

Universidade Federal de Juiz de Fora
Pós-Graduação em Ciências Exatas
Mestrado em Física

LEONARDE DO NASCIMENTO RODRIGUES

**ESPECTROSCOPIA POR FTIR DE
VARIEDADES HÍBRIDAS DE
BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR
PRÉ-TRATADOS PARA PRODUÇÃO DE
ETANOL CELULÓSICO**

Juiz de Fora - MG
2012

LEONARDE DO NASCIMENTO RODRIGUES

**ESPECTROSCOPIA POR FTIR DE
VARIEDADES HÍBRIDAS DE
BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR
PRÉ-TRATADOS PARA PRODUÇÃO DE
ETANOL CELULÓSICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos

Juiz de Fora - MG
2012

*“Dedico esta Dissertação a minha amada avó Vanessa, in
memoriam, e a meus amados pais Victor e Jacqueline.”*

Agradecimentos

Aos meus pais Victor e Jacqueline, por tanta amizade, tanto amor e tanta doação.

A meus irmãos Victor e Jéssica pelo total apoio.

A meu orientador Professor Virgílio de C. dos Anjos, pela confiança, oportunidade, apoio e por me direcionar a caminhos certos.

A Professora Maria José V. Bell, pelas contribuições e oportunidade.

Ao Professor Welber G. Quirino, pela colaboração e ajuda nos trabalhos.

À Débora, pelo carinho, atenção, paciência e ajuda no Latex!!!

A meus amigos pelos momentos de descontração e pelas doses de entusiasmo.

A meus colegas de pós-graduação e todos do departamento de Física da UFJF, que influenciaram direta ou indiretamente a realização deste trabalho e pelas trocas de saberes.

Ao Domingos, pela dedicação e pelo caro exemplo.

Ao projeto - Pesquisa e desenvolvimento visando ao aproveitamento integrado do bagaço de cana-de-açúcar para a produção biotecnológica do etanol lignocelulósico - pela oportunidade. Instituições participantes: EEL/USP; UFJF; UFMG. BIOEN-FAPESP-FAPEMIG.

Ao Centro de Tecnologia Canavieira (CTC), por disponibilizar amostras de bagaço de cana-de-açúcar.

Ao aluno Rafael Rodrigues Philippini e o seu orientador Silvio Silvério da Silva, por fornecer as amostras de bagaço de cana-de-açúcar.

Aos órgão financiadores, CAPES, CNPq, FAPEMIG e FAPESP.

Resumo

A energia é imprescindível para a economia e para o desenvolvimento do país. A iminente escassez de combustíveis fósseis e as atuais preocupações ambientais têm despertado uma nova corrida para as fontes de energia renovável. No Brasil, o uso do etanol de primeira geração é produzido por meio da fermentação do caldo de cana e o etanol de segunda geração ou etanol celulósico é produzido a partir do bagaço da cana-de-açúcar. O bagaço é normalmente queimado no próprio ambiente onde é produzido para geração de energia no processo de extração do caldo, podendo ser aproveitado para aumentar a produção de etanol celulósico. Neste trabalho, são apresentados resultados com base na utilização da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para caracterizar o processo de fragmentação do bagaço, visando à produção de etanol celulósico, a otimização do processo e ao entendimento teórico e experimental da espectroscopia por FTIR. A técnica de FTIR foi utilizada para caracterizar o bagaço pré-tratado de cinco variedades híbridas de cana-de-açúcar e para detectar diferenças entre essas variedades para produção de etanol. As amostras foram divididas da seguinte maneira: (a) Bagaço *in natura*; (b) Bagaço Extraído; (c) Celulignina; (d) Polpa celulósica. Foram caracterizadas 20 amostras. Em (a), as amostras foram apenas moídas com o objetivo de identificar as características ópticas do bagaço sem tratamento. Em (b), o bagaço foi pré-tratado com água e etanol para extração dos compostos não estruturais. Na etapa (c), o bagaço sofreu hidrólise ácida com ácido sulfúrico para romper a estrutura lignocelulósica e para remover o conteúdo de hemicelulose. Na etapa (d), o bagaço sofreu hidrólise alcalina com hidróxido de sódio para remover o maior conteúdo possível de lignina. Nas vibrações moleculares do bagaço *in natura*, foram obtidas bandas entre 1000 e 890 cm^{-1} que identificam a celulose; entre 1200 e 1000 cm^{-1} para hemicelulose e celulose; 1247 cm^{-1} para hemicelulose e lignina; entre 1430-1300 cm^{-1} com sobreposição para bandas de celulose, hemicelulose e lignina; entre 1610-1460 cm^{-1} para lignina; 1735 cm^{-1} para hemicelulose; entre 2920-2850 cm^{-1} para celulose; e entre 3800-3000 cm^{-1} para características de celulose cristalina. No processo de extração com água e etanol, não houve diferença. A hidrólise ácida foi efetiva na ruptura da estrutura lignocelulósica e na remoção de grande parte da hemicelulose, o que foi determinado pela diminuição ou pelo desaparecimento de algumas bandas. A hidrólise alcalina removeu parte da lignina e foi responsável pelas mudanças na estrutura lignocelulósica, comprovadas pelos deslocamentos de algumas bandas. Concluiu-se que o bagaço de cana pré-tratado com hidrólise ácida e alcalina tem ótimas condições de utilização para hidrólise enzimática e para fermentação a etanol e que as variedades de bagaço respondem de forma semelhante ao pré-tratamento.

Palavras-chave: Celulose. Hemicelulose. Lignina. Vibrações moleculares. Hidrólise.

Abstract

Energy is indispensable for the economy and development of the Brazilian State. The imminent fossil fuels scarcity and current environmental concerns has attracted a new race for renewable energy sources. In Brazil, the use of first generation ethanol is produced by sugarcane juice fermentation and the second ethanol generation or cellulosic ethanol is produced from sugarcane bagasse. This residue is burned normally in the place where is produced for energy generation in the juice extraction process, that can to be utilized for celulosic ethanol. In this context, the work present results based in use of optical Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) to characterize fragmentation process of sugarcane bagasse for ethanol cellulosic production and to otimize this process as well as to understand FTIR spectroscopy theory and experimentation. This technique was utilized to characterize pretreated bagass from five hybrid sugarcane varieties an to detect difference amont these varieties for ethanol production. Samples were divides as follow: (a) bagasse *in nature*; (b) bagasse extracted; (c) acid hidrolisis; (d) alkaline hidrolisis. 20 samples were characterized. In (a) samplas were only ground with objective to identify bagass optical characteristics no treatment. In (b) bagasse was pretreated with water and ethanol to extract non-structural compounds. In (c) bagasse suffered acid hidrolisis with sulfuric acid to disrupt bagasse lignocellulosic structure and to remove content hemicelulose and step (d) bagasse suffered hidrolisis alkaline with sodium hidroxide to remove most possible content of lignin. In molecular vibrations from *in nature* bagasse were obtained bands among 1000 and 890 cm^{-1} that identify cellulose charateristics, 1200 and 1000 cm^{-1} for hemicellulose and cellulose, 1247 cm^{-1} for hemicellulose and lignin, 1430 and 1300 cm^{-1} with superposition of cellulose, hemicellulose and lignin bands, among 1610 and 1460 cm^{-1} for lignin, 1735 cm^{-1} for hemicellulose, 2920 and 2850 cm^{-1} for celulose and 3800 and 3000 cm^{-1} for crystalline cellulose characteristics. In the extraction process with water and ethanol were not observed difference. Acid hidrolisis was effective to disrupt lignocellulistic structure and to remove most part of hemicellulose, determined by decrease or disappearance of some bands. Alkaline hidrolisis removed part of lignin and was responsible by changes in the ligninocellulosic structure, provened by some bands displacements. It was concluded that pretreat sugarcane bagasse with acid and alkaline hidrolisis have great conditions of utilization to enzimatic hidrolisis and fermentation to ethanol and that bagasse varieties respond similarly to pretreatment.

Keywords: Cellulose. Hemicellulose. Lignin. Molecular Vibrations. Hidrolisis.

Lista de Figuras

Figura 1 -	Arquitetura da parede celular. Principais componentes da parede celular presentes na biomassa lignocelulósica. Camada sobre camada de microfibrilas de celulose forma a parede celular do vegetal. Cada microfibrila é composta por um conteúdo interno de celulose cristalina protegida por uma camada exterior de polissacarídeos complexos e amorfos, conhecidos como hemiceluloses. A celulose e a hemicelulose estão associadas a outro polímero complexo denominado lignina (adaptado da referência [7]).	21
Figura 2 -	Rompimento da estrutura da biomassa lignocelulósica pelo pré-tratamento com ácido diluído (Adaptado da referência [7]).	22
Figura 3 -	(a-b) A biomassa lignocelulósica sofre um fracionamento determinado pelo pré-tratamento escolhido. (c) Posteriormente, é realizada a hidrólise enzimática da celulose. (1c-d) As enzimas celulasas são responsáveis pela hidrólise da celulose em fragmentos de duas moléculas de glicose (celobiose). (2c-d) Outras enzimas são responsáveis por clivar a celulose em unidades de glicose. (e) A fermentação é produzida pela levedura <i>Saccharomyces cerevisiae</i> . (f) O produto final, proveniente da fermentação, é o etanol (adaptado da referência [7]).	23
Figura 4 -	Estrutura típica da biomassa da cana-de-açúcar (adaptado da referência [1], [11]).	28
Figura 5 -	Mapa da produção de cana-de-açúcar no Brasil [13].	29
Figura 6 -	Representação da estrutura da cadeia molecular da celulose (adaptado da referência [17])	32
Figura 7 -	Dados estruturais para a cadeia de celulose [20] Fonte: [18]	33
Figura 8 -	As três posições rotacionais mais prováveis do grupo hidroximetileno: (a) gt, (b) gg, (c) tg (adaptado da referência [21])	34
Figura 9 -	Ligações de hidrogênio para a molécula de celulose baseadas na referência [22] Fonte: [23]	35
Figura 10 -	Modelo fibrilar de franjas da estrutura supramolecular da celulose [18].	36

Figura 11 - Representação das condições que permitem a interconversão entre as diferentes formas cristalinas da celulose baseadas na referência [21] (adaptado da referência [26]).	37
Figura 12 - Estruturas propostas para a celulose nativa: (a) Triclínica, $I\alpha$, e (b) Monoclínica, $I\beta$ (adaptado da referência [28]).	38
Figura 13 - Modelo estrutural atual da celulose nativa cristalina. (a) projeção ao longo da direção da cadeia com as células unitárias de $I\alpha$ e $I\beta$ sobrepostas sobre a rede cristalina da celulose nativa I, mostrando em corte transversal a forma do paralelogramo de ambas as células unitárias. Nessa orientação, ambas as células unitárias têm arranjos moleculares similares, compartilhando as três grandes famílias de planos de rede numerados de 1, 2 e 3, com seus correspondentes espaçamentos d 0,39 nm, 0,53 nm, e 0,61 nm. Os correspondentes planos de rede para 1, 2 e 3 são (110)t, (010)t, e (100)t para $I\alpha$ e (200)m, (110)m, e ($1\bar{1}0$)m para $I\beta$. (b-d) vista ao longo da direção \rightarrow 4. (b) configuração relativa da célula unitária de $I\alpha$ em relação a $I\beta$ e os deslocamentos do plano das ligações de hidrogênio para (c) $I\alpha$ de $\frac{+c}{4}$, e para (d) $I\beta$ alternando $\frac{+c}{4}$ e $\frac{-c}{4}$ (Adaptada das referências [31, 32]).	39
Figura 14 - Modelos para a estrutura supramolecular de microfibrilas de celulose. (a) cristal simples, (b) fibrila elementar uniforme (3,5 nm x 3,5 nm), (c) modelo fibrilar de franja e (d) corte transversal para um modelo de organização ultraestrutural dos componentes da parede celular da madeira (adaptado da referência [16, 21]).	41
Figura 15 - Arquitetura morfológica de uma fibra de algodão (a) e uma fibra de madeira de Abeto (b). C - cutícula (rica em pectinas e ceras), L - lúmen, ML - lamela média (lignina), P - parede primária, R - reversão da fibrila espiral, S1 - parede secundária (camada de enovelamento), S2 - parede secundária (corpo principal), T - parede terciária, W - camada verrugosa (adaptado da referência [18]).	42
Figura 16 - Imagem AFM do modelo para presença de períodos de 10 a 20 nm para a exibição de regiões cristalinas e amorfas em direção ao eixo da fibra (adaptado da referência [34]).	43
Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de celulose de eucalipto mercerizado. 1B eucalipto (x400), 2B eucalipto mercerizado (x400) e 3B eucalipto mercerizado (x5000) [35].	44
Figura 18 - Componentes monoméricos das hemiceluloses (adaptado na referência [17])	45

Figura 19 - Unidades precursoras da lignina: alcoóis cumarílico (I), coniferílico (II) e sinapílico (III) e principais núcleos aromáticos encontrados na lignina: p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S).	47
Figura 20 - Modelo estrutural de lignina de faia de acordo com Nimz [37]. Fonte: [17]	49
Figura 21 - Representação dos diferentes tipos de vibrações de deformação. (a) vibração de estiramento simétrico, (b) vibração de estiramento assimétrico, (c) vibração de deformação tipo tesoura (scissoring), (d) vibração de deformação tipo oscilação, rotação, (e) vibração de deformação tipo balanço (wagging), (f) vibração de deformação tipo torção (twisting), (g) vibração de deformação no plano e (h) fora do plano (adaptado da referência [42]).	53
Figura 22 - Ilustração de uma parte do espectro eletromagnético [51].	55
Figura 23 - Modelo de uma molécula diatômica composta por duas massas pontuais (m_1 e m_2), ilustrando os núcleos ligados por uma mola (que corresponde à ligação química) de constante de força k	56
Figura 24 - Modelo do oscilador harmônico amortecido sujeito a um campo elétrico linearmente polarizado na direção x . O efeito do campo magnético na abordagem feita é considerado muito pequeno quando comparado com o efeito do campo elétrico.	58
Figura 25 - Modelo para um material formado por dipolos elétricos intrínsecos. (a) definição de dipolo elétrico, (b) momentos de dipolos individuais orientados aleatoriamente num material e (c) quando existe um campo elétrico agindo na matéria, os momentos de dipolos elétricos sofrem um alinhamento médio.	59
Figura 26 - Ilustração dos níveis de energia quantizados para o oscilador harmônico.	62
Figura 27 - Ilustração dos níveis de energia quantizados para o oscilador anarmônico onde D_e é a energia de dissociação medida em relação ao mínimo da curva potencial.	64
Figura 28 - Observação da interferência de duas fontes pontuais F_1 e F_2 emitindo ondas eletromagnéticas $\vec{E}_{(1)}$ e $\vec{E}_{(2)}$ monocromáticas e coerentes que se sobrepõem no ponto P.	67
Figura 29 - Intensidade dos campos superpostos como função da diferença da fase ilustrando a interferência construtiva e destrutiva discutida no texto.	69

Figura 30 - Diagrama representando os principais componentes de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier. A figura ilustra também o interferograma obtido supondo uma radiação monocromática e a sua relação com o retardo do caminho óptico (δ) e a intensidade do interferograma em função do retardo óptico $I(\delta)$	70
Figura 31 - Ilustração do Interferômetro de Michelson e o fenômeno de interferência no anteparo S. Na figura M1, é o espelho fixo; M2, é o espelho móvel; e, BS, é o divisor de feixes (BS, beamsplitter) [53].	70
Figura 32 - (a) Ilustração do interferograma $I(\delta)$ e (b) o respectivo espectro em função do número de onda $I(\bar{\nu})$ de uma fonte de frequência única.	72
Figura 33 - Ilustração da obtenção de um espectro considerando uma fonte de apenas cinco frequências. Em (a), há a representação gráfica do tempo em relação ao movimento do espelho, função $f(t)$. Em (b), a Transformada de Fourier $g(\omega)$ de $f(t)$ e, em (c), a distribuição espectral $G(\omega)$ para as cinco frequências.	75
Figura 34 - Parte interna e caminho óptico do espectrômetro FTIR modelo VERTEX 70.	76
Figura 35 - Fluxograma resumido do pré-tratamento realizado nas variedades de bagaço de cana-de-açúcar	84
Figura 36 -	86
Figura 37 -	86
Figura 38 -	86
Figura 39 -	86
Figura 40 -	86
Figura 41 -	86
Figura 42 - Fluxograma resumido das etapas para a preparação das pastilhas (KBr + amostra) e para a obtenção dos espectros.	87
Figura 43 - Espectros de absorção realizados no FTIR das variedades de cana-de-açúcar in natura. CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho) e SP81-3250 (azul).	88
Figura 44 - Espectros de absorção realizados no FTIR das variedades de cana-de-açúcar in natura. RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).	88
Figura 45 - Espectros de absorção realizados no FTIR das cinco variedades de cana-de-açúcar in natura na região $1300-850\text{ cm}^{-1}$. CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul), RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).	91

Figura 46 - Espectros de absorção realizados no FTIR das cinco variedades de cana-de-açúcar <i>in natura</i> na região 1800-1400 cm^{-1} . CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul), RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).	92
Figura 47 - Espectros de absorção realizados no FTIR das cinco variedades de cana-de-açúcar <i>in natura</i> na região 3800-2600 cm^{-1} . CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul), RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).	94
Figura 48 - Resolução em três bandas pelo método da deconvolução do estimamento OH da ligação de hidrogênio para as amostras das cinco variedades de cana-de-açúcar <i>in natura</i> na região 3800-3000 cm^{-1} . Banda 1 para OH livre, banda 2 para as ligações de hidrogênio intramolecular e banda 3 para as ligações de hidrogênio intermolecular. a) CTC-9, b) CT99-1906, c) SP81-3250, d) RB86-7515, e) CT99-1902.	97
Figura 49 - Espectro de absorção e segunda derivada dos espectros realizados no FTIR das cinco variedades de cana-de-açúcar <i>in natura</i> na região 1300-850 cm^{-1} . CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul), RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laanja).	99
Figura 50 - Espectro de absorção e segunda derivada dos espectros realizados no FTIR das cinco variedades de cana-de-açúcar <i>in natura</i> na região 1800-1400 cm^{-1} . CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul), RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laanja).	99
Figura 51 - Espectro de absorção e segunda derivada dos espectros realizados no FTIR das cinco variedades de cana-de-açúcar <i>in natura</i> na região 3000-2800 cm^{-1} . CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul), RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).	100
Figura 52 - Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para o bagaço extraído na região 1300-850 cm^{-1} . CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul).	101
Figura 53 - Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das duas variedades de cana-de-açúcar para o bagaço extraído na região 1300-850 cm^{-1} . RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).	102
Figura 54 - Segunda derivada dos espectros realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para o bagaço extraído na região 1800-1400 cm^{-1} . CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul). . .	102

Figura 55 - Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das duas variedades de cana-de-açúcar para o baço extraído na região 1400-1300 cm^{-1} . RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).	103
Figura 56 - Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a celulignina na região 1300-850 cm^{-1} . CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul).	103
Figura 57 - Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a celulignina na região 1300-850 cm^{-1} . RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja). . .	104
Figura 58 - Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a celulignina na região 1800-1400 cm^{-1} . CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul).	105
Figura 59 - Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a celulignina na região 1800-1400 cm^{-1} . RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja). . .	105
Figura 60 - Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a celulignina na região 3800-2800 cm^{-1} . CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul).	106
Figura 61 - Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a celulignina na região 3800-2800 cm^{-1} . RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja). . .	107
Figura 62 - Resolução em três bandas pelo método da deconvolução do estiramento OH da ligação de hidrogênio para as amostras das cinco variedades de cana-de-açúcar após hidrólise ácida na região 3800-3000 cm^{-1} . Banda 1 para OH livre, banda 2 para as ligações de hidrogênio intramolecular e banda 3 para as ligações de hidrogênio intermolecular. a) CTC-9, b) CT99-1906, c) SP81-3250, d) RB86-7515, e) CT99-1902.	108
Figura 63 - Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a polpa celulósica na região 1300-850 cm^{-1} . CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul).	110
Figura 64 - Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a polpa celulósica na região 1300-850 cm^{-1} . RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja). .	110

Figura 65 - Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a polpa celulósica na região 1800-1400 cm^{-1} . CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul).	111
Figura 66 - Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a polpa celulósica na região 1800-1400 cm^{-1} . RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).	112
Figura 67 - Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a polpa celulósica na região 3800-2600 cm^{-1} . CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul).	113
Figura 68 - Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a polpa celulósica na região 3800-2800 cm^{-1} . RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).	114
Figura 69 - Resolução pelo método da deconvolução do estiramento OH da ligação de hidrogênio para as amostras das cinco variedades de cana-de-açúcar após hidrólise alcalina na região 3800-3000 cm^{-1} . Banda 1 para OH livre, banda 2 para as ligações de hidrogênio intramolecular e banda 3 para as ligações de hidrogênio intermolecular. a) CTC-9, b) CT99-1906, c) SP81-3250, d) RB86-7515, e) CT99-1902 .	114
Figura 70 - Ilustração do fenômeno de absorção quando há uma frequência ressonante no sistema [43].	121
Figura 71 - Ilustração da absorção de um quantum de energia. Um átomo ou uma molécula podem absorver radiação eletromagnética e serem excitados para um estado de maior energia	131

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição química parcial dos principais resíduos lignocelulósicos (%) [8].	27
Tabela 2 - Produção de cana-de-açúcar em milhões de toneladas [4].	29
Tabela 3 - Índice de cristalinidade (CrI), tamanho de cristal (D), e dimensão lateral (d) de microfibrilas de celulose nativa [11].	42
Tabela 4 - Principais diferenças entre celulose e hemicelulose [8].	45
Tabela 5 - Amostras de bagaço de cana-de-açúcar reportados na literatura [38].	50
Tabela 6 - Relação entre resolução instrumental, diferença de caminho óptico e translação do espelho para o interferômetro de Michelson [51]. . .	77
Tabela 7 - Variedades de bagaço de cana-de-açúcar.	83
Tabela 8 - Bandas do espectro FTIR dos componentes majoritários das variedades de bagaço de cana-de-açúcar estudadas.	90
Tabela 9 - Atribuição de algumas bandas e suas respectivas posições no infravermelho médio de acordo com a literatura.	96
Tabela 10 - Bandas encontradas pelo método da deconvolução na região de 3800-3000 cm^{-1} para as variedades de bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> . 98	
Tabela 11 - Bandas encontradas pelo método da deconvolução na região de 3800-3000 cm^{-1} para as variedades de bagaço de cana-de-açúcar após sofrer hidrólise ácida.	109
Tabela 12 - Bandas encontradas pelo método da deconvolução na região de 3800-3000 cm^{-1} para as variedades de bagaço de cana-de-açúcar após sofrer hidrólise alcalina.	115

Sumário

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	PROGRAMA NACIONAL DO ÁLCOOL	18
1.2	PERSPECTIVAS NA PRODUÇÃO DE ETANOL CELULÓSICO	20
1.3	OBJETIVOS	24
1.3.1	GERAL	24
1.3.2	ESPECÍFICOS	24
2	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	26
2.1	RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS	26
2.2	A CANA-DE-AÇÚCAR	27
2.3	BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	29
2.4	CELULOSE	31
2.4.1	PROPRIEDADES MOLECULARES DA CELULOSE	32
2.4.2	A ESTRUTURA SUPRAMOLECULAR	35
2.4.3	A ESTRUTURA MORFOLÓGICA	40
2.5	HEMICELULOSE	44
2.6	LIGNINA	46
2.6.1	FORMAÇÃO DAS MOLÉCULAS DE LIGNINA	48
2.6.2	MODELOS ESTRUTURAIS DE LIGNINA	48
2.7	EXTRATIVOS	50
2.8	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	50
3	ESPECTROSCOPIA MOLECULAR	51
3.1	ASPECTOS HISTÓRICOS	51

3.2	ASPECTOS GERAIS	52
3.3	INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA	56
3.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	66
3.4.1	INTERFERÊNCIA	67
3.4.2	INTERFERÔMETRO DE MICHELSON E O INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	69
4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DA BIOMASSA LIG- NOCELULÓSICA	80
4.1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	80
4.2	MATERIAL E MÉTODOS	83
4.2.1	AS VARIEDADES DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR <i>in</i> <i>natura</i>	83
4.2.2	PRÉ-TRATAMENTOS DAS VARIEDADES DE BAGA- ÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	83
4.2.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BAGAÇO <i>in natura</i> E PRÉ- TRATADOS PARA A ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA NO IN- FRAVERMELHO MÉDIO (FTIR)	84
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
5	CONCLUSÃO	116
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	117
	Apêndice A – INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA EM UM CONTEXTO CLÁSSICO	118
	Apêndice B – RELAÇÃO DA INTENSIDADE DA LUZ COM O CAMPO ELÉTRICO	122
	Apêndice C – INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA EM UM CONTEXTO QUÂNTICO	124

1 *INTRODUÇÃO*

A energia é um elemento imprescindível para a economia e para o desenvolvimento do País. As atuais discussões sobre as mudanças climáticas e sobre elevação nos custos do petróleo (principal fonte energética mundial), juntamente com a iminente escassez de combustíveis fósseis, originam e intensificam estratégias de produção de energia, concebendo uma corrida à produção de energia e ao desenvolvimento de novas tecnologias que permitam tal produção a partir, principalmente, de fontes renováveis. Nesse sentido, o uso de biocombustíveis tem, essencialmente, como principal objetivo, substituir o uso de combustíveis fósseis e diminuir a dependência de recursos não renováveis.

