada e neutralizada foi medida em uma cubeta de 10mm (1cm) estando o espectrofotômetro ajustado em 420nm e aferido em 0,0 de absorbância e 100% de transmitância com água destilada. A cor ICUMSA (UI) foi calculada utilizando a Equação 1.

$$CorICUMSA = \frac{Absorbancia}{bxc} * 1000 \quad (7)$$

Onde: Abs: Absorbância da solução lida diretamente no espectrofotômetro ajustado em 420nm;

b: Comprimento interno da cubeta, em centímetros;

c: Concentração do filtrado em g/mL, em função do °Brix (Equação 02).

$$Concentração \left(\frac{g}{mL} \right) = \frac{(Brix\%solucaoS2 \times densidade\ aparente)}{100} \quad (8)$$

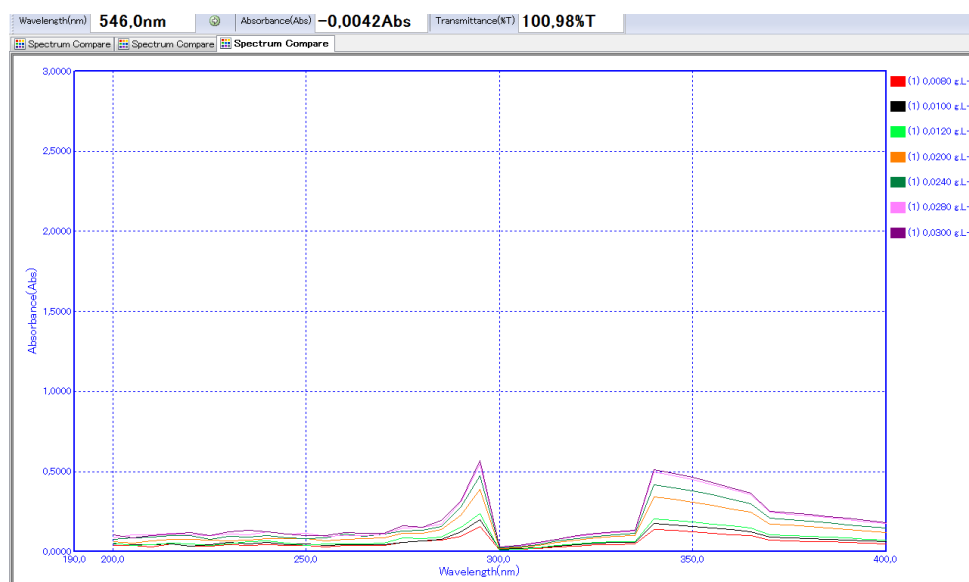
A densidade aparente da solução analisada (massa específica em g/mL) pode ser obtida em Caldas, (2012).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Quantificação da Lignina

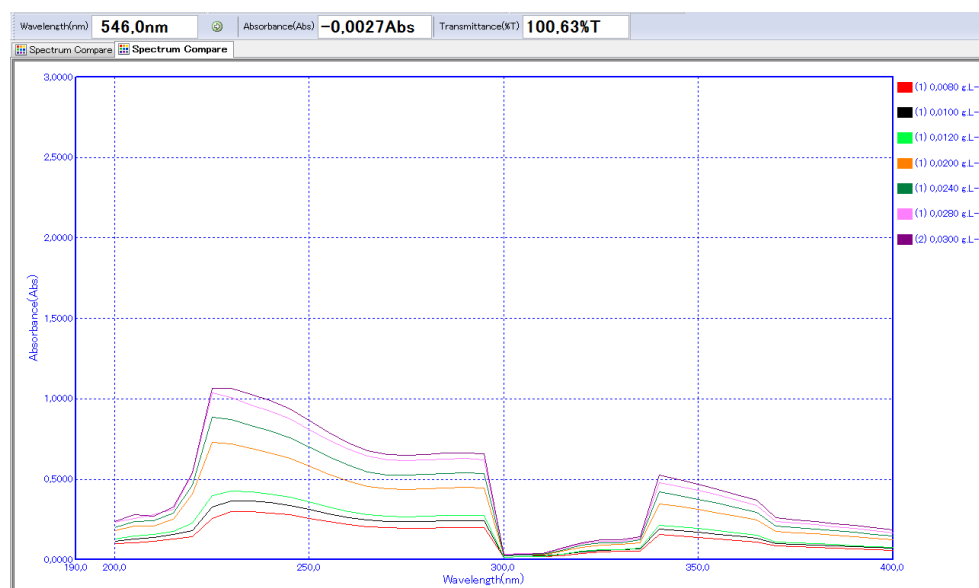
As soluções preparadas e diluídas foram analisadas no Espectrofotômetro modelo IL-0082-Y-BI da marca KASUAKI. Para cada sequência de pontos e concentração de solução fez-se a leitura do branco com a solução de NaOH referida. A faixa de intervalo do comprimento de onda foi definido entre 200 e 400 nm. Após a leitura de todas os pontos em todas as concentrações obteve-se os resultados exibidos nas Figuras 9, 10 e 11.

Figura 9 - Espectro de varredura UV-VIS da lignina padrão em concentração de 1,00 mol.L⁻¹



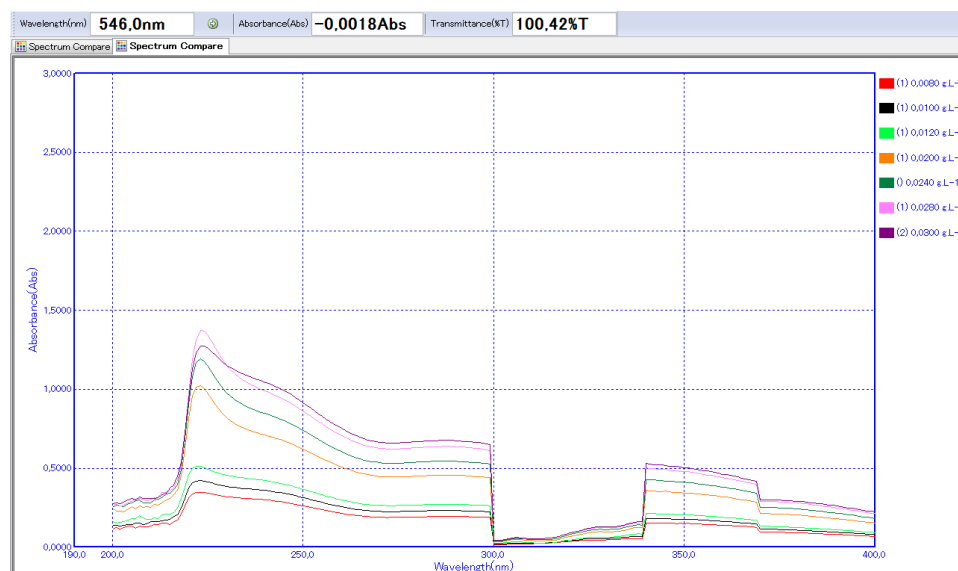
Fonte: Elaborada pelo Autor, 2019

Figura 10 - Espectro de varredura UV-VIS da lignina padrão em concentração de $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2019