A configuração final de formas bioenergéticas, por meio do processamento de recursos naturais que dispõem de bioenergia, apresenta valiosas vantagens em relação a sua aquisição. Para se produzir uma biomassa que fornece formas bioenergéticas, são exigidos fatores básicos como luz solar, água, dióxido de carbono, fertilidade do solo e topografia. A produção de biomassa é entendida como fruto da reação de fotossíntese e que depende diretamente da energia solar, da água e do dióxido de carbono. De maneira simples, o ciclo consiste na combinação de água e gás carbônico para a formação de uma molécula de glicose e oxigênio. Portanto, a produção de biomassa é potencialmente favorecida pela disponibilidade de dióxido de carbono na atmosfera, ocasionando, a diminuição da emissão de CO₂ na atmosfera. A disposição de radiação solar sofre grande influência da latitude; como consequência, regiões tropicais recebem mais energia solar em comparação a regiões de latitudes mais altas. Maiores temperaturas, dentro de limites, favorecem a produção bioenergética, pois influem na reação de fotossíntese. A água se apresenta como fator limitante e, além disso, a reduzida disponibilidade de recursos híbridos é um desafio a superar. Áreas com grande incidência solar nas regiões semiáridas contribuem pouco devido ao baixo volume de água para irrigação, acarretando custos altos e, naturalmente, inviabilizando a produção bioenergética. No mundo, 70% dos recursos híbridos são destinados à irrigação e respondem por cerca de 40% da produção agrícola. Ademais, um solo fértil é essencial para a produção da biomassa, exigida adequada estrutura e porosidade. Por conseguinte, o uso de fertilizantes químicos para a produtividade, para o manejo correto do solo e para a mecanização agrícola proporciona um custo adicional. Não se pode

omitir fatores externos, como catástrofes climáticas, que podem afetar completamente a produção de recursos bioenergéticos [1].

Dado o exposto, é relevante compreender, de maneira sucinta, os processos de captação da energia solar, isto é, os ciclos fotossintéticos. Os ciclos de maior interesse são o ciclo de Calvin, ou ciclo C3, e o ciclo Hatch-Lack, ou ciclo C4, em que a molécula do primeiro produto estável produzido apresenta, respectivamente, três carbonos e quatro carbonos. Como a maioria das plantas conhecidas utiliza o ciclo C3, em algumas gramíneas tropicais, como a cana-de-açúcar, foi identificado o ciclo C4. Essa divergência é pertinente para o desenvolvimento de sistemas bioenergéticos, pois o ciclo C4 apresenta alta taxa fotossintética, ou seja, possui elevada absorção da energia solar, ausência de perdas por fotorrespiração, alta eficiência na utilização da água, maior tolerância salina e baixo ponto de compensação para o CO₂ (responde melhor sob menores concentrações desse gás). Portanto, os vegetais com ciclo C4 são os mais aptos à produção bioenergética. Da radiação solar incidente sobre a Terra, de 178 mil TW (terawatt ou bilhão de quilowatts), estima-se que cerca de 180 TW, ou 0,1%, são utilizados nos processos fotossintéticos, nos naturais ou nos promovidos pelo homem. Desse modo, em todo o planeta, são produzidos, a cada ano, cerca de 114 bilhões de toneladas de biomassa, em base seca, correspondendo a, aproximadamente, 1,97 bilhão de TJ (terajoule ou bilhão de quilojoules), equivalentes a 314 trilhões de barris de petróleo, cerca de dez mil vezes o atual consumo mundial desse combustível fóssil. Nessas circunstâncias, a eficiência média de assimilação da energia solar é inferior a 1%, embora vegetais de maior desempenho, como a cana-de-açúcar, possam atingir 2,5% [1].

Em vista dos fatos mencionados, em relação a seu cultivo, o bagaço de cana-de-açúcar (resíduo sólido remanescente da moagem da cana-de-açúcar) manifesta-se como promissora fonte de recurso renovável para a produção bioenergética, necessitando de uma rota tecnológica viável para a produção de bioenergia.

1.1 PROGRAMA NACIONAL DO ÁLCOOL

Em 14 de novembro de 1975, pelo Decreto n° 76.593, o governo brasileiro iniciava um programa de desenvolvimento de energia alternativa, visando atender as necessidades do mercado interno e externo, e também a política de combustíveis automotivos. Na primeira grande crise mundial do petróleo, ocorrida em 1973, o país importava cerca de 80% de sua necessidade de consumo. O mundo passou a se dedicar também em encontrar uma solução duradoura para seu problema energético. A preocupação ambiental se somou à redução dos estoques e à alta dos preços dos combustíveis fósseis para valorizar as fontes renováveis e menos poluentes de energia. O programa Proálcool havia atingido, nesse momento, seu

objetivo e conseguiu desenvolver uma tecnologia de bioenergia completamente nacional. Em 1987, a produção de álcool atingiu 12 bilhões de litros. Em 1989, 4,5 milhões de carros eram movidos a álcool no Brasil e 60% da gasolina havia sido substituída. Contudo, a elevação dos preços internacionais do açúcar, juntamente com a queda do preço do barril de petróleo no mercado internacional, fez os produtores se voltarem para aquele produto, o que reduziu a oferta de álcool e provocou uma grave crise de desabastecimento, com consequente perda de credibilidade por parte do consumidor em relação ao programa. Atualmente, o Proálcool já não existe. Em seu lugar, ficou um Brasil pioneiro no uso do etanol em larga escala, servindo até de referência para muitos outros países [2, 3].

Os baixos custos de produção e de recursos naturais abundantes colocam o Brasil em uma posição de destaque no cenário mundial no papel de supridor de etanol. Não obstante, a entrada em vigor do Protocolo de Kyoto¹ obriga os países a começarem a colocar em prática medidas concretas para reduzir o consumo dos combustíveis fósseis e, assim, cumprir as metas de redução de emissão de dióxido de carbono previstas no acordo mundial [3].

Passados mais de 30 anos do Proálcool, o Brasil vive agora uma nova expansão dos canaviais com o objetivo de oferecer, em grande escala, esse combustível alternativo e, ao mesmo tempo, gerar novos empregos diretos e indiretos. De acordo com o levantamento da CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento), em abril de 2012 [4], serão processadas 302,2 milhões de toneladas de cana-de-açúcar para a produção de 23,96 bilhões de litros de etanol, 4,81% maior que a produção da safra 2011/12. A previsão de cana-de-açúcar processada para a produção de açúcar é de 299,9 milhões de toneladas, correspondendo a 49,83% da previsão de moagem de 602,2 milhões de toneladas. A produção total de açúcar está estimada em 38,85 milhões de toneladas, que equivalem a 777,0 milhões de sacas de 50 kg. O total da área de expansão da área plantada com cana-de-açúcar em relação à safra 2012/2013, em todo o País, deve ficar em 618.056 hectares.

A mistura do etanol à gasolina, medida colocada em prática desde 1975 no Brasil, é uma das soluções mais estudadas para reduzir as emissões de CO₂. De acordo com a Lei nº 10.203/01, a gasolina aditivada, assim como a comum, deve receber entre 20% e 24% de álcool etílico combustível. Muitos outros países já têm projetos aprovados de mistura de etanol à gasolina, como o Japão, alguns países da União Europeia com produção local a partir da beterraba e de cereais, e os Estados Unidos, que aumentou rapidamente sua produção de etanol a partir do milho. A China, com produção crescente e baseada na produção de cereais, porém, estuda a possibilidade de mudanças para a cana-de-açúcar, ou para outros insumos mais baratos do que o milho e poderá ter que recorrer a importações para atender seu enorme mercado. Na Índia, a mistura de etanol começou

¹ O ano que marcou o início efetivo do Protocolo de Kyoto foi 2005, vigorando a partir do mês de fevereiro.

em algumas províncias. Desde 2002, esse país estabeleceu um programa, com prazos ainda não definidos, de mistura de bioetanol à gasolina na proporção de 5%, inicialmente, até atingir 10% em todo o país e, na última fase, 15% no diesel. A princípio, a Índia poderia contar com importações de bioetanol do Brasil, mas, a longo prazo, estas seriam substituídas pela produção interna [2, 3].

Levando-se em consideração todos os aspectos mencionados, espera-se que todos os investimentos e o desenvolvimento relacionados à produção de etanol, até agora, sejam apenas o começo.

1.2 PERSPECTIVAS NA PRODUÇÃO DE ETANOL CELULÓSICO

O etanol obtido a partir do caldo da cana-de-açúcar, pela fermentação alcoólica da sacarose, assim como o obtido do amido do milho, nos EUA, tem sido denominado etanol de primeira geração. Dessa forma, o aproveitamento da componente lignocelulósica da biomassa, como os resíduos agrícolas da palha e o bagaço de cana-de-açúcar, a palha de trigo e os resíduos de milho, para a produção de etanol a partir dos polissacarídeos da parede celular vegetal, tem sido denominado etanol de segunda geração ou etanol celulósico [5].

A rota tecnológica para a conversão de biomassa lignocelulósica em açúcares fermentáveis para posterior produção de etanol é considerada como uma alternativa promissora para atender à demanda mundial por combustíveis. Já existem tecnologias disponíveis para o processamento dos açúcares na parede celular da biomassa lignocelulósica. No entanto, a maioria dessas rotas esbarra em problemas técnicos e econômicos e limita o aproveitamento desses açúcares. Nesse contexto, uma estratégia que envolve a produção de etanol é romper a parede celular para liberar os polissacarídeos como fonte de açúcares e torná-los vulneráveis à fermentação. Portanto, a dificuldade de converter a biomassa lignocelulósica em açúcares é atribuída às características químicas e morfológicas na maneira em que se encontram na parede celular [5, 6].

Toda célula vegetal possui uma parede celular (figura 1). A parede celular é composta por uma mistura de polissacarídeos, proteínas, compostos fenólicos e sais minerais. As três frações principais que constituem a parede celular consistem em celulose, hemicelulose e lignina, que, juntas, perfazem 90% da massa seca total da biomassa [6].

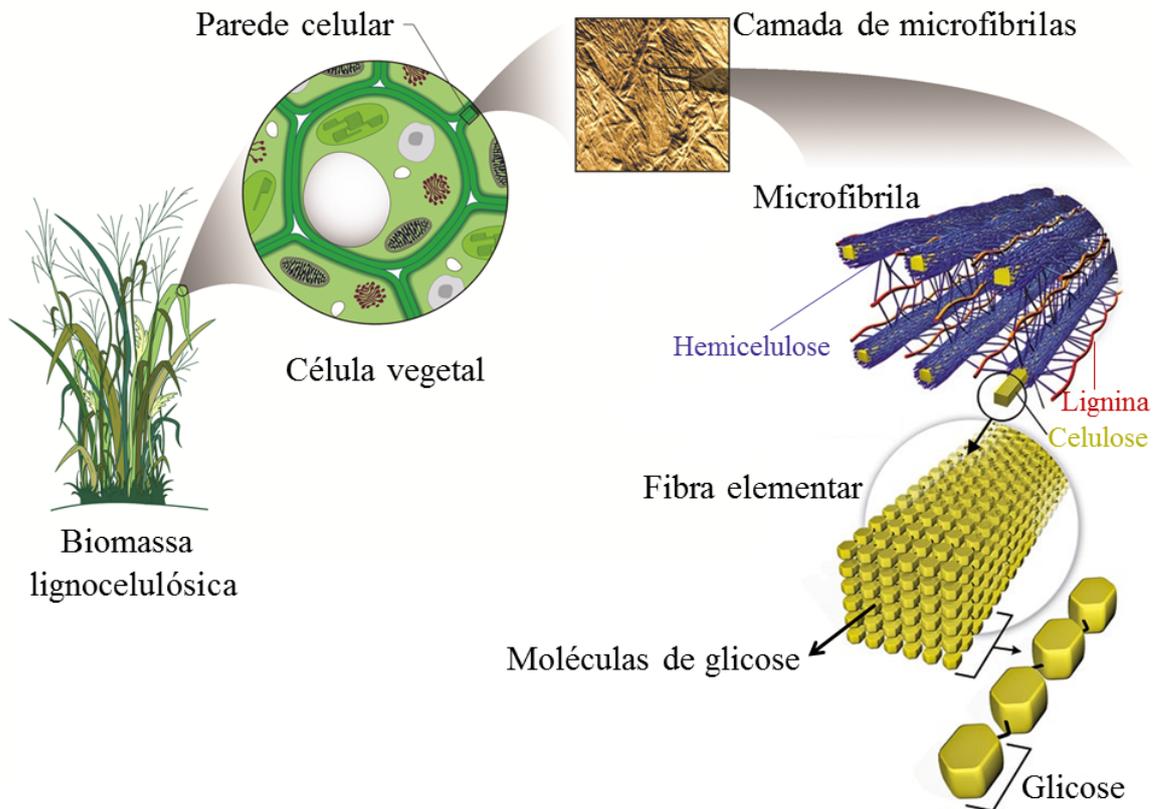


Figura 1 – Arquitetura da parede celular. Principais componentes da parede celular presentes na biomassa lignocelulósica. Camada sobre camada de microfibrilas de celulose forma a parede celular do vegetal. Cada microfibrila é composta por um conteúdo interno de celulose cristalina protegida por uma camada exterior de polissacarídeos complexos e amorfos, conhecidos como hemiceluloses. A celulose e a hemicelulose estão associadas a outro polímero complexo denominado lignina (adaptado da referência [7]).

A celulose (várias unidades de glicose) e a hemicelulose são encontradas na forma de polímero. As moléculas de celulose exibem uma estrutura cristalina e amorfa e se alinham dando origem a uma microfibrila extremamente longa e resistente (figura 1). Sobre a superfície das microfibrilas, aderem-se as hemiceluloses, que cobrem a celulose e impedem o contato das moléculas de celulose de fibras paralelas, embora também permitam a interação fraca entre uma fibra e outra (figura 1). As microfibrilas de celulose são recobertas por uma matriz amorfa constituída pelas hemiceluloses e pela macromolécula complexa lignina (figura 1). Essa matriz, altamente ordenada e dinâmica, provoca uma íntima associação entre os três principais componentes poliméricos da biomassa. Como resultado, a matriz polimérica age como uma barreira natural ao ataque de micro-organismos e/ou enzimas e torna esses materiais estruturalmente rígidos e pouco reativos, constituindo uma conformação difícil de ser desestruturada e convertida em monossacarídeos fermentescíveis [5, 6].

A utilização de monossacarídeos fermentescíveis envolve um pré-tratamento da matéria bruta. Esse pré-tratamento implica a ruptura do polímero para que haja a remoção da hemicelulose e da lignina, juntamente com o aumento da área superficial, com a diminuição do grau de polimerização e com a cristalinidade da celulose, o que permite aumentar o rendimento da fermentação nos açúcares fermentescíveis [6].

Um pré-tratamento deve seguir alguns pré-requisitos para que seja efetivo, como maximizar a hidrólise enzimática, minimizar a perda de açúcares, não requerer a adição de reagentes que venham a inibir as enzimas hidrolíticas e os microrganismos fermentativos, minimizar o uso de energia, reagentes e equipamentos, e permitir a transposição para a escala industrial [6].

Vários métodos de pré-tratamentos têm sido propostos e desenvolvidos [5]. Esses métodos podem ser classificados de diferentes formas: pré-tratamentos físicos, que aumentam a reatividade do material e diminuem sua granulometria; pré-tratamentos biológicos, em que a degradação da lignina e/ou hemicelulose ocorre por intermédio de fungos e bactérias; pré-tratamentos químicos, que utilizam, principalmente, ácidos para solubilizar a hemicelulose e/ou a lignina; ou uma combinação destes. Em geral, os métodos mencionados buscam a remoção da lignina, degradação parcial de hemiceluloses, pois buscam a “desconstrução” da fibra vegetal, ou seja, o rompimento da estrutura da parede celular (figura 2), permitindo que a celulose, fonte de açúcares fermentescíveis, fique vulnerável e acessível.

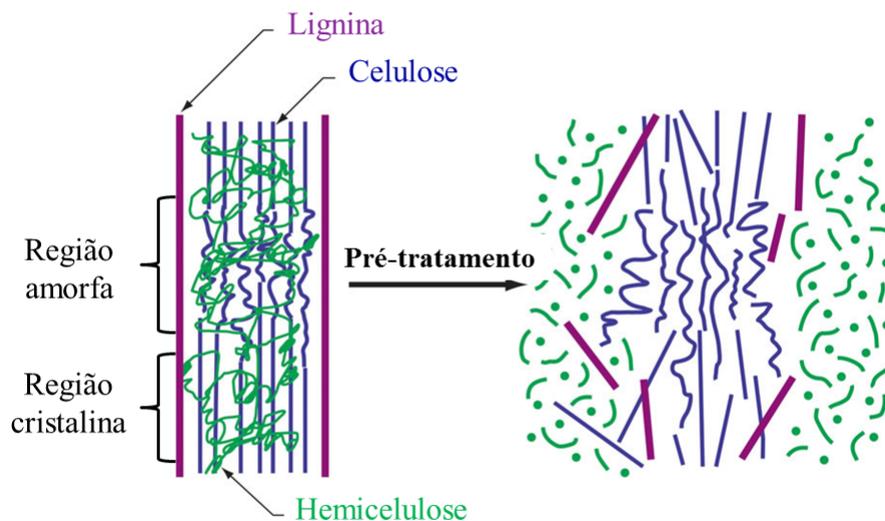


Figura 2 – Rompimento da estrutura da biomassa lignocelulósica pelo pré-tratamento com ácido diluído (Adaptado da referência [7]).

Dentre esses métodos, os pré-tratamentos químicos e combinados têm recebido uma maior atenção, em especial, o uso de ácidos diluídos para a hidrólise dos açúcares presentes na porção hemicelulósica que constituem a biomassa lignocelulósica. Durante a hidrólise com ácidos diluídos (por exemplo, ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluído em água) grupos acetil ligados à celulose são clivados e também agem na hidrólise. Uma grande parcela da hemicelulose é solubilizada e, portanto, removida. A lignina é pouco afetada, todavia, ocorrem mudanças significativas em sua estrutura. O ácido penetra no polímero, perpetua-se, desarranja toda a estrutura (figura 2) e, com isso, beneficia a acessibilidade de enzimas, as quais, assim, promovem a hidrólise da celulose (figura 3). No processo enzimático, a hidrólise é catalisada por um complexo de enzimas denominadas celulases (figura 3). Esse conjunto é composto por endoglucanases, que atacam as cadeias de celulose e reduzem seu comprimento, ou seja, hidrolisam a cadeia de celulose em menores açúcares; Exoglucanases, que atacam os terminais não redutores dessas cadeias mais curtas e liberam celobioses; e β -glucosidases, que hidrolisam a celobiose em glicose e podem também clivar unidades glucosídicas a partir de celuoligossacarídeos. Contudo, hemiceluloses podem permanecer no produto hidrolisado, necessitando da aplicação de hemicelulases [6].