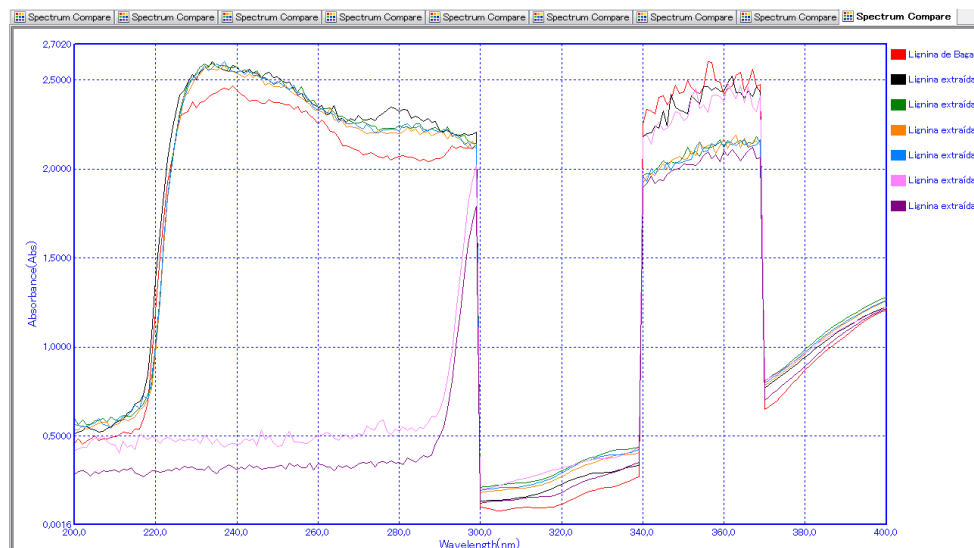
Figura 11 - Espectro de varredura UV-VIS da lignina padrão em concentração de $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2019

A figura 12 mostra as varreduras obtidas no Espectrofotômetro das análises definidas no planejamento experimental para as 7 amostras tratadas.

Figura 12 - Espectro de varredura UV-VIS das amostras de lignina extraída em 7 concentrações



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2019

Através da análise mostrada acima não foi possível quantificar a lignina extraída, pois os picos entre os comprimentos de onda 340 e 370 nm não apresentaram uma relação que possibilitasse a leitura, principalmente devido à falta de linearidade entre as bandas e absorbância.

Além de que esses picos apresentaram distância das leituras para lignina padrão. Mesmo fazendo a diluição não foi possível observar uma relação entre cada análise realizada.

4.2. Produção do Papel de Bagaço de Cana

Os experimentos foram realizados utilizando 33,33 g de bagaço em cada ensaio e desta quantidade foi possível obter aproximadamente 5 folhas de papel.

Os experimentos realizados com bagaço triturado e peneirado apresentaram não houve aglomeração das fibras. Dessa forma não foi possível obter uma folha de papel.

Figura 13 - Fibras de bagaço com granulometria 0,40 mm tratado com hidróxido de sódio a 1,00 M



Fonte: Elaborada pelo Autor, 2019

4.3. Quantificação da água de lavagem

Através dos experimentos constatou-se que à medida que se aumenta as concentrações das soluções de hidróxido de sódio a serem utilizadas na extração da lignina do bagaço, maior será a quantidade de água de lavagem utilizada para que o pH se aproxime da neutralidade (Tabela 4).

Tabela 4: Quantidade de água utilizada para lavagem do bagaço

Concentração (M)	Número de Lavagens	Quantidade de água utilizada (L)
0,50	4	4,0
0,75	5	5,0
1,00	7	7,0

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

O consumo médio de água em fábricas de celulose com processo *Kraft* está entre 35 a 40m³/tcs (tonelada de celulose seca), o que equivale a aproximadamente 40 L/kg de celulose seca. Enquanto, na produção do papel de bagaço para as

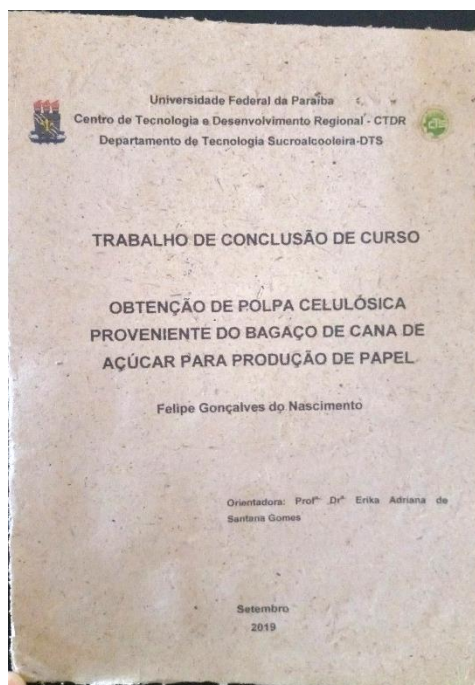
concentrações molares usadas (0,5 M; 0,75; 1,0 M) foram utilizadas: 120, 140 e 210 m³/t de celulose, respectivamente, tendo em vista que não foi avaliado o reuso dessa água nesse estudo.