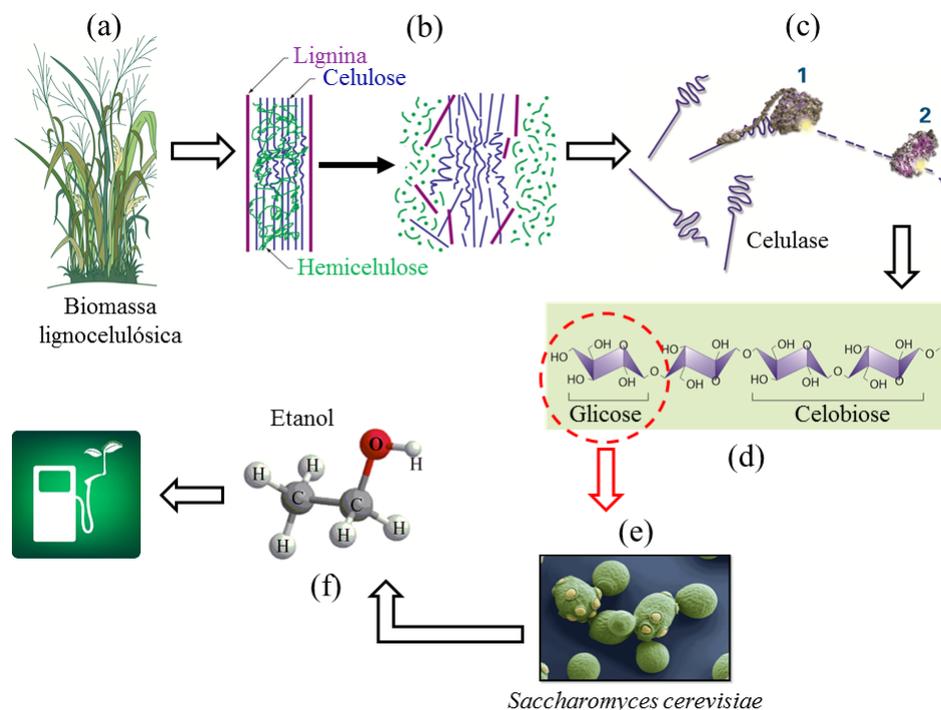


Figura 3 – (a-b) A biomassa lignocelulósica sofre um fracionamento determinado pelo pré-tratamento escolhido. (c) Posteriormente, é realizada a hidrólise enzimática da celulose. (1c-d) As enzimas celulases são responsáveis pela hidrólise da celulose em fragmentos de duas moléculas de glicose (celobiose). (2c-d) Outras enzimas são responsáveis por clivar a celulose em unidades de glicose. (e) A fermentação é produzida pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*. (f) O produto final, proveniente da fermentação, é o etanol (adaptado da referência [7]).

Durante a hidrólise enzimática, a baixa concentração de glicose leva à inibição das β -glucosidase, acarretando um aglomerado de celobiose. Por Consequência, a atividade da endoglucanase é impedida, pois a celobiose prejudica sua função. Essas reações restringem as etapas da hidrólise enzimática. Com o intuito de evitar essa inibição, a sacarificação enzimática (da celulose em glicose) e a fermentação (da glicose em etanol) são realizadas simultaneamente para evitar o acúmulo de celulose, pois, conforme é formada a glicose, também é consumida na etapa para a produção de etanol [6]. No Brasil, a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, pertencente ao Reino dos fungos, é utilizada na etapa de fermentação para a produção etanol (figura 3). Em anaerobiose (ausência de oxigênio), a glicose é convertida principalmente em etanol e em dióxido de Carbono (CO₂).

Em virtude dos fatos mencionados, o entendimento e o contínuo estudo de rotas tecnológicas para a obtenção do etanol celulósico levam ao avanço e ao incremento das pesquisas nessa direção. Apesar de ainda não estar otimizada e ser economicamente inviável em escala industrial [6], tendo em vista todas essas possibilidades, esperam-se, ao longo do tempo, avanços tanto na ciência dessa geração promissora de biocombustível como na redução dos custos de sua produção.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 GERAL

Entender a técnica de caracterização de materiais no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR - *Fourier Transform Infrared*) frequentemente utilizada nos laboratórios de espectroscopia molecular; e compreender o processo de hidrólise da biomassa lignocelulósica para sua conversão a bioetanol e avaliar cinco variedades distintas de bagaço de cana-de-açúcar por meio da utilização do espectrofotômetro FTIR.

1.3.2 ESPECÍFICOS

- Caracterizar, por meio da espectroscopia molecular no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), cinco variedades híbridas de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* denominadas CTC-9, CT99-1906, SP81-3250, RB86-7515 e CT99-1902;
- Determinar, qualitativamente, por meio do uso do espectrofotômetro FTIR, mudanças encontradas nas variedades de bagaço de cana-de-açúcar após sofrerem extração com água seguida de etanol, a fim de remover compostos cerosos e extrativos presentes no material;

- Determinar, qualitativamente, por meio do uso do espectrofotômetro FTIR, mudanças encontradas nas variedades de bagaço de cana-de-açúcar após ser realizada a hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico diluído (H_2SO_4), a fim de fracionar os constituintes do bagaço (celulose, hemicelulose e lignina) e solubilizar as hemiceluloses presentes no material;
- Determinar, qualitativamente, por meio do uso do espectrofotômetro FTIR, mudanças encontradas nas variedades de bagaço de cana-de-açúcar após ser realizada a hidrólise alcalina utilizando hidróxido de sódio (NaOH), a fim de remover a lignina presente no material;
- Avaliar, qualitativamente, o potencial do pré-tratamento empregado via FTIR às cinco variedades híbridas de bagaço de cana-de-açúcar.

2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

2.1 RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

A utilização de resíduos agroindustriais como matéria-prima nos processos de produção de novos combustíveis tem ganhado grande destaque no cenário mundial. É de grande interesse que a sociedade minimize problemas ambientais e que substitua combustíveis fósseis diante de sua iminente escassez. Nesse sentido, os resíduos lignocelulósicos, denominados biomassa lignocelulósica, ganham destaque na busca por biocombustíveis.

O termo biomassa se refere, em sua definição mais ampla, a qualquer tipo de matéria orgânica oriunda de fontes vegetais ou animais, ou de seus processos de transformação naturais ou artificiais. Como têm em comum a origem direta ou indireta do processo de fotossíntese, esses materiais – são formados periodicamente, ou seja, – sua produção não está limitada ao tempo, já que se trata de materiais renováveis [8].

Os materiais lignocelulósicos, cujas composições são bastante variáveis, incluem diversos resíduos agrícolas. Entretanto, seus constituintes químicos são muito semelhantes, sendo diferenciados pelas quantidades percentuais dependendo da espécie. A biomassa lignocelulósica é composta basicamente por frações de celulose, hemicelulose e lignina. A tabela 1 apresenta a composição parcial dos principais constituintes de alguns materiais lignocelulósicos.

Dessa maneira, faz-se necessário conhecer a estrutura, as principais características, as propriedades e a relevância da biomassa lignocelulósica utilizada no presente trabalho: a cana-de-açúcar.

Tabela 1 – Composição química parcial dos principais resíduos lignocelulósicos (%) [8].

Resíduos lignocelulósicos	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Farelo de cevada	23	32,7	24,4
Sabugo de milho	31,7	34,7	20,3
Bagaço de cana	47	27,5	20,3 - 26,3
Palha de arroz	43,5	22	17,2
Palha de trigo	33 - 42	25 - 32	16 - 23
Casca de aveia	30,5	28,6	23,1
Palha de sorgo	34	44	20
Palha de milho	25 - 41,2	34,5	14,1
Semente de algodão	20	13,1	17,6
Casca de soja	40 - 53	14 - 33	1 - 3

2.2 A CANA-DE-AÇÚCAR

A cana-de-açúcar é uma planta semiperene com ciclo fotossintético do tipo C4. Pertence, ao gênero *Saccharum*, da família das gramíneas, composta de espécies de gramas altas perenes, oriundas de regiões temperadas quentes a tropicais da Ásia, especialmente da Índia. A parte aérea da planta é composta pelos colmos (com nós e entrenós), nos quais se concentra a sacarose, pelas pontas e folhas, que constituem a palha da cana e rizomas. Todos esses componentes somados totalizam cerca de 35 toneladas de matéria seca por hectare[1]. Sua reprodução é feita por meio de uma estrutura básica denominada espiguiha, um tipo de inflorescência, como mostrado na figura 4.

Atualmente, cerca de 140 variedades de cana-de-açúcar, desenvolvidas por técnicas de hibridação, seleção e de engenharia genética, são utilizadas para plantio comercial no Brasil. As modificações genéticas visam diminuir a susceptibilidade dessas linhagens a determinadas doenças, possibilitar o manejo da cana sem a queima prévia, adaptá-la às condições edafoclimáticas, entre outras. Com essa abordagem, tem sido possível aumentar o rendimento e a capacidade de produção por área plantada de cana-de-açúcar, o que diminui o custo final da produção de etanol e açúcar no Brasil [9].

Além de ser o maior produtor de cana, o Brasil também é o primeiro do mundo na produção de açúcar e etanol do suco da cana e conquista, com isso, cada vez mais, o mercado externo com o uso do biocombustível como alternativa energética. O País, em

suma, é responsável por mais da metade do açúcar comercializado no mundo [10], cuja produção se concentra nas regiões Centro-Sul e Nordeste do Brasil.

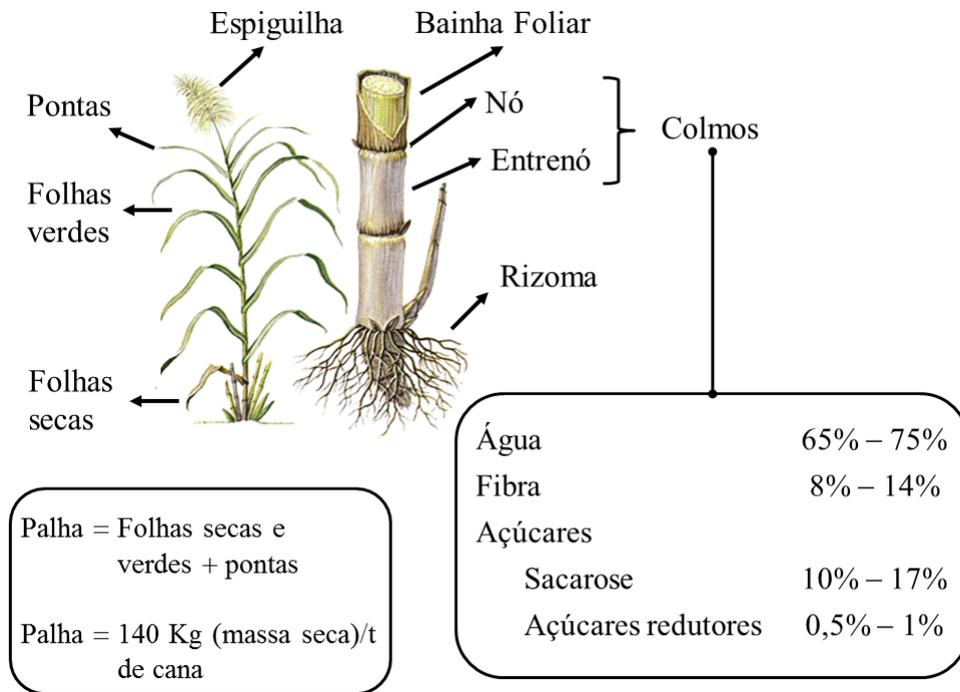


Figura 4 – Estrutura típica da biomassa da cana-de-açúcar (adaptado da referência [1], [11]).

A figura 5 mostra em vermelho as áreas onde se concentram as plantações e as usinas produtoras de açúcar, etanol e bioeletricidade [12]. A produção por região é apresentada na tabela 2. A previsão do total de cana moída na safra 2012/13 é de 602,2 milhões de toneladas, com aumento de 5,4% em relação à safra 2011/12, que foi de 571,4 milhões de toneladas, significando que a quantidade que será moída deve ser 30,7 milhões de toneladas a mais que a moagem da safra anterior. A produção de cana da região Centro-Sul deve ser de 532,0 milhões de toneladas, 6,1% maior que a produção da safra anterior [4].

A produção brasileira de açúcar pode ter uma taxa média anual de crescimento de 2,4% no período 2011/2012 a 2021/2022. Essa taxa deve conduzir a uma produção de 48,6 milhões de toneladas, produção correspondente a um acréscimo de 9,9 milhões de toneladas em relação ao observado em 2011/2012, o que confere ao Brasil a liderança em produtividade e em exportação [13].

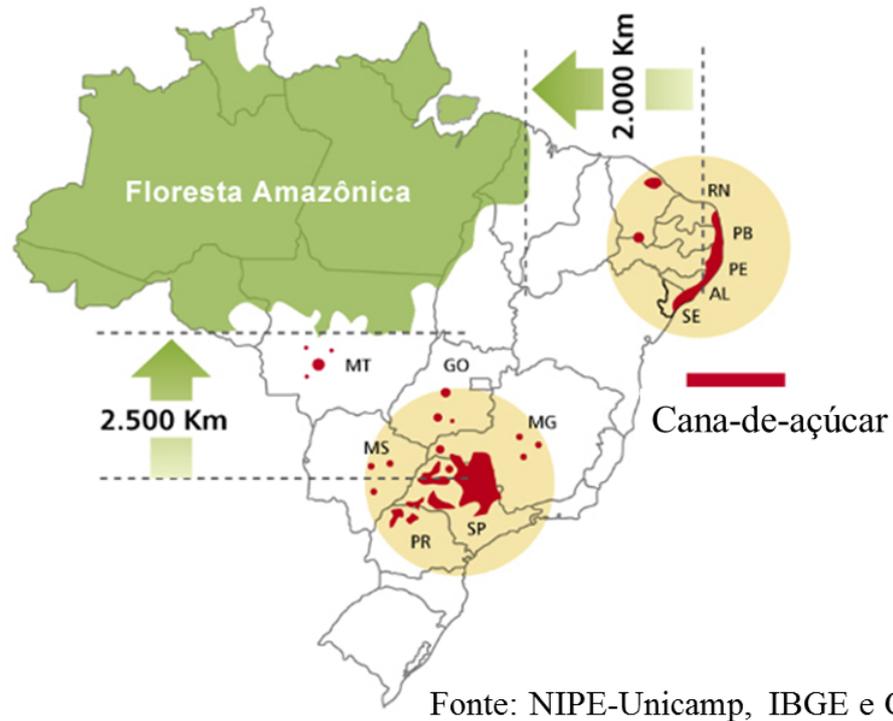


Figura 5 – Mapa da produção de cana-de-açúcar no Brasil [13].

Tabela 2 – Produção de cana-de-açúcar em milhões de toneladas [4].

REGIÃO/UF	Safra 2011/12(milhões t)	Safra 2012/13(milhões t)
NORTE/NORDESTE	70.059,0	70.167,4
CENTRO-SUL	501.380,3	532.011,4
BRASIL	571.439,3	602.178,8

2.3 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O bagaço da cana é o resíduo sólido que remanesce da moagem da cana-de-açúcar nas usinas de açúcar e destilarias de álcool etílico no País. A proporção desse resíduo depende da quantidade de fibras que as particulares cultivares de cana apresentam. De um modo geral, o material genético em uso no país apresenta um teor aproximado de 270 a 290 kg de bagaço em cada tonelada de cana processada [14].

No entanto, do total produzido nas unidades de produção, uma parcela diminuta (próxima a 10%) é destinada a usos diversos, como à alimentação animal, em especial

por meio de um processo de hidrólise. Para a geração de vapor, toda a parte restante (90%) é queimada em caldeiras no próprio ambiente onde é produzida. A geração elétrica com a queima do bagaço não é novidade no setor sucroalcooleiro, uma vez que, de fato, a cogeração de energia elétrica como uma prática rotineira nas unidades sucroalcooleiras já tem décadas de existência. Essa forma de usar o bagaço tem uma explicação simples: ele está disponível, em grandes volumes no mesmo local das fornalhas e grelhas queimadoras e, praticamente, não tem uso alternativo remunerador [14].

O total da energia gerada na safra 2009-2010, que se prolongou por 218 dias de colheita e 4.468 horas de funcionamento das indústrias, foi de 20.031.400 megawatts (20,0 milhões de megawatts, equivalentes a 20,03 terawatts) e a média da geração por hora de funcionamento foi de 4.299,1 megawatts (4,3 mil megawatts, equivalentes a 4,3 gigawatts). Para facilitar a compreensão da importância dessas grandezas, pode-se apresentar os valores equivalentes registrados na operação da Usina Hidrelétrica de Itaipu, incluindo a parte brasileira e a paraguaia: as informações constantes do relatório de atividade da usina indicam que a produção de energia de janeiro a dezembro de 2009 foi de 91.651.808 megawatts (91,65 milhões de megawatts, equivalentes a 91,65 terawatts). Como sua geração é contínua e permanente, conclui-se que, em média, essa unidade gerou 10.462,5 megawatts por hora (10,46 mil megawatts por hora, o mesmo que 10,46 gigawatts) [14].

A geração de etanol produzido a partir do material lignocelulósico presente em resíduos de origem vegetal representa uma alternativa para o uso energético da biomassa, além de apresentar vantagens ambientais e econômicas. A gradual implantação da colheita mecanizada, a proibição da queima da palha da cana deixada no campo após colheita e a tendência de utilização de caldeiras de alto desempenho resultarão em excedentes de bagaço e palha que poderão ser transformados em etanol de segunda geração. A estimativa é a de que o aproveitamento do bagaço e de parte das palhas e pontas da cana-de-açúcar eleve a produção de álcool em 30 a 40% para uma mesma área plantada [15], já que se estima que cerca de 40% do conteúdo energético da cana não têm adequado aproveitamento [8].

O etanol celulósico está em desenvolvimento em muitos países, especialmente em países ricos, e é uma importante promessa para o futuro dos combustíveis líquidos de fonte limpa e renovável. Quando a evolução das pesquisas tornar essa via de produção técnica e economicamente viável, fato aguardado para breve, o bagaço da cana-de-açúcar, em face de seu grande volume, da alta concentração espacial e do baixo custo de produção, certamente se tornará uma fonte preferencial para a produção do combustível [14].

De natureza lignocelulósica, o bagaço da cana-de-açúcar é constituído por três frações principais (celulose, hemicelulose e lignina). Em geral, a composição química da biomassa lignocelulósica contém 35-50% de celulose, seguido de 20-35% de hemicelulose,

10-25% de lignina e uma pequena quantidade de cinzas e extrativos. Essa composição química varia em função do tipo de biomassa [5]. Portanto, faz-se indispensável abordar a estrutura e as principais características dos componentes preponderantes da biomassa lignocelulósica – celulose, hemicelulose e lignina – e também os conteúdos não estruturais nela presentes.

2.4 CELULOSE

Em 1838, o químico francês Anselme Payen descreveu uma fibra sólida resistente que se perde após o tratamento em vários tecidos de plantas com ácidos e amônia e a subsequente extração com água, álcool e éter. Anselme Payen determinou a fórmula molecular $C_6H_{10}O_5$ por análise elementar e observou o isomerismo com o amido. O termo “*cellulose*” como constituinte da planta foi usado primeiramente em 1839 em um relatório para a Academia Francesa no trabalho de Payen [16]. Do Latim “*cellula*”, diminutivo de *cella*, significa compartimento, peça de uma casa, local fechado, relacionado com o verbo *celare*, esconder.

Milhares de anos anteriores à descoberta do “açúcar da parede celular da planta”, a celulose foi usada sob a forma de madeira, algodão e outras fibras vegetais como fonte de energia para a construção de materiais e vestimenta. Desde os Egípcios Papiro, uma parte considerável da cultura humana tem sido moldada por materiais celulósicos [16].

Do ponto de vista decorrente, a celulose é a base estrutural das células das plantas e o polímero orgânico mais comum e importante produzido por organismos vivos, representando $1,5 \times 10^{12}$ toneladas da produção da biomassa anual total. É considerada uma fonte quase inesgotável de matéria-prima frente à crescente demanda por produtos biocompatíveis e ambientalmente corretos [16, 17].

A explicação da estrutura polimérica da celulose vem sendo investigada desde 1920 com o trabalho pioneiro de Hermann Staudingern. Por meio da acetilação e da desacetilação, esse pesquisador reconheceu que a estrutura da celulose não apenas consistia de uma agregação de unidades de D-glicose. De certa forma, as unidades de glicose são encontradas umas ligadas às outras covalentemente para formar longas cadeias moleculares. Isto, juntamente com a pesquisa de Staudingern sobre outras cadeias de moléculas, marcou a descoberta do estado polimérico das moléculas e das reações correspondentes que são únicas para polímeros e que representam a origem da ciência dos polímeros [16].

Embora a estrutura química da celulose seja compreendida em detalhes, seu estado supermolecular, incluindo sua estrutura cristalina e fibrilar, ainda é discutido [18]. Portanto, torna-se imprescindível relatar, de maneira sistemática, a estrutura complexa da

celulose, descrevendo-a a nível molecular, supramolecular e morfológico.

2.4.1 PROPRIEDADES MOLECULARES DA CELULOSE

A celulose é composta por unidades de anidroglicopirranose unidas para formar uma cadeia molecular e, portanto, pode ser descrita como um polímero linear com uma estrutura da cadeia uniforme. As unidades de β -D-glicopirranose (covalentemente ligadas) são unidas por ligações glicosídicas do tipo $\beta - (1 \rightarrow 4)$ [17]. A unidade de repetição da celulose é a celobiose, que contém dois açúcares, como é mostrado na figura 6.

Cada unidade de β -D-anidroglicopirranose possui grupos hidroxila nas posições C-2, C-3 e C-6, capazes de realizar reações típicas conhecidas para alcoóis primários e secundários. Embora existam grupos OH em ambas as extremidades da cadeia de celulose, esses grupos OH mostram diferentes comportamentos. O grupo OH na extremidade do carbono C-1 tem propriedades redutoras, enquanto o grupo OH na extremidade do C-4 é dito não redutor. A celulose é uma cadeia alongada, e as unidades de glicose são dispostas em um plano.