4.4. Aplicações do Papel de Bagaço de Cana

4.4.1 Teste dos Papeis de Bagaço em Impressão e Fotocópia

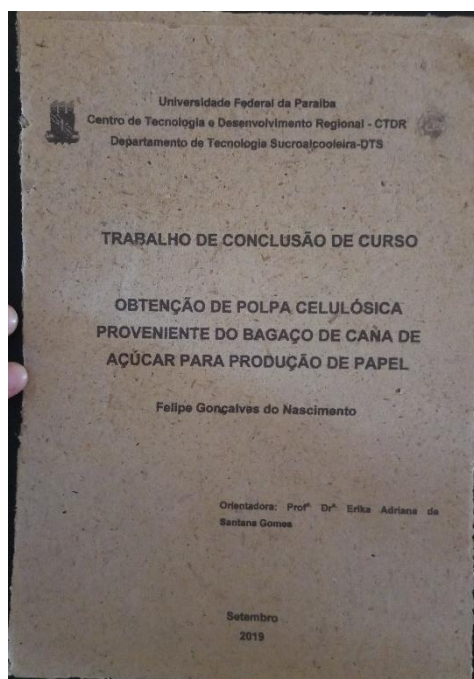
A impressora conseguiu imprimir e realizar a fotocópia com nitidez nos papéis de bagaço produzidos (Figuras 9 e 10), devido a coloração amarelada dos papéis, a aplicação do papel de bagaço é indicada, principalmente para a confecção de envelopes e embalagens.

Figura 14 - Impressão realizada em papel de bagaço de cana



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Figura 15 - Fotocópia realizada em papel de bagaço de cana



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

4.4.2. Utilização do papel de bagaço como pré-filtro

Objetivando a ampliação da aplicabilidade do papel produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar nesse estudo, analisou-se a sua eficácia na utilização como filtro do caldo de cana e os dados obtidos estão apresentados na Tabela 5. A Figura 16 mostra os filtros utilizados nas análises.

Tabela 5: Resultados das análises físico-químicas do caldo de cana

Análises	Caldo Bruto	Papel de Bagaço (0,50 M)	Papel de Bagaço (0,75 M)	Papel de Bagaço (1,00 M)
pH	5,50	5,48	5,78	5,87
°Brix	15,5	15,3	15,4	15,3
Condutividade (µs)	2,63	2,65	2,69	2,64
Cor ICUMSA (UI)	1188,61	1104,27	1090,54	1084,65

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Figura 16 - Teste do papel de bagaço de cana como material filtrante em caldos de cana



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Os caldos filtrados com papéis de bagaço de cana não apresentaram diferenças significativas nas análises de pH, °Brix e Condutividade, mostrando que o papel não interfere nessas propriedades do caldo. Já os resultados de Cor ICUMSA revelaram redução gradativa à medida que se utiliza papel produzido com nas diferentes concentrações. O papel produzido com solução de NaOH a 0,5 M reduziu a cor em 7,1% com relação a cor do caldo bruto. Já o papel produzido com solução NaOH a 0,75 M conseguiu reduzir 8,2% no índice de cor. E com redução de 8,8%, o papel produzido com solução de NaOH a 1,00 M apresentou o máximo de redução de cor entre os três papéis analisados.

4. CONCLUSÃO

Não foi possível quantificar a concentração da lignina extraída do bagaço com diferentes concentrações de NaOH por espectroscopia, entretanto, em trabalhos futuros serão avaliadas novas metodologias.

Foi possível utilizar os papeis de bagaço produzidos para impressão e fotocópia como também são indicados para a produção de envelopes e embalagens.

Os papeis de bagaço apresentaram eficiências na redução dos dados físico-químicos (pH, °Brix, Condutividade e cor ICUMSA) em 7,1%, 8,2% e 8,8% para as concentrações de NaOH de (0,5; 0,75 e 1,0), respectivamente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCARDE, A. R. AGEITEC. **Agência Embrapa de Informação Tecnológica**, Brasília, 2014. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_108_22122006154841.html>. Acesso em: 15 Maio 2019.
- ANSARI, A.; PAWLIK, M. **Floatability of chalcopyrite and molybdenite in the presence of lignosulfonates**. Part I. Adsorption studies, **Miner. Eng.** v. 20, n.6, p.600-608, 2007.
- ARESKOGH, D.; LI, J.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Investigation of the molecular weight increase of commercial lignosulfonate by laccase catalysis**, *Biomacromolecules*, v. 11, n. 4, p.904-910, 2010.
- ARGYROPOULUS, D. S., Sun, Y.; Palus, E. **Isolation of kraft residual kraft lignin in high yield and purity**, *Journal of Pulp and Paper Science* v. 28n. 2, p. 50-54, 2002.
- BALAT, M.; BALAT, H.; ÖZ, C., 2008. **Progresso no processamento de bioetanol**. *Progr. Combustível de energia. Sci.*, 34 (5): 551-573
- BELGACEM, M. N.; BLAYO, A.; GANDINI, A. **Organosolv lignin as a filler in inks, varnishes, and paints**, *Industrial Crops and Products*, v.18, n. 2, p. 145-153, 2003.
- CALDAS, C. **Novo Manual para Laboratórios Sucroalcooleiros**. STAB - Sociedade dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil, 2012.
- CARROT, P. J. M.; SUHAS, M. M. L.; CARROT, R.; GUERRERO, C. I.; DELGADO, L. A. **Reactivity and porosity development during pyrolysis and physical activation in CO₂ or steam of kraft and hydrolytic lignins**, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 82, n. 2, p. 264-271, 2008.
- CARVALHO, L. C. **Obtenção de Acetato de Celulose Proveniente do Bagaço de Cana-de-Açúcar e Avaliação de Sua Aplicação em Sistemas de Difusão Controlada**. Dissertação (Dissertação em Engenharia Química) - Unicamp. Campinas - SP, p. 127. 2009.
- CHANDRA, R. P.; Bura, R.; Mabey, W. E.; Berlin, A.; Pan, X.; Saddler, J. N. **Substrate pretreatment: The key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics?**, *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, v. 108, p. 67-93, 2007.

CHEN, C.L., ROBERT, D. **Characterization of lignin by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy**. In: WOOD, W.A., FELLOG, S. (Ed.). *Methods in enzymology* 161B. Orlando : Academic, 1988.

CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira Cana-de-açúcar. **Observatório Agrícola**, Brasília, v. 1, p. 75, Abril 2019.

CONSECANA. Conselho dos produtores de cana-açúcar e Álcool do estado de São Paulo. **Manual de Instruções**. CONSECANA-SP. Piracicaba, 5ª ed. 2006.

CTC – Centro de tecnologia canavieira. **Manual de controle químico da falsificação de açúcar**. Piracicaba, 2011. Capítulo 2

DRUMOND, M.G., PILÓ-VELOSO, D., COTA S.D.S., et al. **Bitohenyl type lignin model compounds: synthesis and ^{13}C NMR substituent chemical shift additivity**. *Holzforschung*: n.i., 1992. p.127-134.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **A parede celular vegetal e as enzimas envolvidas na sua degradação**. Embrapa Instrumentações. São Carlos, 2011.