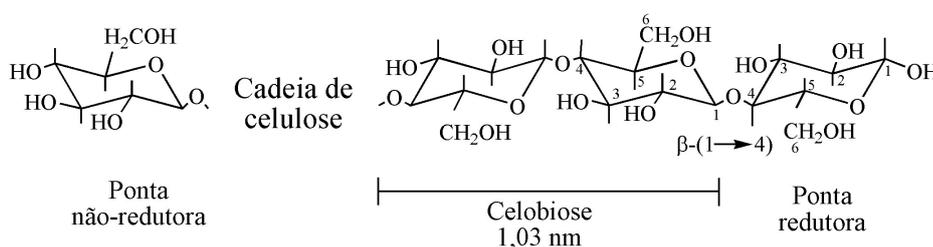


Figura 6 – Representação da estrutura da cadeia molecular da celulose (adaptado da referência [17])

Existem três razões para isso. A primeira se deve à ligação β -glicosídica, já que a posição do grupo hidroxílico no C-1 permite um alongamento na cadeia molecular. A segunda razão deriva da conformação do anel de piranose, que é a conformação de cadeira, a forma de menor energia e mais estável. A terceira razão são as posições dos grupos hidroxilas abaixo e acima do anel (conformação axial) e no plano do anel (conformação equatorial) [17]. Comumente, a cadeia de celulose é reconhecida como uma conformação em cadeira do tipo 4C_1 , termodinamicamente preferida [16]. Estudos por intermédio da espectroscopia ${}^{13}\text{C}$ -NMR identificaram essa conformação onde os átomos de hidrogênio estão em uma posição perpendicular (axial) e os grupos hidroxilas livres estão no plano do anel (equatorial) [19].

O peso molecular da celulose varia amplamente (entre 50.000-2.500.000) dependendo da origem da amostra. O número de unidades de glicose (tamanho molecular da

celulose) é usualmente definido pela média de seu grau de polimerização (GP):

$$GP = \frac{\text{peso molecular da celulose}}{\text{peso molecular de uma unidade de glicose}}$$

Um tratamento químico intenso pode influenciar fortemente no grau de polimerização. A redução do grau de polimerização não é uniforme, pois as cadeias moleculares resultantes podem variar em comprimento [17]. No caso de polpa de madeira, os valores são tipicamente de 300 a 1700. Algodão e outras fibras de plantas têm valores de GP na faixa de 800 a 10.000, dependendo do tratamento; valores de DP similares são observados em celulose bacteriana. Fibras regeneradas de celulose contêm 250 a 500 unidades repetitivas por cadeia. Por meio do tratamento ácido e da hidrólise catalisada por celulase, a celulose pode ser decomposta quantitativamente a D-glucose. A degradação parcial das cadeias produz substratos de celulose na forma de pó, do tipo celulose microcristalina (como avicel) com valores de GP entre 150 e 300. Além disso, um glucano ligado por $\beta - (1 \rightarrow 4)$ com 20-30 unidades repetidas oferece todas as propriedades de celulose [16].

A conformação do esqueleto da cadeia é determinada pelos ângulos e pelos comprimentos de ligação da ponte glicosídica de oxigênio e pelos ângulos de torção dessa ponte. Métodos para derivar campos de força para simulações moleculares têm sido desenvolvidos. Com a mecânica molecular e com cálculos de dinâmica, é possível calcular, com boa aproximação, dados estruturais de uma ampla gama de moléculas contendo grupos funcionais nesse moderno ambiente. Os dados estruturais calculados para a celulose são visualizados na figura 7 [18, 20].

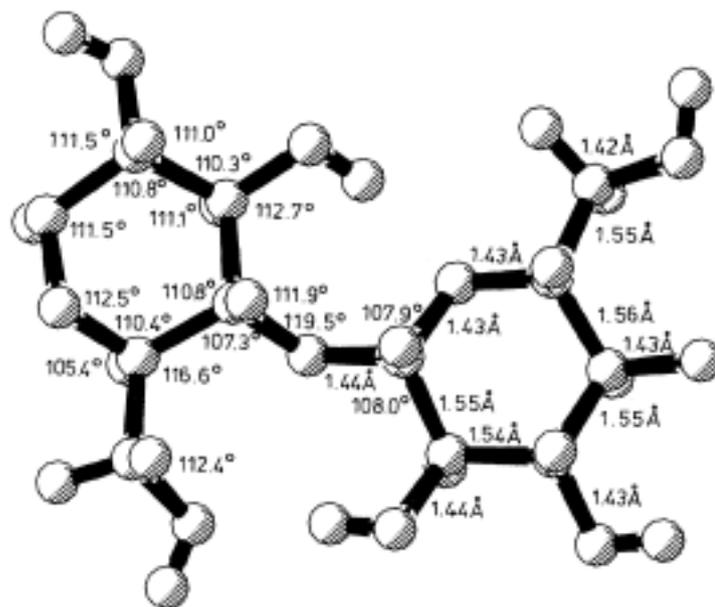


Figura 7 – Dados estruturais para a cadeia de celulose [20] Fonte: [18]

A conformação da celulose é baseada na posição dos grupos hidroxilas. É essencial observar a conformação do C-6 (grupo hidroximetileno $-CH_2OH$). Existem três orientações possíveis de energia mínima para esse substituinte do anel piranose – *trans-gauche* (tg), *gauche-trans* (gt) e *gauche-gauche* (gg) –, como ilustrado na figura 8. A razão para a diferença de estabilidade entre as três conformações é relativa à proximidade do oxigênio e aos substituintes de carbono. Ambas as celuloses, I e II (discutidas na próxima seção,) têm sido estudadas para decifrar qualquer padrão que possa existir em seus grupos hidroximetileno [21].

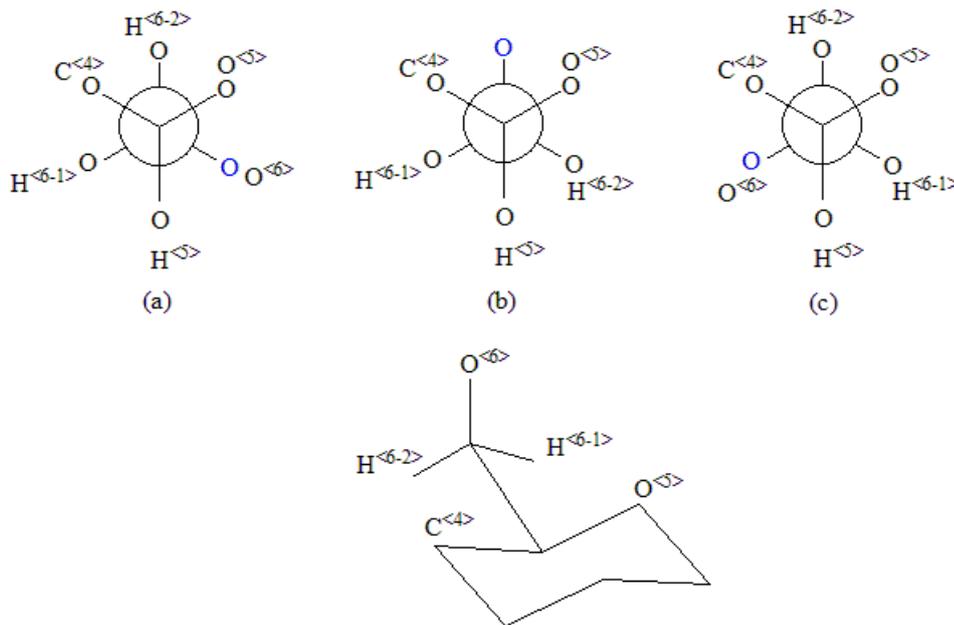


Figura 8 – As três posições rotacionais mais prováveis do grupo hidroximetileno: (a) gt, (b) gg, (c) tg (adaptado da referência [21])

Modelos para a celulose, com cada uma das três orientações ilustradas na figura 8, foram comparados com dados de Raios-X. Para a celulose I, uma orientação mais provável é descrita como sendo tg. Para a celulose II, a conformação reportada seria gt. Entretanto, algumas rotações em relação ao mínimo de energia sugerem orientações mistas (tg, gt e gg). No entanto, a visão expressa na maioria da literatura é que a celulose I tem uma conformação tg e a celulose II tem uma conformação gt ao longo das cadeias [21]. Essa conformação resulta para a celulose I uma ligação intramolecular suplementar $O(2)H\dots O(6)$ em sua cadeia, não existindo para a celulose II [22].

A figura 9 apresenta as ligações de hidrogênio presentes na celulose. A presença de ligações de hidrogênio intramoleculares é de alta relevância no que diz respeito à conformação da célula unitária. As ligações de hidrogênio são responsáveis pela rigidez considerável da cadeia da celulose e, de acordo com dados de difração de raios-X e cálculos de modelo, essas ligações estabilizam a conformação em dupla hélice da celulose cristalina

podendo ter algum desvio devido à formação de ligação de hidrogênio alternativo [18, 22].

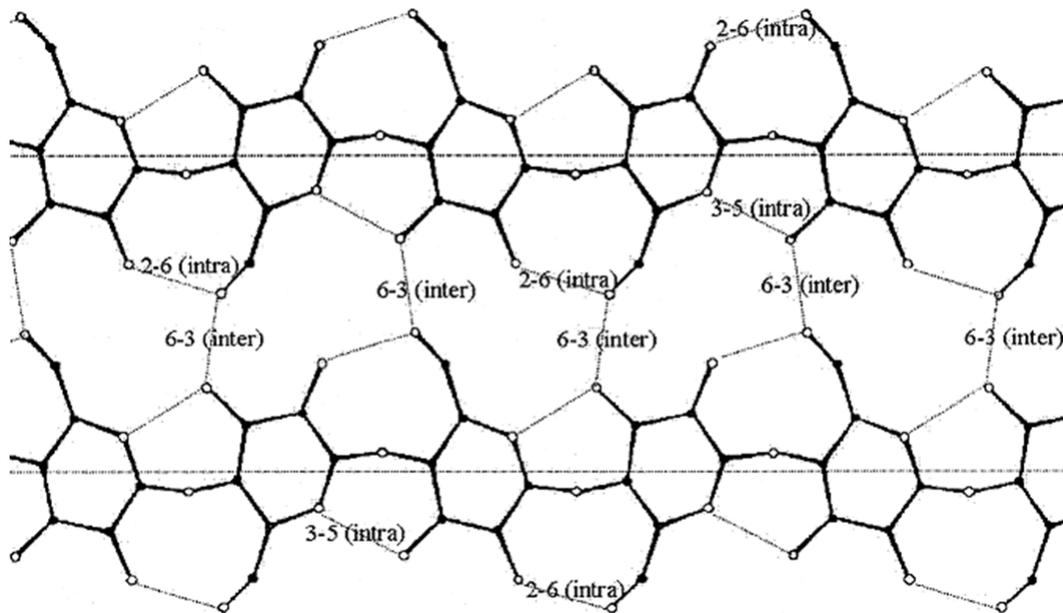


Figura 9 – Ligações de hidrogênio para a molécula de celulose baseadas na referência [22] Fonte: [23]

2.4.2 A ESTRUTURA SUPRAMOLECULAR

A molécula da celulose é linear e tem uma forte tendência para formar ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares.

Os grupos OH das moléculas de celulose são capazes de formar dois tipos de ligações de hidrogênio (figura 9). As ligações de hidrogênio entre os grupos OH das unidades de glicose adjacentes da mesma molécula de celulose são chamadas de ligações intramoleculares, responsáveis por certa rigidez da célula unitária e de toda a cadeia polimérica. E as ligações de hidrogênio entre os grupos OH e as moléculas de celulose adjacentes são chamadas ligações intermoleculares, responsáveis pela formação da estrutura supramolecular (formação da fibra vegetal) [17].

As moléculas de celulose se alinham e formam as microfibrilas, que possuem regiões ordenadas (cristalinas) alternadas com regiões menos ordenadas (amorfas), as quais formam as fibrilas, que, por sua vez, ordenam-se para formar as fibras de celulose. Como consequência dessa estrutura fibrosa e das fortes ligações de hidrogênio, a celulose tem alta resistência à tração e é insolúvel à maioria dos solventes [24].

Portanto, a base molecular dessa tendência para formar estruturas ordenadas é uma rede estendida de ligações de hidrogênio composta por ligações intramoleculares mencionadas, como também por ligações intermoleculares (figura 9). As ligações de hidrogênio

intermoleculares são o fator predominantemente responsável pela coesão intercadeias favorecida pela alta regularidade espacial dos sítios formadores da ligação de hidrogênio e pelo envolvimento dos três grupos hidroxila na rede de ligação de hidrogênio. Essa coesão intercadeias também é de extrema relevância em todas as reações heterogêneas de celulose [18].

Em virtude do que foi mencionado, a organização das macromoléculas em uma fibra de celulose não é uniforme ao longo de toda a estrutura, sendo assumidas regiões de baixa ordem e regiões altamente cristalinas (figura 10). Evidências experimentais hoje disponíveis permitem interpretar adequadamente a estrutura supramolecular da celulose como um modelo de duas fases, ou seja, assumem a existência de regiões de baixa ordem (amorfas) e regiões altamente ordenadas (cristalinas), negligenciando a pequena quantidade de matéria com um estado de ordem intermediário [18].

A quantidade relativa no interior de um polímero de regiões altamente ordenadas, avaliada a partir de dados de espalhamento de Raios-X (WAXS), é chamada de grau de cristalinidade. O grau de cristalinidade de diferentes amostras de celulose cobre uma ampla faixa e depende da origem e do pré-tratamento da amostra [18].

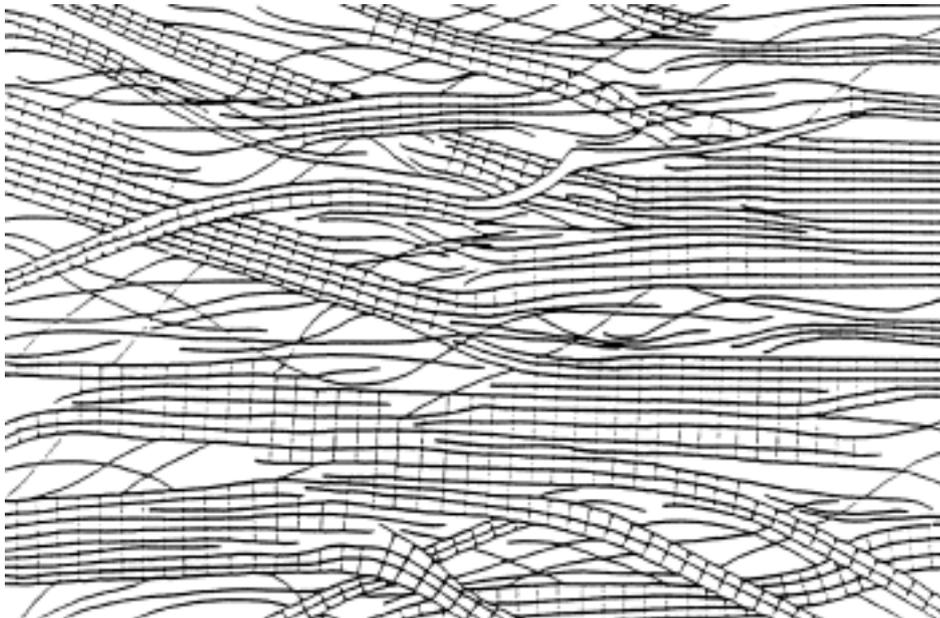


Figura 10 – Modelo fibrilar de franjas da estrutura supramolecular da celulose [18].

Em muitas situações, é importante quantificar a quantidade de celulose I em um material, separando analiticamente a celulose I de outras matérias, incluída a celulose amorfa. Apesar da grande importância da celulose I, a separação analítica é feita ainda qualitativamente por meio do índice de cristalinidade, CrI, em vez de quantitativamente por meio de cristalinidade baseada em massa. Consequentemente, as tecnologias chave, tais como a conversão enzimática de materiais lignocelulósicos e os fenômenos naturais

como, por exemplo, as interações entre água e celulose, estão ainda compreendidas dentro do paradigma CrI, de acordo com [25]. Nesse contexto, estudos vêm sendo feitos para determinar a cristalinidade da celulose. Utilizando o desenvolvimento teórico a partir de modelagem de Rietveld e o desenvolvimento experimental a partir de difração de Raios-X e de análise de dados baseada no modelo de Rietveld, que trata da orientação cristalina, os autores determinam precisamente a cristalinidade de materiais de celulose I. Com a utilização dos métodos aceitos para a determinação do índice de cristalinidade, esse estudo relatou um índice de cristalinidade entre 57% e 92% para a amostra comercial de celulose microcristalina Avicel PH-101, o que evidenciou a falta de acurácia nos métodos de determinação de cristalinidade para celulose I [25].

Pequenas variações na conformação das cadeias celulósicas dentro dos cristais levam a um bom número de polimorfos cristalinos, muitos dos quais podem ser interconvertidos por vários processos de tratamento [26].

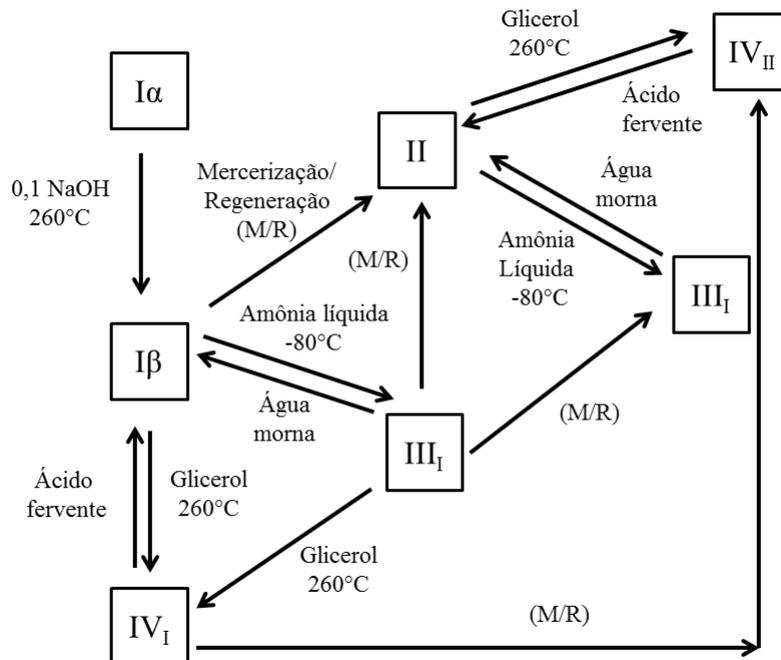


Figura 11 – Representação das condições que permitem a interconversão entre as diferentes formas cristalinas da celulose baseadas na referência [21] (adaptado da referência [26]).

O polimorfismo em celulose, estudado há décadas, tem como destaque, em 1984, o trabalho de Atalla e Van der Hart [27]. Os autores mostraram, por meio da espectroscopia NMR, que a celulose nativa I é composta por duas formas cristalinas distintas ($I\alpha$ e $I\beta$). A celulose $I\alpha$ prevalece na maior parte da celulose produzida por fontes de bactérias e fungos, enquanto a celulose $I\beta$ é a forma cristalina dominante em plantas. A razão entre

$\frac{I\alpha}{I\beta}$ depende da origem da celulose. Essas duas formas coexistem em várias proporções mas dependem da origem da celulose, e são denominadas conjuntamente de celulose I ou celulose nativa.

O polimorfismo apresentado pela celulose é considerável e, com isso, sete formas cristalinas foram identificadas. São comumente conhecidas como $I\alpha$, $I\beta$, II , III_I , III_{II} , IV_I , IV_{II} . Os tratamentos que geram a interconversão entre os polimorfos são esquematizados na figura 11.

Como mencionado, a celulose I apresenta dois tipos de polimorfos ($I\alpha$ e $I\beta$). De acordo com a literatura, $I\alpha$ e $I\beta$ exibem diferentes arranjos cristalográficos em sua matriz como pode ser visualizado na figura 12. $I\alpha$ é considerada como possuidora de uma estrutura triclínica, em que se tem $a \neq b \neq c$ com $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \frac{\pi}{2}$, e $I\beta$, uma estrutura monoclínica, em que $\alpha = \beta = \frac{\pi}{2} \neq \gamma$.

A caracterização da estrutura de rede para celulose $I\alpha$ e $I\beta$ vem sendo analisada com mais acurácia a partir da técnica de difração de Raios-X síncronon e de difração de nêutrons [29, 30].

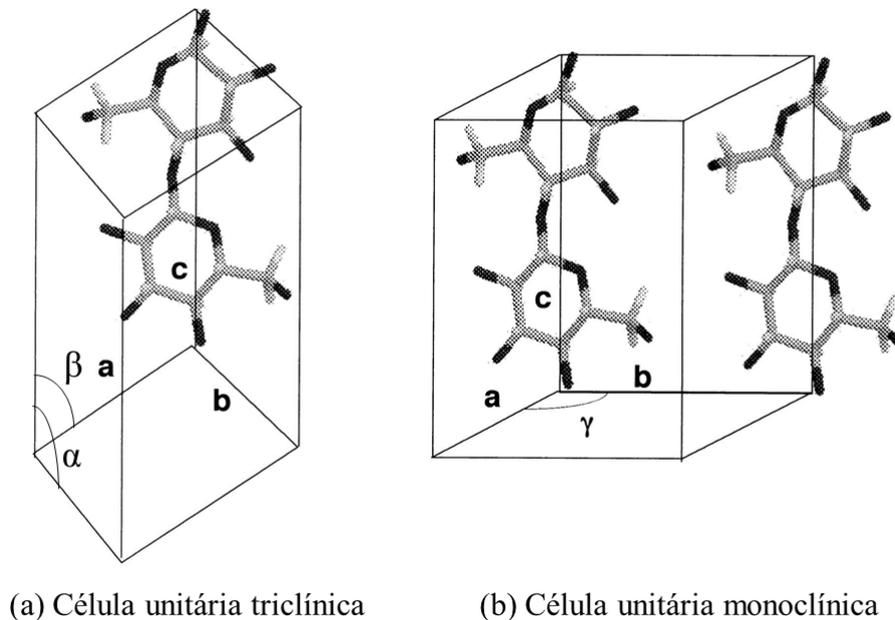


Figura 12 – Estruturas propostas para a celulose nativa: (a) Triclínica, $I\alpha$, e (b) Monoclínica, $I\beta$ (adaptado da referência [28]).