EMUNDS, R. L.; **Balanço De Elementos Não Processáveis**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Capítulo 2, p. 90, 2010.

FAN, J.; ZHAN, H. **Optimization of synthesis of spherical lignosulfonate resin and its structure characterization**, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v.16, n.3, p.407-410, 2008.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FERREIRA, M.A., DRUMOND, M.G., PILÓ-VELOSO, D. **Estudo de substâncias emodelo de ligninas do tipo bifenile por RMN de BC**. In: ENCONTRO DE USUÁRIOS DE RMN, 5, 1995, Angra dos Reis. **Anais...** Angra dos Reis : 1995. p.181-185.

FERREIRA, M.A., DRUMOND, M.G., PILÓ-VELOSO, D. *et al.* **Synthesis of tetrameric lignin model compounds containing B-0-4 and 5-51 substructure**. In:

BRAZILIAN SYMPOSIUM CHEMISTRY LIGNIN and..., 3, 1993, Belo Horizonte. **Proceedings....** Belo Horizonte: n.i., 1993. 273-277p.

GHATAK, H. R. **Spectroscopic comparison of lignin separated by electrolysis and acid precipitation of wheat straw soda black liquor**, Industrial Crops and Products, v.28, n.2, p.206-212, 2008.

GULLICHSEN, J.; FOGENHOLM, C. J. **Chemical pulping**, In: Gullichsen, J., and Paulapuro, H. (eds.), Papermaking Science and Technology, Book 6A. Chemical Pulping, Jyväskylä, Fapet Oy, 2000.

GURGEL, L. V. A. **Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar: estudo cinético de sacarificação de celulose para a produção de etanol**. 2010. 315f. Tese(doutorado) - Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos 2010.

HAMENLINCK, C. N.; van Hooijdonk, G.; Faaij, A. P. C. **Ethanol from lignocellulosic biomass: Techno-economic performance in short-, middle- and long- term**, Biomass Bioenerg, v. 28, n.4, p.384-410, 2005.

HOL'KIN, Y. **Tehnologiya Gidroliznih Proizvodstv (The technology of wood hydrolysis)**. Lesnaya Promishlennost, 1989.

HOSSAIN, M. M.; ALDOUS, L. **Líquidos iônicos para processamento de lignina: dissolução, isolamento e conversão**. [S.l.]. 2012.

Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 3ª ed. São Paulo: O Instituto, 1985. 371p

FIBRA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR. Grupo IDEA: **Instituto de desenvolvimento agroindustrial**. Ribeirão Preto, 2 Agosto 2002. Disponível em <<http://www.ideaonline.com.br/>> Acesso em 03 Outubro 2019.

KAJANTO, I. **Structural mechanics of paper and board: paper physics**. KAARLO, Niskanen. (Ed.). Papermaking science and technology. Jyväskylä: Gummerus Oy, 2000.

KLOCK, U.; ANDRADE, A. S. D.; HERNANDEZ, J. A. Polpa e Papel. **Manual didático Polpa e Papel**, Curitiba, v. III, n. 3, p. 118, 2013.

KOMURA, R. K. **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da Lignina proveniente da Biomassa Lignocelulósica**. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Mecânica) - Unesp. Guaratinguetá - SP, p. 50. 2015.

KOSARIC, N.; VARDAR-SUKAN, F. **Potential source of energy and chemical products**. In: ROEHR, M. (Ed.) **The biotechnology of ethanol: classical and future applications**. Weinheim: WILEY-VCH. Verlag GmbH, 2001. p. 89-220

Verlag GmbH, 2001. p. 89-220

LABORATORY, O. C. O. W. C. NC State University. **Organic Chemistry of Wood Components Laboratory**, outubro 2014. Disponível em: <www4.ncsu.edu/~dsargyro/>. Acesso em: 18 Setembro 2019.

MACRELLI, S. E. A. Techno-economic evaluation of 2nd generation bioethanol production from sugar cane bagasse and leaves integrated with sugarbased ethanol process. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, p. 22, Abril 2012.

MARABEZI, K. **Deslignificação de bagaço de cana-de-açúcar: reações, isolamento e utilização de ligninas**. 2014. 240f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2014.

MARTINS, L. F. **Caracterização do complexo celulásico *Penicillium echinulatum***. Curitiba. 2005.

MAZIERO, P. **Estudos topoquímicos durante obtenção de etanol a partir de celulose de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2013. 180f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2013.

MORAIS, S.A., NASCIMENTO, E.A., PILÓ-VELOSO, D. **Determinação do grau de condensação e do número de grupos metoxila por unidade monomérica de Ligninas do *Eucalyptus grandis* por espectroscopia FTIR**. Química Nova, v.17, p.5- 8, 1994.

MORAIS, S.A.L. **Contribuição ao estudo químico e espectroscópico da lignina de madeira moída do *Eucalyptus grandis*: Isolamento, quantificação e análise estrutural**. Belo Horizonte, 1992. 260p. Tese (Doutorado em Química) - UFMG/ICEx, 1992.

MUHAMMAD, N.; Man, Z.; Khalil, M. A. B. **Ionic liquid – a future solvent for the enhanced uses of wood biomass**, Eur. J. Wood. Prod, 2011.

NAKGAME, S.; CHANDRA, R. P.; Kadla, J. F.; Saddler, J.N. **The isolation, characterization and effect of lignin isolated from steam pretreated Douglas-fir**

on the enzymatic hydrolysis of cellulose, Bioresource Technology, v. 102, n. 2, p. 4507-4517, 2011.

NASCIMENTO, E.A. **Obtenção e caracterização do coque da lignina hidrolética do E. grandis**. Belo Horizonte, 1989. Tese (Doutorado) - UFMG/ICEx, 1989.

NISKANEN, K. **Paper Physics Papermaking Science anda Technology**. JOUR. 2008.

O'SULLIVAN, AC Cellulose (1997) 4: 173.Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/A:1018431705579>> Acesso em 04 outubro 2019.

PILO-VELOSO, D. **Isolamento e análise estrutural de ligninas**. Química nova, v. 16, n. 5, p. 435-448, 1993.

PILO-VELOSO, D., NASCIMENTO, E.A., MORAIS, S.A.L. **Analysis of Eucalyptus grandis Milled Wood Lignin, Proceedings of second Brazilian Sumposium on the Chemistry of lignin and Other Wood Components**. Campinas : n.i., 1991. p.12-23.

PILO-VELOSO, D., NASCIMENTO, E.A., MORAIS, S.A.L. **Quantitativa Chemical and ¹³C NMR analysis of *Eucalyptus grandis* Lignin. Proceeding of the Third Symposium on the Chemistry of lignin and other wood components**. Belo Horizonte : Química Nova, 1993. p.150-154.

PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M. L.O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: IPT, 1988. 964 p.

POLOWSKI, D. C. **Avaliação de Sistemas de Lavagem de Polpa Marrom Utilizano Simulador de Balanço de Massa**. Universidade Presbiteriana Mackenzie. São Paulo, p. 89. 2012.

RABELO, S. C. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração**. 2010. 447f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

RAMOS, L. P., **Steam treatment and Enzymatic hydrolysis of Eucalyptus viminalis chips**, Tese (School of Graduate Studies and Research) University of Ottawa, Ottawa, Ontario, Canada, 224p, 1992.

REIS, H. M. D. **Análise Exergética e Ambiental do Processo de Obtenção**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA. Itajubá-MG, p. 159. 2013.

RODRIGUES, F. D. Á. **Avaliação da tecnologia de hidrólise ácida de bagaço de cana**. Pós-graduação em Engenharia Química - UNICAMP. Campinas - SP, p. 139. 2007.