A célula unitária $I\alpha$ é descrita como pertencente ao grupo espacial P_1 e contém uma cadeia de celulose e os parâmetros de rede $a = 0,672$ nm, $b = 0,596$ nm, $c = 1,040$

nm, $\alpha = 118,08^\circ$, $\beta = 114,80^\circ$, $\gamma = 80,375^\circ$ [31]. A célula unitária $I\beta$ é descrita como pertencente ao grupo espacial $P2_1$ e contém duas cadeias de celulose e os parâmetros de rede $a = 0,778$ nm, $b = 0,820$ nm, $c = 1,038$ nm, $\gamma = 96,5^\circ$ [29]. Apesar das diferenças entre os parâmetros das células unitárias para $I\alpha$ e $I\beta$, os deslocamentos no arranjo da cadeia da celulose são pequenos quando visto ao longo do eixo da cadeia (figura 13a). Três planos de rede com espaçamentos d de 0,39 nm, 0,53 nm, e 0,61 nm são compartilhados e correspondem ao plano da rede $I\alpha$ como sendo $(110)_t$, $(010)_t$, e $(100)_t$, e para o plano da rede de $I\beta$, $(200)_m$, $(110)_m$, e $(1\bar{1}0)_m$, respectivamente. Os subscritos t e m representam triclinico e monoclinico, respectivamente.

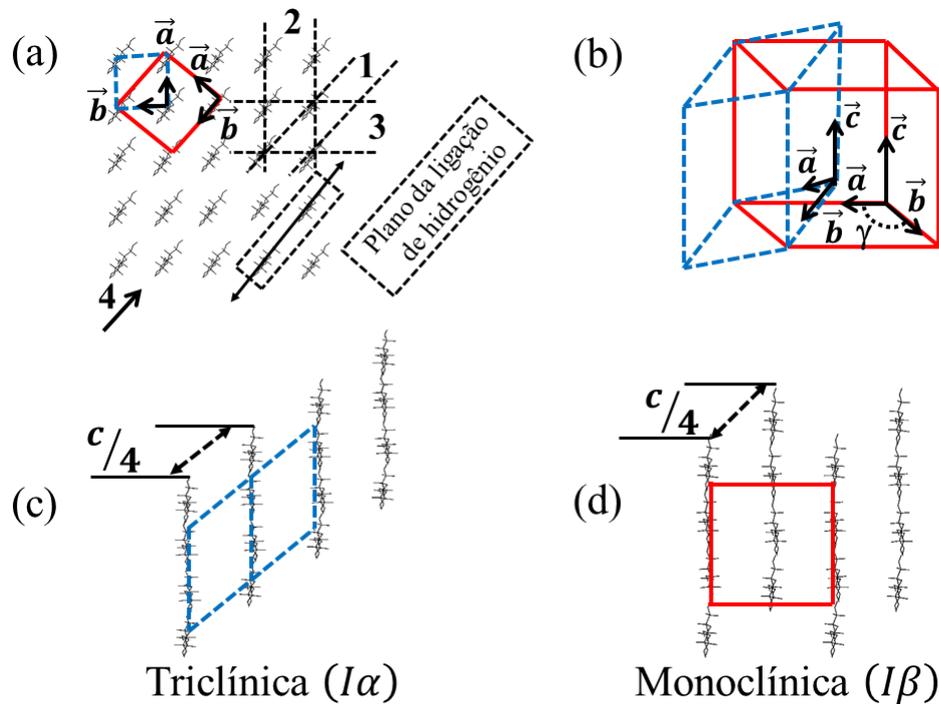


Figura 13 – Modelo estrutural atual da celulose nativa cristalina. (a) projeção ao longo da direção da cadeia com as células unitárias de $I\alpha$ e $I\beta$ sobrepostas sobre a rede cristalina da celulose nativa I, mostrando em corte transversal a forma do paralelogramo de ambas as células unitárias. Nessa orientação, ambas as células unitárias têm arranjos moleculares similares, compartilhando as três grandes famílias de planos de rede numerados de 1, 2 e 3, com seus correspondentes espaçamentos d 0,39 nm, 0,53 nm, e 0,61 nm. Os correspondentes planos de rede para 1, 2 e 3 são $(110)_t$, $(010)_t$, e $(100)_t$ para $I\alpha$ e $(200)_m$, $(110)_m$, e $(1\bar{1}0)_m$ para $I\beta$. (b-d) vista ao longo da direção $\rightarrow 4$. (b) configuração relativa da célula unitária de $I\alpha$ em relação a $I\beta$ e os deslocamentos do plano das ligações de hidrogênio para (c) $I\alpha$ de $\frac{\pm c}{4}$, e para (d) $I\beta$ alternando $\frac{\pm c}{4}$ e $\frac{\mp c}{4}$ (Adaptada das referências [31, 32]).

A principal diferença entre $I\alpha$ e $I\beta$ é o deslocamento relativo dos planos na direção da cadeia (empilhamento em paralelo das cadeias de celulose em um plano) ao longo dos planos $(110)_t$ e $(200)_m$ (planos da ligação de hidrogênio) na direção do eixo da cadeia.

Para $I\alpha$, existe um deslocamento relativo de $\frac{c}{4}$ entre cada subsequente plano da ligação de hidrogênio, enquanto para $I\beta$ existe um deslocamento alternado entre $\frac{c}{4}$ e $\frac{-c}{4}$ (13c e 13d) [29, 30].

Como consequência das diferentes conformações que o grupo hidroximetila pode assumir, surgem duas possíveis estruturas de empacotamento das cadeias de celulose em um microcristal, são elas: a estrutura de cadeia paralela e a antiparalela. Para ambas as células unitárias de $I\alpha$ e $I\beta$, as cadeias são organizadas numa orientação paralela, enquanto para a celulose II é uma orientação antiparalela. Uma vez que a unidade de repetição da celulose (figura 6) tem uma estrutura diferente em ambos os lados da ligação $\beta - (1 \rightarrow 4)$, a direcionalidade da ligação de 1 para 4 ao longo do comprimento da cadeia de celulose afeta o modo como as cadeias vizinhas interagem uma com as outras. O termo paralelo é usado quando todas as cadeias de celulose são arranjadas de tal forma que os pontos que ligam $(1 \rightarrow 4)$ tem a mesma direção (grupos $-CH_2OH$ das cadeias adjacentes se encontram no mesmo lado). E as cadeias antiparalelas descrevem um empacotamento alternando as cadeias de celulose em relação à direção de $(1 \rightarrow 4)$ entre diferentes planos da ligação de hidrogênio (figura 13a). A direção da cadeia de celulose $(1 \rightarrow 4)$ em relação ao eixo c da célula unitária é também definido porque isso altera a interação entre os planos vizinhos da ligação de hidrogênio (figura 13a). Isso acontece porque a diferença entre a configuração é resultado de uma estrutura de cristal anisotrópica (monoclínica e triclínica) [31].

Adicionalmente, a celulose II (formada a partir de regeneração ou de mercerização da celulose I) é uma estrutura monoclínica com duas cadeias com empacotamento antiparalelo. Esse empacotamento antiparalelo da celulose II possibilita ligações de hidrogênio em maior extensão ao longo das cadeias e cria, assim um arranjo tridimensional que resulta numa estrutura de menor energia e sendo termodicamente mais estável, o que é coerente com o fato de a celulose II não ser convertida para a celulose I (menos estável) [33].

2.4.3 A ESTRUTURA MORFOLÓGICA

A morfologia da celulose pode ser entendida como uma arquitetura bem organizada de elementos fibrilares. A hierarquia morfológica é definida por fibrilas elementares, microfibrilas e bandas microfibrilares. As dimensões laterais dessas unidades estruturais estão entre 1,5 e 3,5nm (fibrilas elementares), entre 10 e 30 nm (microfibrilas), e na ordem de 100 nm (bandas de microfibrilas). O comprimento das microfibrilas é da ordem de várias centenas de nm [16].

O modelo de fibrilar de franja com regiões cristalinas de dimensões variáveis (cris-

tais) e regiões não cristalinas tem sido bem sucedido para a descrição da estrutura de microfibrilas e da estrutura cristalina parcial da celulose em conexão com a reatividade desse polímero (figura 14). O grau da cristalinidade da celulose e as dimensões dos cristais têm sido objeto de extensas investigações. Alguns resultados obtidos a partir de difração de Raios-X de celulose nativa são apresentados na tabela 3.

A formação da fibra de celulose se inicia com a agregação das cadeias de celulose, originando as microfibrilas que, ao se agregarem, formam as microfibrilas. Juntas, estas representam as unidades de construção da parede celular das fibras. A parede celular dos vegetais representa a associação de regiões cristalinas, geralmente celulose e outros conteúdos menos ordenados, principalmente hemicelulose e lignina (figura 14). A distribuição de celulose, lignina e hemicelulose varia consideravelmente entre essas camadas [17]. Essa morfologia da parede da célula é caracterizada por diferentes camadas em textura fibrilar (figura 15) para uma fibra de algodão e para uma polpa de fibra de Abeto designificada.

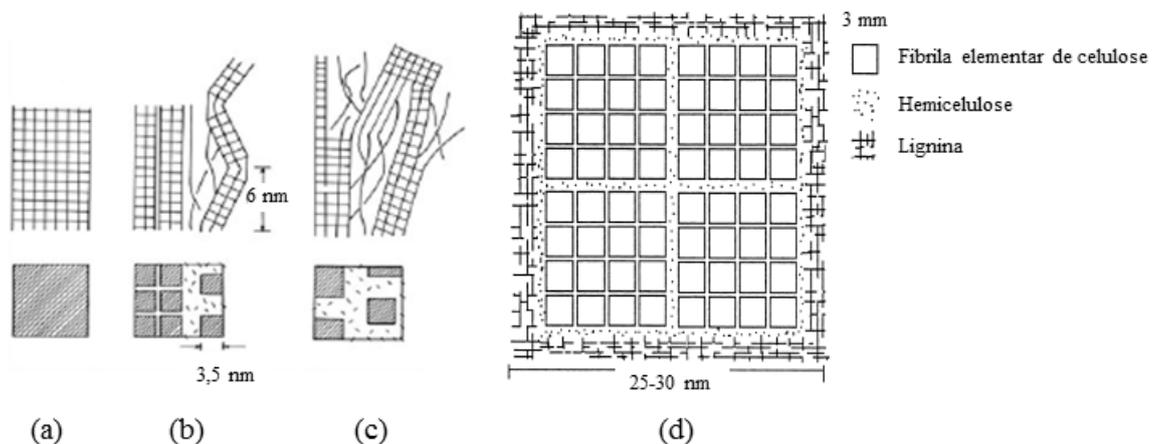


Figura 14 – Modelos para a estrutura supramolecular de microfibrilas de celulose. (a) cristal simples, (b) fibrila elementar uniforme (3,5 nm x 3,5 nm), (c) modelo fibrilar de franja e (d) corte transversal para um modelo de organização ultraestrutural dos componentes da parede celular da madeira (adaptado da referência [16, 21]).

Apesar da função e da origem diferentes dessas células de fibra, algumas similaridades gerais da arquitetura morfológica podem ser reconhecidas. Ambas as fibras são formadas por diferentes camadas com a disposição da fibrila dando diferentes densidades e texturas. A camada mais externa, chamada parede primária (P), é composta de fibrilas de cerca de 10 nm de diâmetro posicionadas transversalmente a uma camada de cerca de 50 nm de espessura. Esse posicionamento transversal possivelmente impede um inchamento

Tabela 3 – Índice de cristalinidade (*CrI*), tamanho de cristal (*D*), e dimensão lateral (*d*) de microfibrilas de celulose nativa [11].

Fonte de Celulose	CrI (%)	Tamanho de cristal (nm)			d (nm)
		$D_{(1\bar{1}0)}$	$D_{(110)}$	$D_{(020)}$	
Celulose de alga	> 80	10.1	9.7	8.9	10–35
Celulose bacteriana	65–79	5.3	6.5	5.7	4–7
Línter de algodão	56–65	4.7	5.4	6.0	7–9
Rami	44–47	4.6		5.0	3–12

da parede secundária interior. A parede secundária (S) é formada por duas camadas: S1 e S2. A espessura da camada S1 é, no caso do algodão, cerca de 100 nm, e, no caso da polpa de fibra Abeto, cerca de 300 nm.

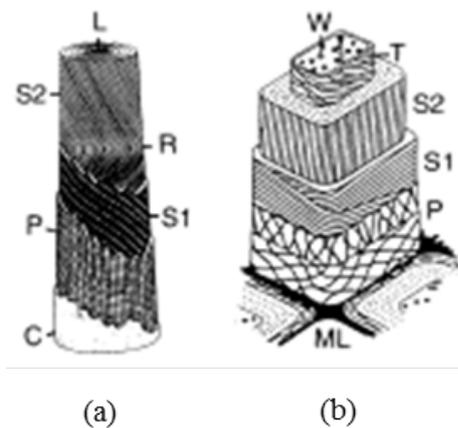


Figura 15 – Arquitetura morfológica de uma fibra de algodão (a) e uma fibra de madeira de Abeto (b). C - cutícula (rica em pectinas e ceras), L - lúmen, ML - lamela média (lignina), P - parede primária, R - reversão da fibrila espiral, S1 - parede secundária (camada de enovelamento), S2 - parede secundária (corpo principal), T - parede terciária, W - camada verrugosa (adaptado da referência [18]).

As fibrilas são alinhadas em paralelo e densamente empacotadas em uma hélice plana, embora a direção possa ser oposta em subsequentes camadas S1. A camada S1 pode impedir fortemente o inchaço da camada S2 abaixo dela, e sua espessura chega a vários micrômetros e, assim, contém a maioria da massa de celulose.

As fibrilas são bem alinhadas em uma hélice. Na fibra de algodão, a estrutura em camadas S2 existe devido a flutuações de densidade durante o crescimento, com uma distância média de 100 a 200 nm, que se torna visível após tratamento adequado de inchaço. A camada externa mais próxima do lúmen, isto é, a camada terciária (T),

no caso de fibras de madeira, e a camada S2, no caso do algodão, são, comparativamente, finas e possuem fibrilas alinhadas em uma hélice plana [18].

Estudos recentes sobre preparação e caracterização de microfibrilas isoladas de bagaço de cana-de-açúcar indicam a variação do tamanho transversal das microfibrilas e reportam alterações morfológicas que ocorrem na celulose como resultado da hidrólise ácida. Para polímeros semicristalinos, áreas claras e escuras na imagem em fase têm sido interpretadas como regiões cristalinas e amorfas, respectivamente (figura 16). A presença de períodos de 60-100 nm representa regiões cristalinas e amorfas na direção do eixo da fibra. Em um domínio cristalino, cada resíduo de glicose delimita 0,5 nm ao longo do eixo principal. O grau de polimerização da celulose em torno de 150-200 resíduos de glicose corresponde ao comprimento de 75-100 nm [34].

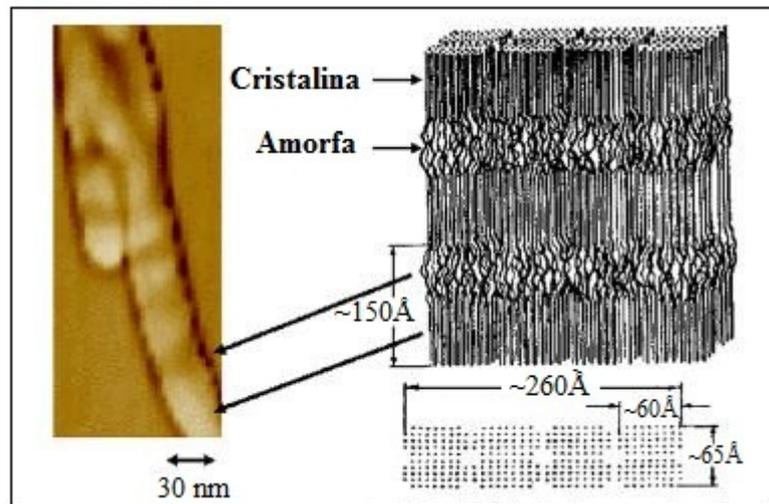


Figura 16 – Imagem AFM do modelo para presença de períodos de 10 a 20 nm para a exibição de regiões cristalinas e amorfas em direção ao eixo da fibra (adaptado da referência [34]).

A estrutura de poros pode ser considerada contraparte à morfologia fibrilar da celulose, o que é importante consideravelmente para a acessibilidade em reações químicas e em degradação enzimática [16].

A estrutura fibrilar da celulose contém microporos, normalmente identificados como espaços vazios no interior das microfibrilas e das lamelas, bem como entre as fibrilas elementares e as lamelas. A figura 17 mostra claramente os microporos na estrutura da celulose de eucalipto a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As moléculas dos solventes e/ou reagentes penetram nos microporos expandindo-os e propagando-se na cadeia polimérica, o que afeta regiões cristalinas e amorfas. A dimensão dos poros varia de acordo com a fonte de celulose [35].

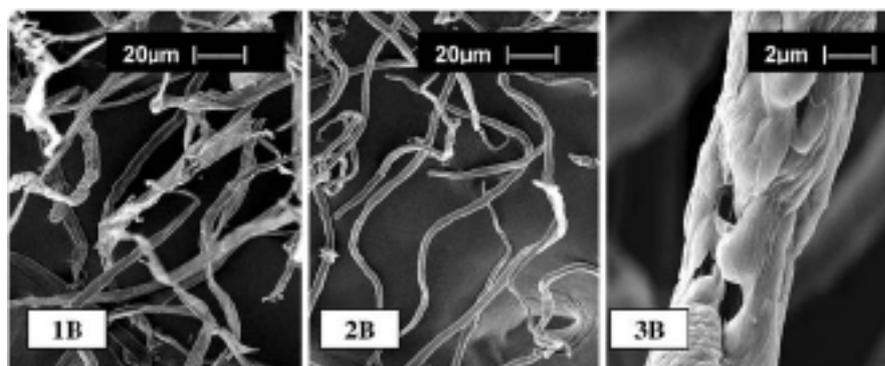


Figura 17 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de celulose de eucalipto mercerizado. 1B eucalipto ($\times 400$), 2B eucalipto mercerizado ($\times 400$) e 3B eucalipto mercerizado ($\times 5000$) [35].

2.5 HEMICELULOSE

As hemiceluloses, também chamadas de polioses, diferem substancialmente da celulose por serem amorfas, com estruturas ramificadas e compostas pela combinação de vários açúcares (pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e desoxiexoses), enquanto a celulose contém exclusivamente a D-glicose como unidade fundamental. As polioses são classificadas de acordo com os açúcares presentes na cadeia principal do polímero: xilanas, glucomananas e galactanas [17].

As hemiceluloses são polímeros e sua composição pode aparecer de forma condensada em proporções variadas das seguintes unidades de açúcares: β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glicose, α -L-arabinose, α -D-galactose, ácido β -D-glicourônico, ácido β -D-galactourônico e ácido α -D-4-metilglicourônico. As estruturas dos principais açúcares estão esquematizadas na Figura 18.

Algumas das unidades de açúcares que compõem as hemiceluloses, denominadas pentoses, possuem cinco átomos de carbono; outras, denominadas hexoses, porém, possuem seis átomos de carbono. Os polímeros formados pela condensação de pentoses são chamados pentosanas, e os formados por hexoses, hexosanas. As hemiceluloses não se comportam como um composto bem definido e, assim, representam uma classe de compostos poliméricos presentes em vegetais fibrosos cujos componentes possuem propriedades características. A cadeia principal pode ser um homopolímero, como no caso das xilanas, ou um heteropolímero, como no caso das glucomananas; e, além disso, podem apresentar arabinose, galactose, ácido 4-O-metilglucurônico e grupos acetil ligados à cadeia principal [17]. As principais diferenças entre celulose e hemiceluloses são apresentadas na tabela 4.

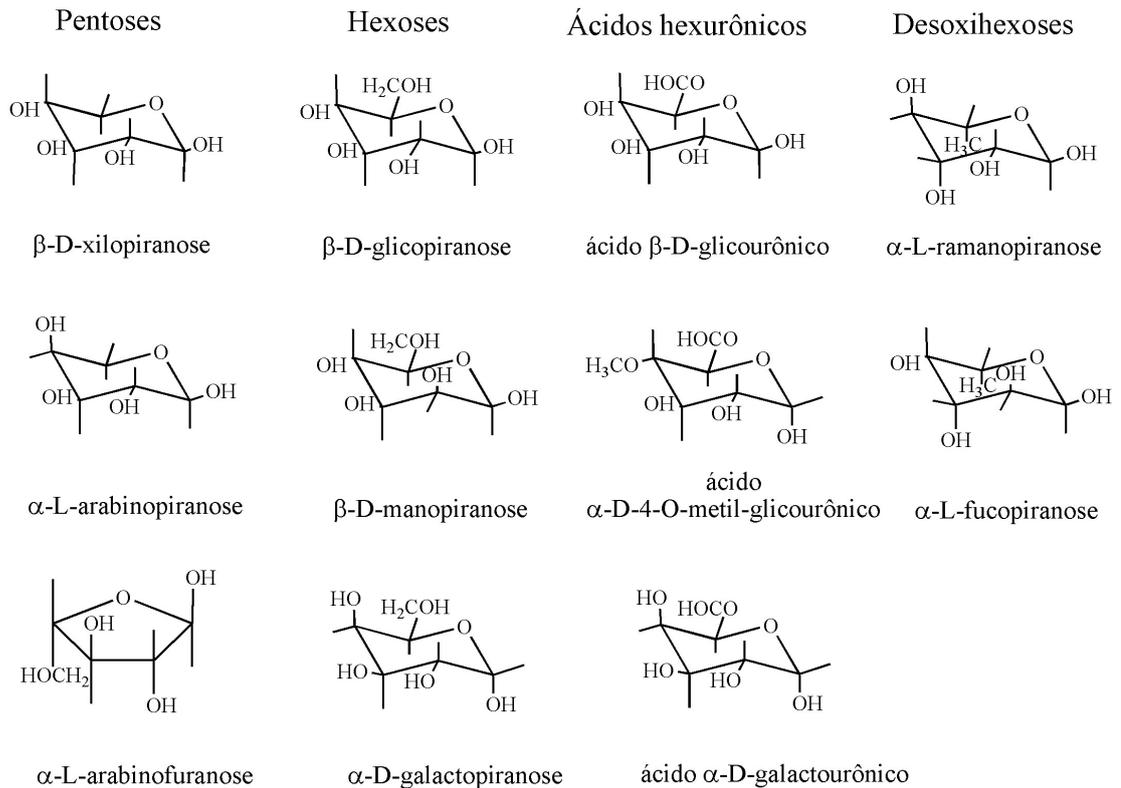


Figura 18 – Componentes monoméricos das hemiceluloses (adaptado na referência [17])

Tabela 4 – Principais diferenças entre celulose e hemicelulose [8].

Celulose	Hemicelulose
É formada por unidades de glicose ligadas entre si (natureza homopolissacarídica)	É formada por várias unidades de pentoses e hexoses ligadas entre si (natureza heteropolissacarídica)
Alto grau de polimerização (1000 a 15.000)	Baixo grau de polimerização (50 a 300)
Forma arranjo fibroso	Não forma arranjo fibroso
Apresenta regiões cristalinas e amorfas	Apresenta somente regiões amorfas
É atacada lentamente por ácido inorgânico diluído a quente	É atacada rapidamente por ácido inorgânico diluído a quente
É insolúvel em álcalis	É solúvel em álcalis

As hemiceluloses são depositadas de forma intercalada nas microfibrilas de celulose,

contribuem para elasticidade e flexibilidade ao agregado e obstruem o contato entre as microfibrilas de celulose. São fixadas entre si na superfície das microfibrilas ligando-se firmemente umas às outras por meio de ligações cruzadas de pontes de hidrogênio formando uma rede complexa [8].

Madeiras de folhosas e coníferas diferem não só na porcentagem do total de hemi-celuloses, mas também na porcentagem individual de cada açúcar que compõe as hemi-celuloses. Coníferas possuem uma maior proporção de unidades de manose e galactose quando comparada às folhosas. Estas, por sua vez, apresentam uma maior proporção de unidades de xilose e de grupos acetila do que o encontrado em coníferas. As gramíneas (cana-de-açúcar) têm como principal açúcar constituinte a xilose [17].

2.6 LIGNINA

Anselme Payen, 1838, observou um resíduo fibroso, denominado celulose, liberado da madeira quando tratada com ácidos. Como resultado, estudos posteriores deixaram evidente que o material fibroso isolado por Payen continha também outros polissacarídeos além da celulose. O material dissolvido, denominado lignina e cujo principal objetivo era o de reforçar a estrutura celular da madeira – “*la matière incrustante*” (Anselme Payen, 1838) [24], tinha alto teor de carbono em relação ao resíduo fibroso (celulose). O termo, que foi introduzido em 1819 por Candolle, vem do latim *lignum*, que significa madeira.

A lignina, componente químico característico dos principais tecidos de gimnospermas e angiospermas, ocorre nos tecidos vasculares especializados em transporte de líquidos e nutrientes e é responsável pela resistência mecânica de vegetais. Durante o desenvolvimento das células, a lignina é incorporada como o último componente na parede, interpenetrando as fibrilas, fortalecendo e enrijecendo as paredes celulares e, assim, protegendo os tecidos contra o ataque de microorganismos. Plantas primitivas como fungos, algas e líquens não são lignificados [17].

Apesar dos avanços no estudo da lignina, sua estrutura ainda não é completamente compreendida, pois varia de acordo com a natureza da espécie vegetal e até mesmo, quando partes diferentes do vegetal são analisadas [36].

O crescimento da macromolécula de lignina na planta envolve um complicado sistema bioquímico e químico, o que tem sido estudado extensivamente e revisto repetidamente [17].

Uma das classificações possíveis para a lignina é estabelecida em função das espécies vegetais e dos padrões aromáticos de substituição de três alcoóis precursores; são eles: p-cumarílico (I), coniferílico (II) e sinapílico (III). Estas são as unidades de crescimento de

todas as ligninas (figura 19). Essas unidades, cuja origem é polimerização desidrogenativa destes três alcoóis, repetidas de forma irregular, são chamadas de fenilpropânicas [17]. Em função das espécies, temos a seguinte classificação:

- Lignina de Coníferas: São mais homogêneas e contêm quase exclusivamente unidades guaiacila (Ligninas-G);
- Ligninas de Folhosas: Apresentam quantidades equivalentes de grupos guaiacila e siringila, e pequenas unidades p-hidroxifenila (Ligninas-GS);
- Ligninas de Gramíneas: Apresentam maior quantidade de unidades p-hidroxifenila que o encontrado em madeiras (coníferas ou folhosas), mas sempre em proporção menor que as outras unidades (Ligninas-GSH).

É possível, encontrar na literatura a seguinte classificação para a lignina: *não core* e *core*. Lignina *não core* é composta por substâncias fenólicas de baixo peso molecular, liberados da parede celular por hidrólise, e é representada por ácidos p-hidroxicinâmicos éster-ligados.

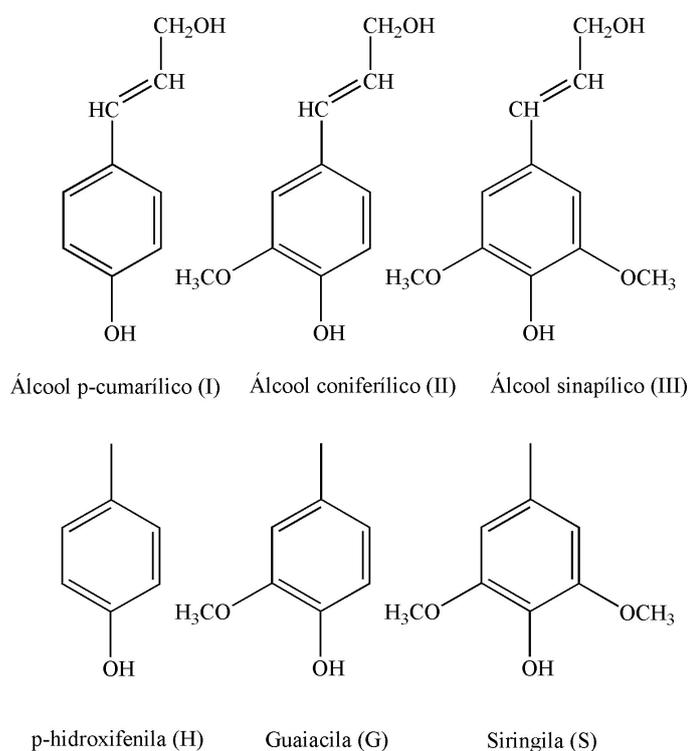


Figura 19 – Unidades precursoras da lignina: alcoóis cumarílico (I), coniferílico (II) e sinapílico (III) e principais núcleos aromáticos encontrados na lignina: p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S).

Lignina *core* é composta por polímeros fenilpropanoídeos da parede celular altamente

condensados e muito resistentes à degradação. São compostos de unidades p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S), em proporções diferentes, de acordo com sua origem [36].

2.6.1 FORMAÇÃO DAS MOLÉCULAS DE LIGNINA

Na formação da lignina, é evidente que essas macromoléculas não são formadas por uma genética prescrita, por um mecanismo regular, mas por um acoplamento randômico de lignóis para formar uma macromolécula não linear. A construção final da lignina é, portanto, determinada principalmente pela reatividade e pela frequência das unidades de crescimento envolvidas na polimerização. Além disso, em uma mesma planta, é possível encontrar diferentes distribuições de precursores em diferentes tecidos ou células, e a estrutura tridimensional da lignina também se altera entre a parede celular e a lamela média. Partindo de um ponto de vista morfológico, o crescimento das moléculas de lignina é forçado para preencher os espaços entre os elementos polissacarídicos fibrilares pré-formados da parede celular. A incorporação da lignina hidrofóbica provoca uma ocupação dos espaços das paredes celulares. As etapas do caminho bioquímico da formação da macromolécula lignina são encontradas na referência [17].

2.6.2 MODELOS ESTRUTURAIS DE LIGNINA

Como a macromolécula de lignina não pode ser descrita por uma simples combinação de uma ou poucas unidades monoméricas, por um ou poucos tipos de ligação como no caso da celulose ou das hemiceluloses, a estrutura da lignina ainda é matéria de estudos, e modelos vêm sendo propostos [17].

Devido ao avanço de técnicas analíticas, as informações sobre a frequência de diferentes tipos de ligações na molécula de lignina foram substancialmente aumentadas nos últimos anos. O tipo de ligação mais proeminente em ligninas de madeiras folhosas e coníferas é a ligação β -O-4 com mais da metade de todas as ligações entre as unidades da lignina.

A composição elementar da lignina é 53-65% de carbono, 6-9% de hidrogênio e 26-36% de oxigênio. Os grupos funcionais mais importantes encontrados em ligninas são os grupos metoxila ($-\text{OCH}_3$), hidroxila ($-\text{OH}$), carbonilas ($\text{R}-\text{CO}-\text{R}$), carboxílicos ($-\text{COOH}$), éteres ($\text{R}-\text{O}-\text{R}$), ésteres ($-\text{COO}-\text{R}$) e insaturações (duplas ligações $\text{C}=\text{C}$). Os grupos metoxilas são os grupos mais característicos da lignina, variando de 11 a 16% nas coníferas e de 15 a 22% nas folhosas. Os grupos hidroxilas são de diferentes naturezas: fenólicas e alifáticas (primárias, secundárias e terciárias). A taxa total desse grupo gira em torno de 10%, no entanto as hidroxilas fenólicas representam de 2 a 6%, dependendo

do grau de degradação. Os éteres podem ser aromáticos ou alifáticos e os ésteres ocorrem em algumas folhosas [17].

Fundamentado em diversas técnicas, como espectroscopia de ultravioleta (UV), infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN 1H) e de carbono (RMN ^{13}C), um esquema estrutural para a lignina de faia, apresentado na figura 20, foi proposto por Nimz (1974). Esse modelo estrutural é composto por vinte e cinco unidades fenilpropânicas, incluída seis unidades que podem ser substituídas por estruturas modificadas. A composição pode ser descrita pela fórmula $C_9H_{7,16}O_{2,44}(OCH_3)_{1,36}$ que é bem próxima à fórmula correspondente da lignina da madeira de faia moída e isolada [17].

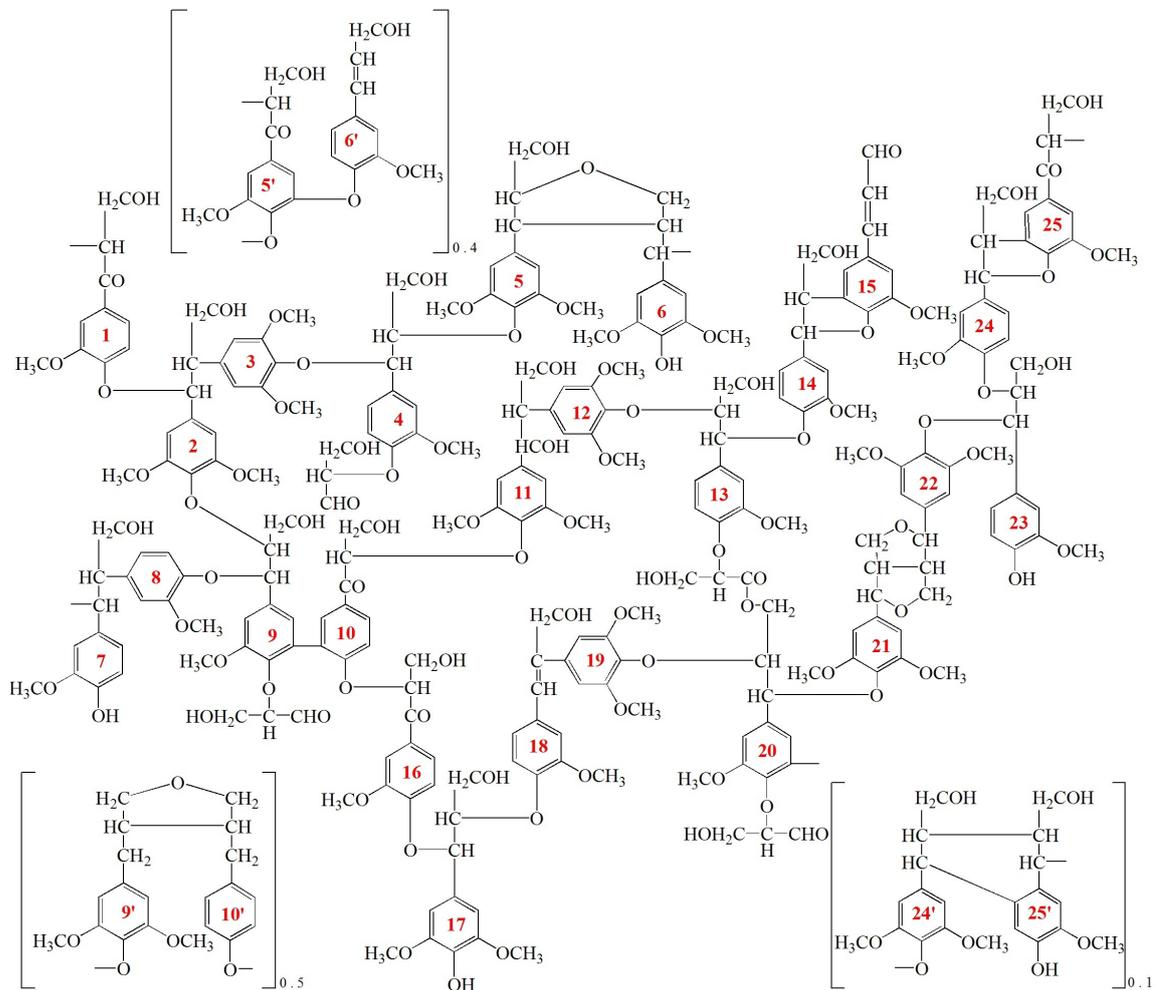


Figura 20 – Modelo estrutural de lignina de faia de acordo com Nimz [37]. Fonte: [17]

2.7 EXTRATIVOS

Junto aos componentes da parede celular, existem numerosas substâncias de baixo peso molecular pertencentes a classes muito diferentes em termos de composição química e, portanto, há dificuldades em se encontrar um sistema claro e compreensivo de classificação. Entretanto, geralmente, esses compostos são prontamente solúveis em diversos solventes orgânicos neutros ou em água. A proporção e a natureza desses componentes não estruturais da madeira variam amplamente entre as espécies vegetais. Além disso, a quantidade desses compostos extraíveis varia também de acordo com a região do vegetal, como raízes, caules e folhas [17].

Uma classificação simples pode ser feita: material orgânico e inorgânico. O material orgânico é comumente chamado de extrativos, e a parte inorgânica é sumariamente obtida como cinzas. Os principais grupos químicos que compreendem as substâncias orgânicas de baixo peso molecular são: compostos aromáticos (fenólicos), terpenos, ácidos graxos saturados e insaturados, proteínas e flavonoides. Os constituintes inorgânicos (cinzas) em maior quantidade são sais e óxidos de Ca, K e Mg seguidos de Mn e Na.

2.8 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Tendo em vista os aspectos apresentados neste capítulo, torna-se pertinente concluí-lo aduzindo alguns dados da composição química do bagaço de cana-de-açúcar para diferentes amostras.

De acordo com os dados da tabela 5, o bagaço tem um conteúdo de celulose entre 35% e 45%, um conteúdo de hemicelulose entre 26, 2% e 35,8%, um conteúdo de lignina entre 11,4% e 25,2% e um conteúdo de extrativos e cinzas entre 2,9% e 14, 4%. Deve-se levar em consideração que esses dados dependem de vários fatores como, por exemplo, a variedade da cana, a localização e as práticas agrícolas utilizadas em seu cultivo [38].

Tabela 5 – Amostras de bagaço de cana-de-açúcar reportados na literatura [38].

Amostras de bagaço de cana-de-açúcar (%)						
Celulose	45	43,1	35	40,2	38,9	39,6
Hemicelulose	31,8	31,1	35,8	26,4	26,2	29,7
Lignina	20,3	11,4	16,1	25,2	23,9	24,7
Outros	2,9	14,4	13,1	8,2	11,0	6,0

3 *ESPECTROSCOPIA MOLECULAR*

3.1 ASPECTOS HISTÓRICOS

A palavra espectroscopia não tem um significado etimológico óbvio. Sua origem não advém apenas do verbo *spectare*, que significa olhar, observar. Deriva do latim *spectrum*, que significa aparição, fantasma, combinada com a palavra grega *skopein*, que significa olhar, ver [39].

Em 1672, em uma sala escura, onde apenas um raio solar entrava por um pequeno orifício e incidia sobre o prisma de vidro, Sir Isaac Newton viu formarem-se bandas de cores em uma parede no fundo da sala. Percebendo que as cores se espalhavam por mais de 25 cm quando adicionava uma lente entre o prisma e a parede, experimentou interpor um segundo prisma no feixe luminoso dispersado pelo primeiro prisma e verificou que, quando a dispersão dos dois prismas era aditiva, a imagem formada era maior e, quando a dispersão se opunha, as cores recombinavam-se, reproduzindo novamente luz branca. Foi para descrever esse jogo de cores, que apareciam e desapareciam, que Newton, seis anos depois de observar o fenômeno, usou a palavra *spectrum* para caracterizar sua observação. Por referência à experiência de Newton, esses estudos se apresentaram genericamente como espectroscópicos. E generalizou-se a utilização do termo espectroscopia para fazer referência a toda uma vasta gama de técnicas espectroscópicas [39].

Muito mais de cem anos depois da experiência realizada por Newton, William H. Wollaston (1766-1828), em 1802, e J. Von Fraunhofer (1787-1826), em 1814, procederam a experiências semelhantes usando, todavia, uma fenda muito estreita em vez de um orifício. Em 1826, William H. Fox Talbot (1800-1877) relata uma série de experiências com chamas coloridas. Reforçando a ideia, um ano depois, J. Hershel (1792-1871), percebe um sistema de bandas característico, observando que as cores que diferem os elementos permitem sua identificação. Despontou-se uma nova técnica de análise química fundamentada na análise das riscas espectrais observadas quando um composto ou elemento era submetido à ação de uma chama [39].

3.2 ASPECTOS GERAIS

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria e um de seus principais objetivos é a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Como resultado, os espectros fornecem as transições, ou seja, a diferença de energia entre os níveis, e a partir dessas medidas, determinam-se as posições relativas dos níveis de energia. Por não considerar a energia devida aos movimentos translacionais, a energia total de uma molécula será a soma da energia eletrônica, da energia vibracional e da energia rotacional, embora a energia eletrônica seja muito maior que a energia vibracional e esta muito maior que a rotacional. Esse fato permite, numa primeira aproximação, que esses níveis sejam tratados separadamente [40].

A separação entre os movimentos dos núcleos e dos elétrons é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer. Fisicamente, essa separação considera a desigualdade entre as massas dos elétrons e dos núcleos. A hipótese básica é que a razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena, de forma que os núcleos não acompanham a rápida mudança dos elétrons, ou seja, movem-se bem mais lentamente que os elétrons, podendo os núcleos serem considerados fixos. A condição de validade da separação, embora seja considerada boa, é bem mais complexa que a simples razão entre as massas [41]. Empiricamente, a separação de Born-Oppenheimer é a sistematização teórica do fato experimental, em que, o espectro molecular se divide basicamente nas três regiões denominadas: micro-ondas e radiofrequências (espectroscopia rotacional); infravermelho (espectroscopia vibracional); visível e ultravioleta (espectroscopia eletrônica).

Os átomos em uma molécula não são uma estrutura rígida e nunca estão imóveis, mesmo a baixas temperaturas. De fato, em um sólido em temperaturas próximas do zero absoluto, os átomos estão em contínuas oscilações em torno de uma posição de equilíbrio. Se, em um sistema, há N átomos não combinados, livres para se movimentarem em três dimensões, o sistema teria $3N$ graus de liberdade (movimentos na direção x , y , z). No movimento vibracional, pode-se desconsiderar os movimentos translacionais devidos ao movimento em fase de todos os átomos na direção x , y e z (movimento translacional do centro de massa). Mais três graus de liberdade podem ser eliminados para moléculas não lineares correspondentes aos movimentos rotacionais da molécula. Os $3N-6$ graus de liberdade restantes correspondem a movimentos vibracionais. Se não houver modos degenerados, haverá $3N-6$ frequências fundamentais; caso contrário, esse número será menor. Para moléculas lineares, há somente 2 graus de liberdade rotacional, pois, ao considerar os núcleos como pontuais, não ocorre rotação no eixo da molécula e haverá $3N-5$ graus de liberdade vibracional [40]. Esses graus de liberdade correspondem aos diferentes modos normais de vibração em uma molécula. Um modo normal de vibração é aquele em que cada núcleo realiza uma oscilação harmônica simples em torno de sua

posição de equilíbrio, todos os núcleos se movem em fase com a mesma frequência e o centro de gravidade da molécula permanece inalterado.

As $(3N-6)$ ou $(3N-5)$ vibrações normais fundamentais que uma molécula pode apresentar podem ser destacadas em três tipos principais de vibração [42]: São elas:

- Vibração de estiramento: é o movimento de oscilação (deformação axial) ou alongação de um átomo ligado a outro. Essas variações infinitesimais das distâncias internucleares podem ser simétricas (figura 21a) ou assimétricas (figura 21b). Na vibração de estiramento simétrico, os movimentos de dois átomos são simétricos em relação ao átomo central, isto é, os dois átomos distanciam-se ou aproximam-se do átomo central simultaneamente;
- Vibração de deformação no plano: é a vibração em que há alteração/deformação no plano molecular ou deformação dos ângulos de ligação (figura 21c, 21d e 21g). Podem ser simétricas ou assimétricas;
- Vibração de deformação fora do plano: é a vibração em que há alteração/deformação fora do plano molecular. Nesse tipo de vibração, ocorrem variações infinitesimais de distâncias internucleares ou ângulos de ligações (figura 21e, 21f e 21h).