SALIBA, E.O.S. **Caracterização química e microscópica das ligninas dos resíduos agrícolas de milho e de soja expostas a degradação ruminal e seu efeito sobre a digestibilidade dos carboidratos estruturais**. Belo Horizonte, 1998. 252p. Tese (Doutorado em Ciência Animal) – EV-UFMG, 1998.

SANTOS, L. F. UNIVICOSA. **Faculdade de Ciência e Tecnologia de Viçosa**, 2016. Disponível em: <<https://www.univicosacombr/uninoticias/acervo/de21cf23-5773-4e34-a42a-f1ce0420c3ac>>. Acesso em: 24 Setembro 2019.

SANTUCCI, B. S.; MAZIERO, P.; RABELO, S. C.; CURVELO, A. A. S.; PIMENTA, M. T. B. Autohydrolysis of hemicelluloses from sugarcane bagasse during hydrothermal pretreatment: a kinetic assessment. **Bioenergy Research**, v. 8, p. 1778-1787, 2015.

SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H.; **Lignins, Ocorrência, Formação, Estrutura e Reações**. Wiley-Interscience, Nova York, 1971.

SHALWAN, A.& YOUSIF, B.F. In State of Art: **Mechanical and tribological behaviour of polymeric composites based on natural fibres**, 2013. Materials and Design 48, pp.14–24.

SHULGA, G.; SOLODDOVNIKS, P.; SHAKELS, V.; ANISCKEVICH, O. **New Semi-Interpenetrating Polymer Networks Incorporating Soluble Lignin**. Proceedings of the seven. ILI FORUM – Barcelona, international lignin institute, lausanne, p. 159-162, 2005.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. **A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima?** Química Nova, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.

SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRILL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro : Guanabara Koogan, 1979. 299p.

SINGH, R. *et al.* **Lignin-carbohydrate complexes from sugarcane bagasse: preparation, purification and characterization.** Carbohydrate Polymers, n. 62, p. 57 – 66, 2005.

SLUITER, J. B.; CHUM, H.; GOMES, A. C.; TAVARES, R. P. A.; AZVEDO, V.; PIMENTA, M. T. B.; RABELO, S. C.; MARABEZEI, K.; CURVELO, A. A. S.; ALVES, A. R.; GARCIA, W. T.; CARVALHO, W.; ESTEVES, P. J.; MENDONÇA, S.; OLIVEIRA, P. A.; RIBEIRO, J. A. A.; MENDES, T. D.; VICENTIN, M. P.; DUARTE, C. L.; MORI, M. N. **Evaluation of brazilian sugarcane bagasse characterization: na intelaboratory comparison study.** Journal of AOAC International, v. 99, n. 3, p. 579-585, 2016.

SOUZA, L. C. **O princípio do fechamento de circuito das águas e seus efeitos no processo de fabricação de celulose kraft branqueada, no processo de fabricação de papel e nas características e tratabilidade do efluente.** 2002. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.

TAI, D.S., CHEN, C.L., GRATZL, J.S. **Wood Chem Technol**, v.10, p.111, 1990.

VELOSO, D. P. Isolamento e análise estrutural de ligninas. In: VELOSO, D. P. **Química Nova**. 5. ed. [S.l.]: Orgão de Divulgação da Sociedade Brasileira de Química, v. 16, 1993. p. 435-448.

WORMEYER, K.; INGRAM, T.; SAAKE, B.; BRUNNER, G.; SMIRNOVA, I. **Comparação de diferentes métodos de pré-tratamento para materiais lignocelulósicos. Parte II: Influência de pré-tratamentos nas propriedades da lignina da palha de centeio.** Bioresource Technology. 102, p. 4157-4164.

XU, F.; SUN, J. X.; SUN, R. C.; FOWLER, P.; BAIRD, M. S. **Comparative study of organosolv lignins from wheat straw**, Industrial Crops and Products. v.23, n.2, p.180-193, 2006.