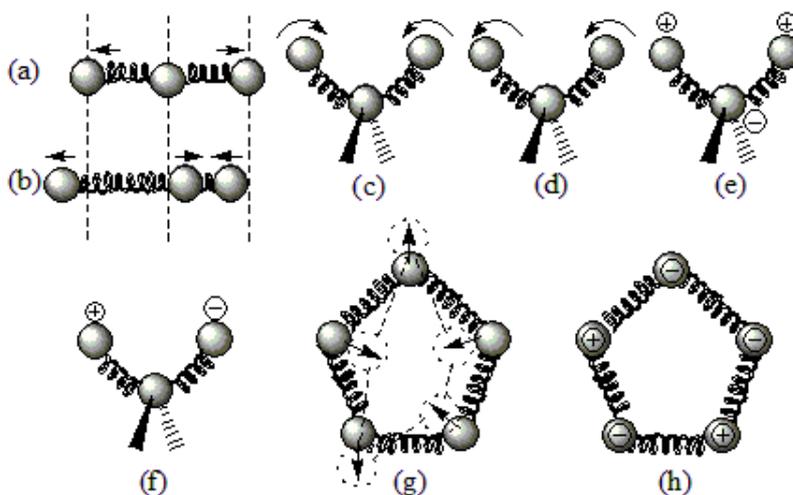


Figura 21 – Representação dos diferentes tipos de vibrações de deformação. (a) vibração de estiramento simétrico, (b) vibração de estiramento assimétrico, (c) vibração de deformação tipo tesoura (scissoring), (d) vibração de deformação tipo oscilação, rotação, (e) vibração de deformação tipo balanço (wagging), (f) vibração de deformação tipo torção (twisting), (g) vibração de deformação no plano e (h) fora do plano (adaptado da referência [42]).

Quando a radiação eletromagnética no infravermelho interage com a matéria, ela pode ser absorvida se sua frequência corresponder à frequência de vibração natural da

molécula que o compõe, aumentando sua energia vibracional. Essa frequência de absorção depende da frequência da vibração molecular e a intensidade da absorção depende de quanta energia a radiação pode transferir para a molécula. Para que o fenômeno da absorção ocorra, é preciso que a molécula tenha uma determinada variação de seu momento de dipolo elétrico. Devido a esse fato, moléculas diatômicas homonucleares, como O_2 e H_2 , não absorvem radiação na região do infravermelho, pois não apresentam variação do momento dipolar. O número de bandas observadas no espectro pode ser menor que a teórica, ou seja, menor que o número de vibrações normais previstas, já que: algumas vibrações podem ser inativas no infravermelho e algumas vibrações podem ocorrer na mesma frequência fundamental de outras devido à simetria da molécula (bandas degeneradas); outras podem apresentar vibrações em frequências tão próximas que no espectro de absorção podem aparecer como uma única banda, sobreposta; e algumas vibrações podem ser tão fracas que não são observadas no espectro [40].

O espectro eletromagnético é um contínuo de energia radiante que, para efeito de simplificação, é dividido em várias regiões, as quais são associadas aos diferentes tipos de energia molecular. Devido ao fato de as energias notadas em Hertz conduzirem a números muito grandes, é comum encontrar em livros e/ou artigos a abscissa de um espectro dada em cm^{-1} ou como comprimento de onda em nanômetro (nm). Em vista disso, é necessário destacar que essa notação (cm^{-1}) não representa a frequência. Denota uma relação entre frequência e comprimento de onda, já que é dada em termos do comprimento de onda. É chamada número de onda ($\bar{\nu}$). A relação é definida como:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = cm^{-1} \quad (3.1)$$

O quantum de energia, ΔE , é função do comprimento de onda da radiação, λ , dado de acordo com a equação 3.2:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.2)$$

Em que h é a constante de Planck e c é velocidade da radiação eletromagnética. A relação entre essas unidades é:

$$3 \times 10^{15} Hz = 10^5 cm^{-1} = 100nm$$

Dentro do espectro eletromagnético, há três regiões associadas ao infravermelho: infravermelho longínquo (*Far Infrared*), infravermelho médio (*Mid Infrared*) e infravermelho próximo (*Near Infrared*) [42]. Essas regiões estão especificadas na figura 22.

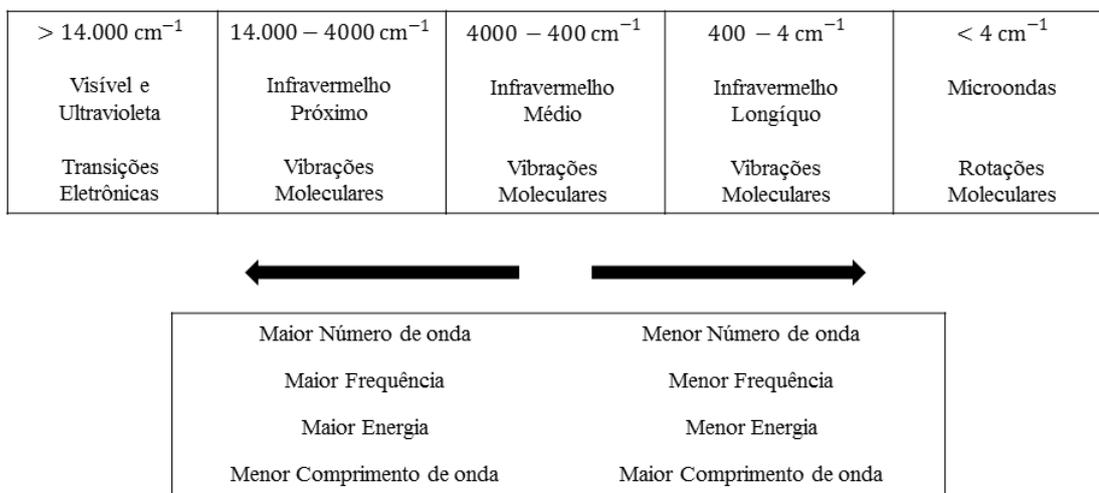


Figura 22 – Ilustração de uma parte do espectro eletromagnético [51].

A natureza dos resultados da interação de radiações eletromagnéticas com a matéria concede, com clareza, evidências do comportamento microscópico dos materiais. Essas observações permitem conceber modelos que possibilitam a compreensão e/ou até antever propriedades de materiais que se queiram estudar.

A rigor, as vibrações moleculares devem ser tratadas quanticamente. Contudo, para algumas propriedades físicas, resultados semelhantes podem ser obtidos tanto por método clássico como quântico [40].

O capítulo será iniciado com uma abordagem de alguns mecanismos da interação de ondas eletromagnéticas com a matéria num contexto clássico e, depois, em um contexto quântico. Por fim, será apresentado o mecanismo de um espectrômetro no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Classicamente, será feita a suposição de que os elétrons estão ligados ao átomo por uma força do tipo de um oscilador harmônico. Com esse modelo, é possível concluir que a absorção ocorre quando temos uma frequência ressonante, ou seja, a frequência da radiação eletromagnética é aproximadamente igual à frequência de oscilação natural da molécula. Todavia, de acordo com o desenvolvimento da mecânica quântica, o elétron é descrito por uma função de onda, cujo módulo ao quadrado representa a natureza probabilística de observar sua posição e seu momento com exatidão. O objetivo é compreender, por intermédio dos modelos clássico e quântico, o fenômeno de absorção óptica que acontece quando a luz interage com a matéria.

3.3 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

A propagação da luz através da matéria é um importante estudo para o entendimento de propriedades ópticas de materiais. A teoria eletromagnética clássica será utilizada para tratar o fenômeno da absorção. Um tratamento mais adequado deve ser realizado via mecânica quântica. Entretanto, a teoria eletromagnética clássica proporciona a compreensão considerável da origem macroscópica de algumas propriedades ópticas nos materiais.

O modelo mais simples para o estudo da interação da radiação com a matéria, o que proporciona o entendimento das vibrações moleculares, é o modelo harmônico simples, o que considera as massas como pontuais ligadas por molas de massas desprezíveis (figura 23). Nesse sistema, as massas correspondem aos núcleos atômicos e as molas correspondem à ligação química.

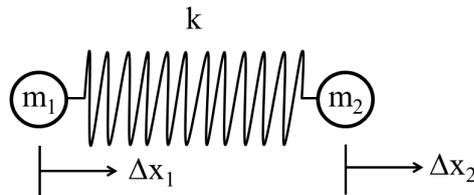


Figura 23 – Modelo de uma molécula diatômica composta por duas massas pontuais (m_1 e m_2), ilustrando os núcleos ligados por uma mola (que corresponde à ligação química) de constante de força k .

Para uma molécula diatômica, há as expressões para a energia cinética e potencial dada [40] por:

$$T = \frac{1}{2}(m_1\Delta\dot{x}_1^2 + m_2\Delta\dot{x}_2^2) \quad \text{e} \quad V = \frac{1}{2}k(\Delta x_2 - \Delta x_1)^2 \quad (3.3)$$

Em que Δx_1 e Δx_2 são as coordenadas cartesianas de deslocamento para as massas m_1 e m_2 , respectivamente.

Definida a função Lagrangeana, $\mathcal{L} = T - V$ e utilizada a equação de Lagrange [40] para cada coordenada:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial T}{\partial \Delta\dot{x}_1} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta x_1} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial T}{\partial \Delta\dot{x}_2} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta x_2} = 0 \quad (3.4)$$

São derivadas as equações 3.3, substituído o resultado em 3.4 e supostas as soluções

dadas por $\Delta x_1 = A_1 \cos(2\pi\nu t + \phi)$ e $\Delta x_2 = A_2 \cos(2\pi\nu t + \phi)$:

$$(-4\pi^2\nu^2 m_1 + k)A_1 - kA_2 = 0 \quad (3.5)$$

$$-kA_1 + (-4\pi^2\nu^2 m_2 + k)A_2 = 0 \quad (3.6)$$

Em que as equações 3.5 e 3.6 foram reagrupadas de acordo com suas amplitudes A_1 e A_2 . Além da solução trivial ($A_1 = A_2 = 0$), esse sistema de equações lineares homogêneas deve ter o determinante dos coeficientes das amplitudes igual a zero, isto é:

$$\begin{vmatrix} -4\pi^2\nu^2 m_1 + k & -k \\ -k & -4\pi^2\nu^2 m_2 + k \end{vmatrix} = 0 \quad (3.7)$$

O determinante secular leva à equação:

$$(4\pi^2\nu^2)[4\pi^2\nu^2 m_1 m_2 - (m_1 + m_2)k] = 0 \quad (3.8)$$

Que tem como raízes:

$$\nu = 0 \quad \text{e} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{frequência de oscilação da partícula}) \quad (3.9)$$

Em que μ é a massa reduzida dada por $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$. Substituindo as raízes 3.9 nas equações 3.5 e 3.6, haverá seus respectivos significados físicos. Substituindo o primeiro valor da raiz 3.9 ($\nu = 0$) nas equações 3.5 e 3.6, haverá $kA_1 = kA_2$ ou $A_1 = A_2$, que resulta em $\Delta x_1 = \Delta x_2$, movimento de translação para a molécula diatômica considerada. Substituindo o segundo valor da raiz 3.9 nas equações 3.5 e 3.6, encontra-se:

$$\left[-\frac{k}{\mu} m_1 + k \right] A_1 - kA_2 = 0 \quad -kA_1 + \left[-\frac{k}{\mu} m_2 + k \right] A_2 = 0 \quad (3.10)$$

Somando os membros das equações 3.10, encontra-se $-\left(\frac{k}{\mu}\right)(m_1 A_1 + m_2 A_2) = 0$, ou $m_1 A_1 = -m_2 A_2$, que corresponde a $\Delta x_1 m_1 = -\Delta x_2 m_2$. As coordenadas cartesianas Δx_1 e Δx_2 são os movimentos em relação à posição de equilíbrio de cada átomo. Esse resultado implica que as partículas se deslocam em posições opostas e com amplitudes inversamente proporcionais às suas massas (movimento vibracional) [40].

O modelo clássico apresentado permite obter soluções ao aproximar o sistema físico da vibração molecular para uma molécula diatômica em um modelo de oscilador harmônico. Um modelo clássico mais adequado para entender a absorção de luz pela

vibração de uma molécula é considerar um oscilador harmônico amortecido e forçado.

O modelo se baseia na visão clássica do átomo. As camadas eletrônicas negativas do átomo, ao interagir com um campo eletromagnético externo, deslocam-se em relação ao núcleo positivo, produzindo um momento de dipolo elétrico. Esse deslocamento relativo das cargas também cria uma força eletrostática restauradora que influencia o movimento. O modelo consiste na equação de movimento do elétron com carga $-e$ e massa m preso ao núcleo atômico e oscilando com frequência ω_0 em torno da posição de equilíbrio, como um oscilador amortecido e forçado (figura 24).

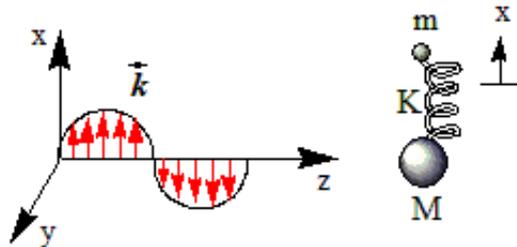


Figura 24 – Modelo do oscilador harmônico amortecido sujeito a um campo elétrico linearmente polarizado na direção x . O efeito do campo magnético na abordagem feita é considerado muito pequeno quando comparado com o efeito do campo elétrico.

A oscilação do elétron é ilustrada na figura 24. Considera-se um oscilador isotrópico cuja força restauradora é a mesma em todas as direções e o campo elétrico polarizado na direção x . A parte magnética da onda pode ser desprezada quando comparada com os efeitos produzidos pelo campo elétrico.

No entanto, é evidente que a luz é composta por campos elétricos e magnéticos mutuamente perpendiculares à direção de propagação. A equação para o movimento do elétron [43] é dada pela 3.11:

$$m \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \gamma m \frac{d\vec{x}}{dt} + m\omega_0^2 \vec{x} = -e\vec{E} \quad (3.11)$$

Em que \vec{x} representa o vetor posição do elétron $-e$.

O primeiro termo em 3.11 é a aceleração do elétron que, multiplicado pela massa, é igual ao somatório das forças. O segundo termo é responsável pelo amortecimento do movimento e corresponde a uma força contrária e proporcional à velocidade do elétron. O terceiro termo é a força restauradora da mola com constante k e força $-kx$, que simula a ligação do elétron com o átomo.

A solução dessa equação diferencial é conhecida. No estado estacionário, supõe-se que $x(t)$ tem um comportamento harmônico, com frequência ω igual à do termo do campo

elétrico aplicado que força o sistema. Ao utilizar o deslocamento e o campo elétrico na forma exponencial para facilitar os cálculos, há:

$$x(t) = x_0 e^{-i\omega t} \quad (3.12)$$

Em que x_0 é a amplitude do deslocamento do elétron no regime estacionário. Derivada a solução 3.12 uma e duas vezes em relação a t e substituída em 3.11, chega-se a:

$$\vec{x} = \frac{-e}{m} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) \vec{E} \quad (3.13)$$

O potencial e, portanto, o campo elétrico de um dipolo elétrico é proporcional ao produto da carga com a separação entre elas [44]. Esse produto é definido como o momento de dipolo das duas cargas (figura 25a) e é dado pela equação 3.14:

$$\vec{p} = -e\vec{x} \quad (3.14)$$

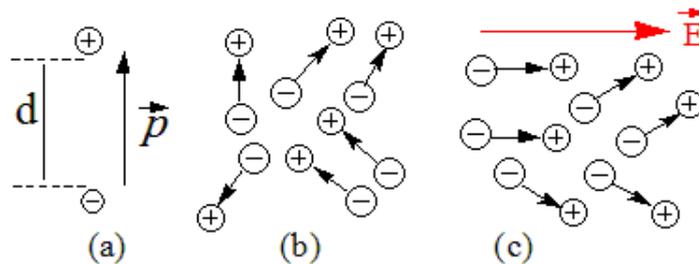


Figura 25 – Modelo para um material formado por dipolos elétricos intrínsecos. (a) definição de dipolo elétrico, (b) momentos de dipolos individuais orientados aleatoriamente num material e (c) quando existe um campo elétrico agindo na matéria, os momentos de dipolos elétricos sofrem um alinhamento médio.

Quando um campo elétrico externo age num material formado por constituintes que possuem dipolos elétricos intrínsecos orientados aleatoriamente (figura 25b), esses dipolos sofrem a ação de forças elétricas, o que causa torques que tendem a orientar os vetores momento de dipolo na mesma direção e sentido que o campo externo aplicado, fazendo com que a energia potencial de interação seja minimizada. Essa orientação, porém, em geral, não é perfeita (figura 25c), porque sofre também a influência da temperatura do sistema, o que tende a perturbar o alinhamento. Como consequência do alinhamento parcial dos vetores momentos de dipolo na direção e no sentido do campo externo aplicado, aparece, em cada volume V do material, em que V é pequeno o suficiente para ser tratado como

infinitesimal do ponto de vista macroscópico, mas grande o suficiente para conter vários momentos de dipolo microscópicos, um momento de dipolo microscópico resultante $\Delta\vec{p}$, que é a soma dos momentos de dipolo individuais [44], ou seja:

$$\Delta\vec{p} = \sum_i \vec{p}_i \quad (3.15)$$

É conveniente dividir essa grandeza pelo volume V para obter outra, que é independente do tamanho desse volume, definida como polarização elétrica, dada por:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i \quad (3.16)$$

Sendo N o número de átomos por unidade de volume para o material, a polarização é dada, substituindo 3.14 em 3.17 por:

$$\vec{P} = \frac{Ne^2}{m} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) \vec{E} \quad (3.17)$$

Por meio do uso das equações de Maxwell, é possível demonstrar (Apêndice A) como a polarização influencia a propagação da radiação eletromagnética ao interagir com a matéria. Como resultado há a solução que representa a forma como os campos eletromagnéticos se propagam através da matéria, dada por $E(z, t) = E_0 e^{-\tilde{k}z} e^{i(kz - \omega t)}$ A.17. O fator $e^{-\tilde{k}z}$ indica que a amplitude da onda decresce exponencialmente com a distância z . Isso significa que, na propagação da onda no material, alguma energia é absorvida pelo sistema. Sabe-se que a intensidade eletromagnética é dada pelo quadrado da amplitude do campo elétrico por $I \propto E \cdot E^* = |E|^2$ (Apêndice B), portanto a energia varia com a distância de um fator $e^{-2\tilde{k}z}$, tornando evidente que a intensidade da onda é atenuada exponencialmente, com um decaimento dado por $\alpha \equiv 2\tilde{k}$. Essa grandeza é denominada coeficiente de absorção. A atenuação ou a perda da energia, quando a onda eletromagnética se propaga dentro do material, é a quantidade a ser medida pelas técnicas espectroscópicas de absorção. De acordo com a equação A.15, só existe absorção quando há a frequência de oscilação da radiação eletromagnética igual à frequência vibracional do material ($\omega \approx \omega_0$). A frequência vibracional ressonante de uma molécula permite que ela absorva em comprimentos de onda bem característico. Portanto, cada grupamento químico tem uma “assinatura” em sua estrutura molecular. Tal absorção é, a princípio, a única de cada molécula. Dessa forma, a absorção em uma determinada frequência permite caracterizar inequivocamente um determinado material.

A determinação algébrica das frequências vibracionais de uma molécula poliatômica é uma tarefa um tanto complexa. Entre várias técnicas empregadas, a mais simples é a

análise de coordenadas normais. Uma molécula pode ser pensada como um conjunto de osciladores acoplados que vibram em diversas frequências e ainda sofrem grande influência de acordo com o ambiente químico em que se encontra. Com o uso de coordenadas normais, é possível desacoplar esses osciladores e determinar os modos normais de vibração de cada oscilador. Mesmo com o advento dos computadores, o uso de propriedades de simetria da molécula e da teoria de grupo ainda é um procedimento complicado.

No tratamento clássico, descreve-se o movimento vibracional de acordo com o modelo do oscilador harmônico. Todavia, é sabido que uma partícula, de acordo com a mecânica quântica, é descrita por uma função de onda, cujo módulo ao quadrado informa a distribuição de probabilidade de encontrá-la numa região [45]. Portanto, o modelo quântico abandona o determinismo concebido pela mecânica clássica, já que relata-se, com precisão, a posição e o momento do elétron e não se pode mais inferir uma previsibilidade completa a toda evolução de um fenômeno físico. É preciso entender agora como se progride a influência da natureza quântica da absorção da luz pela matéria.

O oscilador harmônico clássico tem seu análogo mecânico quântico conhecido como oscilador harmônico quântico. Nesse modelo semiclássico, o átomo é considerado como um sistema quântico, o qual apresenta níveis discretos de energia, porém o campo elétrico ainda é tratado como uma variável clássica. A função que permite resolver o problema é a Hamiltoniana $H = T + V$, que representa a energia total do sistema. A espectroscopia envolve diferenças entre estados de energia. Para entender essas transições, é necessário o uso da equação de Schrödinger $\hat{H}\Psi = \hat{T}\Psi + \hat{V}\Psi = \hat{E}\Psi$. A fim de se obterem os estados estacionários, ou seja, as autofunções e os autovalores do Hamiltoniano ou os valores dos níveis de energia permitidos, há de se resolver a equação de Schrödinger independente do tempo. Sua solução é encontrada em livros-texto de mecânica quântica [49], pois se trata de um dos sistemas modelo mais importantes em mecânica quântica por ser resolvido analiticamente. Os autovalores correspondentes são dados por:

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (3.18)$$

Em que $\omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ e $h = 6,626 \times 10^{-34} J.s$ é a constante de Planck.

Pode-se pensar que as moléculas oscilam com a mesma frequência, e as amplitudes dessas oscilações para cada valor de ν seriam responsáveis pelas diferentes energias dos níveis. A energia vibracional da molécula está quantizada e somente pode ter valores discretos. Uma diferença importante entre o modelo clássico e o quântico é que a energia, no estado fundamental, ou a energia, no ponto zero para o modelo quântico, é coerente com o princípio da incerteza [40]. Como as transições vibracionais são comumente representadas na unidade de cm^{-1} (número de onda), os termos de energia podem ser apresentados [40]

da seguinte maneira:

$$G_\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{hc} \cdot E_\nu = \frac{\nu}{c} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (3.19)$$

Em que $\omega_e = \frac{\nu}{c}$ representa o valor clássico do número de onda do oscilador em cm^{-1} . A figura 26 ilustra os níveis de energia e as transições para o modelo do oscilador harmônico quântico, no qual se observa que os níveis são igualmente espaçados por um fator que corresponde à frequência vibracional.

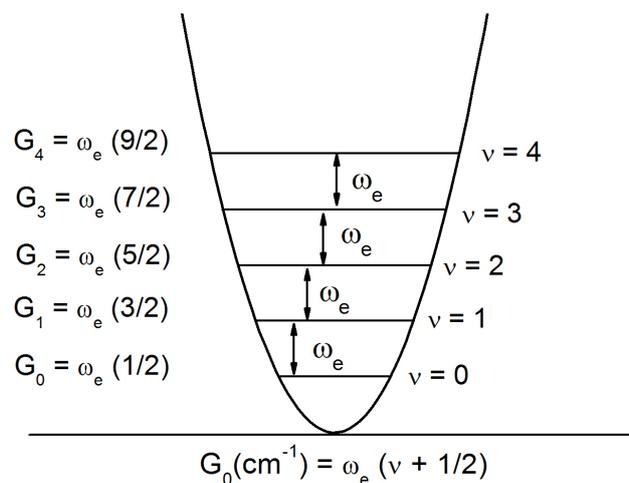


Figura 26 – Ilustração dos níveis de energia quantizados para o oscilador harmônico.

Contudo, as moléculas reais não se apresentam como sistemas ideais e, portanto, sua energia potencial não é simétrica ($V = \frac{1}{2}kx^2$). A energia potencial de uma molécula diatômica aumenta se os núcleos são deslocados de sua posição de equilíbrio. Pode-se expressar a energia potencial, ao considerar o desenvolvimento em série de Taylor:

$$f(x) = f(0) + \left(\frac{df}{dx} \right)_0 x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2f}{dx^2} \right)_0 x^2 + \dots = f(0) + \sum_n \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n f}{dx^n} \right)_0 x^n \quad (3.20)$$

E então:

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx} \right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2} \right)_0 x^2 + \dots \quad (3.21)$$

Em que o subscrito 0 significa que a derivada é realizada em torno da posição de

equilíbrio.

Quando são considerados deslocamentos muito pequenos em relação à posição de equilíbrio, a energia potencial pode ser expressa, levados em conta os primeiros termos da série de Taylor. O primeiro termo pode ser considerado igual a $V(0) = 0$, que, por conveniência, é escolhido como referencial. O segundo termo também é nulo, pois é a derivada na posição de mínimo da função potencial. Portanto:

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad \text{e} \quad k = \left(\frac{d^2V}{dx^2} \right)_0 \quad (3.22)$$

É o potencial considerado no modelo do oscilador harmônico expresso pela equação 3.3. No entanto, se não forem negligenciados os termos de maior ordem na expansão em série de Taylor, haverá um desvio do resultado encontrado em relação ao oscilador harmônico. Nesse caso, surge, então, o oscilador anarmônico. Em geral, é suficiente considerar até o terceiro termo do desenvolvimento em série de Taylor, $\frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dx^3} \right)_0 x^3$. Em moléculas reais, os termos de maior ordem são importantes principalmente para grandes deslocamentos em relação à posição de equilíbrio. Portanto, o operador para energia potencial no Hamiltoniano $\hat{H}\Psi = \hat{T}\Psi + \hat{V}\Psi = \hat{E}\Psi$ deve conter os termos de maior ordem ao realizar a expansão em série Taylor. Os autovalores para as moléculas diatômicas, agora, serão dados [48] por:

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu - \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 h\nu x_e + \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 h\nu y_e - \dots \quad (3.23)$$

E na unidade cm^{-1} :

$$G_\nu = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 - \dots \quad (3.24)$$

Em que $\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ é o valor clássico da frequência do oscilador harmônico, $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ constantes de anarmonicidade. Como pode ser observado na figura 27, as energias entre os níveis convergem à medida que o número quântico vibracional aumenta, devido ao sinal negativo da expressão. O comportamento da vibração anarmônica é cada vez mais importante conforme o grau de excitação vibracional da molécula é aumentado.

Uma equação empírica que descreve de maneira razoável a curva de energia potencial é chamada de potencial de Morse [40]:

$$V(x) = D_e [1 - \exp(-\beta q)]^2 \quad (3.25)$$

Em que D_e é a energia de dissociação medida em relação ao mínimo da curva potencial e $\beta = \omega_e \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e h}}$ (ω_e e D_e) estão em cm^{-1} . A energia de dissociação da molécula D_e não é medida experimentalmente, uma vez que a molécula possui uma energia no ponto zero. A energia para dissociar uma molécula diatômica é encontrada a partir do nível $\nu = 0$ (D_0), que é maior do que o potencial de energia no mínimo [48].

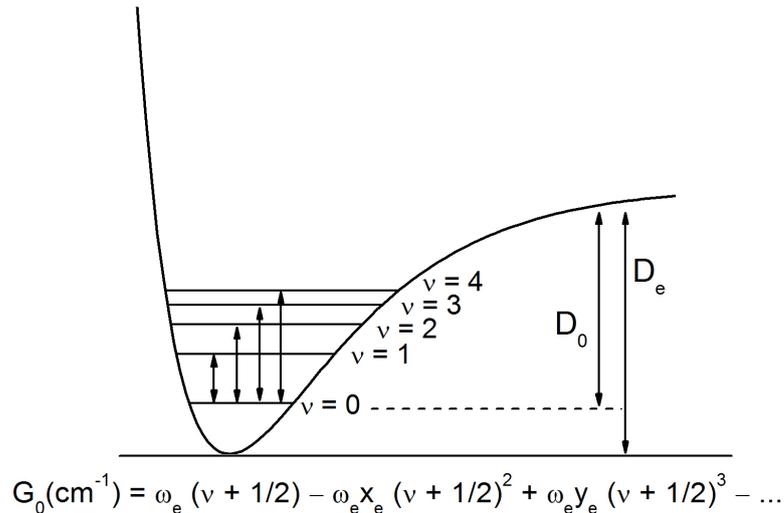


Figura 27 – Ilustração dos níveis de energia quantizados para o oscilador anarmônico onde D_e é a energia de dissociação medida em relação ao mínimo da curva potencial.

Como já mencionado, um átomo ou uma molécula que está em um nível (estado) quantizado estacionário com energia definida pode ser encontrado em outro nível quantizado, quando é exposta à radiação eletromagnética por um determinado tempo. Por meio da equação de Schrödinger e da teoria de perturbação dependente do tempo, é possível determinar uma solução aproximada (Apêndice C) em que determina-se que existe uma probabilidade de transição entre os estados. Essa probabilidade de transição apresentará um máximo quando a frequência de um agente perturbador (campo elétrico, por exemplo) é igual à frequência de transição entre dois estados quânticos considerados. Dessa forma, a absorção de luz pela matéria implica a assimilação de energia contida no fóton pela estrutura das moléculas em questão. Então, um átomo ou uma molécula pode absorver um quantum de energia e passar de um estado fundamental (estado de menor energia E_n) para um estado excitado (estado de maior energia E_m). A equação que denota essa transição é dada por $E_m - E_n = h\nu$ (Apêndice C). Até o momento, foram obtidos níveis de energia para modelos teóricos que explicam a transição entre estados para a espectroscopia molecular. No entanto, é necessário determinar as condições para que ocorra tal transição.

A probabilidade por unidade de tempo de ocorrer transição entre estados é dada pela regra de ouro de Fermi (Apêndice C). A partir dessa equação, no caso de uma molécula na aproximação de Born-Oppenheimer, considerando o acoplamento dipolo, ou seja, um campo elétrico polarizado aplicado ao sistema, é possível reescrevê-la (Apêndice C) como:

$$W_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{3\hbar} (E_0)^2 |\langle m | \hat{p} | n \rangle|^2 \rho(E_{mn}) \quad (3.26)$$

Em que o operador \hat{p} do momento de dipolo elétrico é $\hat{p}_x \hat{i} + \hat{p}_y \hat{j} + \hat{p}_z \hat{k}$. Então o momento de dipolo elétrico em função de seus elementos de matrizes é dado por:

$$|\langle m | \hat{p} | n \rangle|^2 = |\langle m | \hat{p}_x | n \rangle|^2 + |\langle m | \hat{p}_y | n \rangle|^2 + |\langle m | \hat{p}_z | n \rangle|^2 \quad (3.27)$$

E define-se, agora, o momento de transição de dipolo dado por $\langle m | \hat{p} | n \rangle$. Pode-se observar que a probabilidade de transição somente não é nula quando $\langle m | \hat{p} | n \rangle \neq 0$, isto é, as transições de primeira ordem somente ocorrem entre o estado inicial $|\psi_n\rangle$ e o estado final $|\psi_m\rangle$ quando o elemento de matriz responsável pela transição for diferente de zero. Essa condição tem significância de grande valia, pois dá origem às regras de seleção para a transição de dipolo elétrico, as quais determinam que transições são possíveis para absorção no infravermelho. Portanto, para haver absorção, uma das componentes do momento de transição do dipolo elétrico deve ser diferente de zero. Essa condição constitui a regra de seleção para que ocorra atividade no infravermelho.

Como o momento de dipolo depende de sua configuração nuclear, ou seja, depende do comprimento da ligação, quando a molécula vibra, o momento de dipolo pode variar. Dessa forma, pode-se expressar a variação do momento de dipolo a partir do equilíbrio em série de Taylor:

$$\vec{p} = \vec{p}_0 + \left(\frac{d\vec{p}}{dx} \right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\vec{p}}{dx^2} \right)_0 x^2 + \dots \quad (3.28)$$

Em que \vec{p}_0 é o vetor do momento de dipolo permanente e a derivada é considerada na posição de equilíbrio. Ao substituir no momento de transição do dipolo 3.27:

$$\langle m | \hat{p} | n \rangle = \vec{p}_0 \langle m | n \rangle + \left(\frac{d\vec{p}}{dx} \right)_0 \langle m | x | n \rangle + \dots \quad (3.29)$$

Pela condição de ortogonalidade, a primeira integral do segundo membro é nula. Quando $m=n$, a integral não é zero, porém não ocorre transição e $\langle m | \hat{p} | n \rangle$ será o valor do dipolo permanente e não mais do momento de transição.

Pode-se concluir, então, que a matriz de transição não é nula apenas quando há variação do momento de dipolo, ou seja:

$$\left(\frac{d\vec{p}}{dx}\right)_0 \neq 0 \quad (3.30)$$

A integral $\langle m|x|n\rangle$ também deve ser diferente de zero. O procedimento para resolver a integral em termos das autofunções do oscilador harmônico é utilizar propriedades de polinômios de Hermite [48]. Dessa forma, a regra de seleção para o oscilador harmônico é $\Delta\nu = \pm 1$, em que (+) significa absorção e (−) emissão. Como consequência, é esperada apenas uma banda vibracional no espectro de absorção no infravermelho (figura 26). No entanto, quando consideram-se termos de maior ordem na expansão em série de Taylor, ou seja, considerada a anarmonicidade mecânica para uma molécula diatômica, a regra de seleção passa a ser $\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ (figura 27).

O momento de transição pode ser interpretado como a medida do dipolo associado com o movimento dos elétrons durante a transição entre os dois estados envolvidos. Os valores das integrais na equação 3.27 determinam a intensidade no infravermelho, que é proporcional à probabilidade de transição (equação 3.26). Para a transição ser permitida, é preciso que pelo menos uma das integrais em 3.27 seja diferente de zero. Como consequência dessa condição, uma molécula diatômica homonuclear não apresenta espectro vibracional no infravermelho, pois seu momento de dipolo ainda é nulo durante a vibração.

3.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As bases da moderna espectroscopia no infravermelho por transformada e Fourier (FTIR) foram estabelecidas no final do século XIX. A. A. Michelson construiu um interferômetro e descreveu em suas publicações, em 1891 e 1892. Em 1892, Lord Rayleigh reconheceu que o interferômetro estava relacionado com um espectro por uma operação matemática chamada transformada de Fourier. A técnica foi pouco utilizada por mais de cinco décadas enquanto aguardava-se o desenvolvimento dos computadores que poderiam dar grande avanço nesse ramo [50].

Os instrumentos modernos de espectroscopia no infravermelho, como o FTIR, são baseados nos princípios de um interferômetro de Michelson, que recebe esse nome por ter seu princípio de funcionamento fundamentado na interferência da luz. Dessa maneira, torna-se necessário abordar, de forma concisa, o fenômeno de interferência.

3.4.1 INTERFERÊNCIA

Em 1802, o físico inglês Thomas Young demonstrou por intermédio de seu experimento de fenda dupla, para a luz, o fenômeno já conhecido para ondas em meios materiais: a interferência [43]. Quando as ondas se sobrepõem em diversos pontos ao longo de sua direção de propagação, é gerado o que se chama de um padrão de interferência. Esse padrão e sua visualização dependem de uma característica da fonte, que é chamada de coerência. Pode-se ter fontes coerentes e não coerentes. Somente fontes coerentes resultam em um padrão de franjas de interferência. Colocando de maneira simples, coerência é a medida de correlação entre as fases da onda medidas em diferentes pontos dessa onda.

Interferência, então, é o fenômeno cuja origem é a adição vetorial dos campos eletromagnéticos. A teoria da interferência óptica é baseada essencialmente no princípio da superposição linear de campos eletromagnéticos [52]. Para entender melhor o princípio da superposição, serão consideradas duas fontes pontuais F_1 e F_2 que irradiam luz monocromática e coerente, ilustradas na figura 28, num meio não polarizável (vácuo), dado por:

$$\vec{E}_{(1)} = \vec{E}_1 e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi_1)} \quad (3.31)$$

$$\vec{E}_{(2)} = \vec{E}_2 e^{i(\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi_2)} \quad (3.32)$$

As quantidades φ_1 e φ_2 são introduzidas para permitir diferença de fase entre as duas ondas. Como supõem-se fontes mutuamente coerentes, essa diferença de fase é constante.

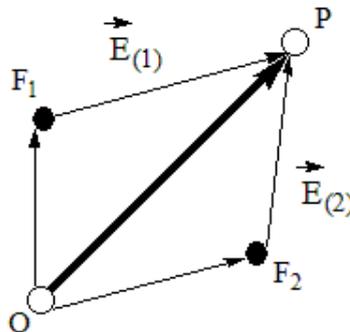


Figura 28 – Observação da interferência de duas fontes pontuais F_1 e F_2 emitindo ondas eletromagnéticas $\vec{E}_{(1)}$ e $\vec{E}_{(2)}$ monocromáticas e coerentes que se sobrepõem no ponto P .

A intensidade I de uma onda luminosa é definida como a média temporal do módulo do vetor de Poynting e, portanto, é proporcional à amplitude ao quadrado do campo

elétrico:

$$I = \langle \vec{S} \rangle \propto |E|^2 \quad (3.33)$$

O campo resultante \vec{E} vem da superposição \vec{E}_1 e \vec{E}_2 , isto é, da adição vetorial desses campos. Como a intensidade do campo é proporcional ao quadrado das amplitudes do campo elétrico, há:

$$I \propto E^* \cdot E = (\vec{E}_1 + \vec{E}_2) \cdot (\vec{E}_1^* + \vec{E}_2^*) = |\vec{E}_1|^2 + |\vec{E}_2|^2 + 2\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \cos \delta$$

Em que $\alpha = \vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r} + \varphi_1 - \varphi_2$. Em função das intensidades, há:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta \quad (3.34)$$

As intensidades $I_1 + I_2$ são devido à superposição dos campos provenientes dos feixes de luz provenientes das fontes que chegaram no ponto P. O último termo $\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta$ varia com a diferença de fase entre os campos e dá origem ao fenômeno chamado interferência. Ao analisar a equação 3.34, é possível observar que, quando o cosseno vale +1, a interferência é maior que a soma $I_1 + I_2$, ou seja, $\delta = 2m\pi$. Nesse caso, há a chamada interferência construtiva, em que a intensidade é máxima (figura 29). Quando o cosseno vale -1, a interferência é menor que a soma $I_1 + I_2$, ou seja, $\delta = (2m + 1)\pi$. Nesse caso, há a chamada interferência destrutiva (figura 29), em que a intensidade é mínima [52].

$$I_{\text{máxima}} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} = (\sqrt{I_1} + \sqrt{I_2})^2 \quad (3.35)$$

$$I_{\text{mínima}} = I_1 + I_2 - 2\sqrt{I_1 I_2} = (\sqrt{I_1} - \sqrt{I_2})^2 \quad (3.36)$$

E, no caso em que $I_1 = I_2 = I_0$, obtém-se $I_{\text{máxima}} = 4I_0$ e $I_{\text{mínima}} = 0$.

Quando se afirma que só fontes coerentes produzem interferência, são consideradas ondas eletromagnéticas monocromáticas e de amplitudes constantes. Porém, em casos reais, a amplitude e a fase variam com o tempo de maneira aleatória, produzindo, assim, intensidades de luz que flutuam rapidamente. Conseqüentemente, é possível definir uma função de correlação ou coerência mútua que dará origem a um padrão de interferência, que será chamado grau de coerência. Portanto, a interferência passa a variar de acordo com o grau de coerência. Para ir além dessa breve discussão, consultar a referência [43, 52].

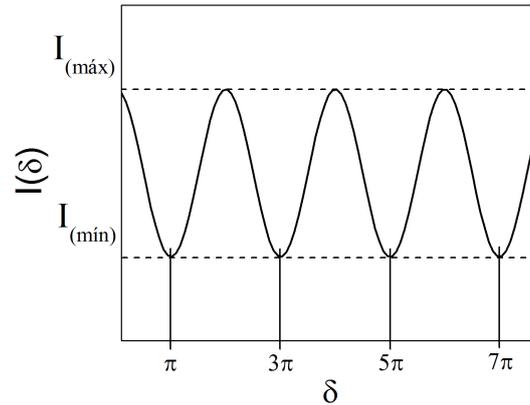


Figura 29 – Intensidade dos campos superpostos como função da diferença da fase ilustrando a interferência construtiva e destrutiva discutida no texto.

3.4.2 INTERFERÔMETRO DE MICHELSON E O INFRA-VERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Apesar dos grandes avanços na instrumentação dos espectrômetros, o projeto óptico básico ainda é o interferômetro de Michelson (figura 30). O interferômetro de Michelson é composto fundamentalmente por dois espelhos planos posicionados perpendicularmente um ao outro, em que um deles é fixo (E1) e o outro é móvel (E2), e por um divisor de feixes semitransparente (DF). O divisor de feixes é formado por um material (por um filme fino de germânio, por exemplo) depositado sobre uma janela de KBr. Quando a radiação emitida pela fonte o atinge, 50% da radiação incidente é transmitida para o espelho móvel (E2) e 50% é refletida para o espelho fixo (E1).

Os espelhos, por sua vez, refletem os feixes e estes voltam para o divisor (DF), em que há a recombinação das amplitudes das ondas, a qual sofre interferência (figura 30 e figura 31). A radiação que emerge do divisor de feixes (DF) em direção à amostra, e, em seguida, ao detector, é denominada radiação transmitida. O movimento do espelho E2 gera uma diferença de caminho óptico nos dois braços do interferômetro, conhecido como retardo óptico (δ). O padrão de interferência é observado ao se variar a posição de um dos espelhos. Note que ao se mover o espelho E2 de uma distância x , o retardo óptico será $\delta = 2x$. Isso ocorre, uma vez que a radiação tem que percorrer uma distância adicional x para alcançar o espelho e outra distância x para retornar ao ponto onde o espelho se encontrava antes de se mover (ida e volta) [50].

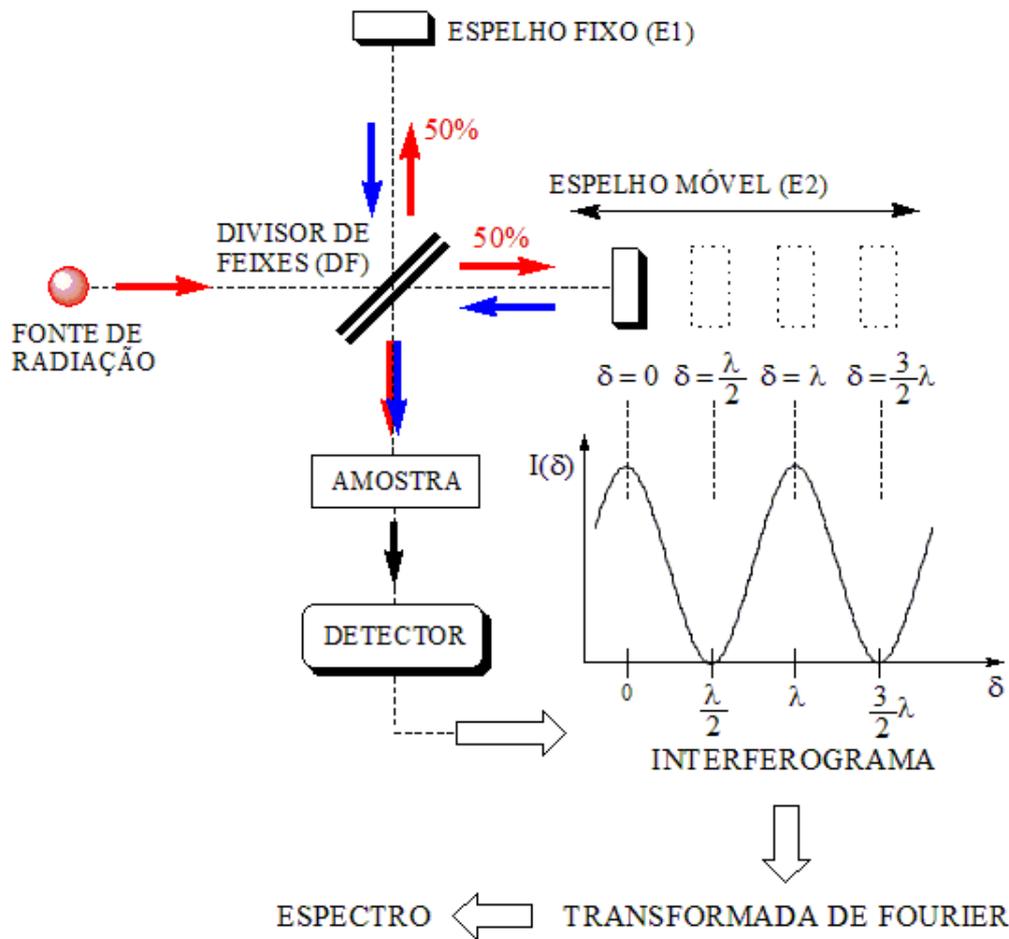


Figura 30 – Diagrama representando os principais componentes de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier. A figura ilustra também o interferograma obtido supondo uma radiação monocromática e a sua relação com o retardo do caminho óptico (δ) e a intensidade do interferograma em função do retardo óptico $I(\delta)$.

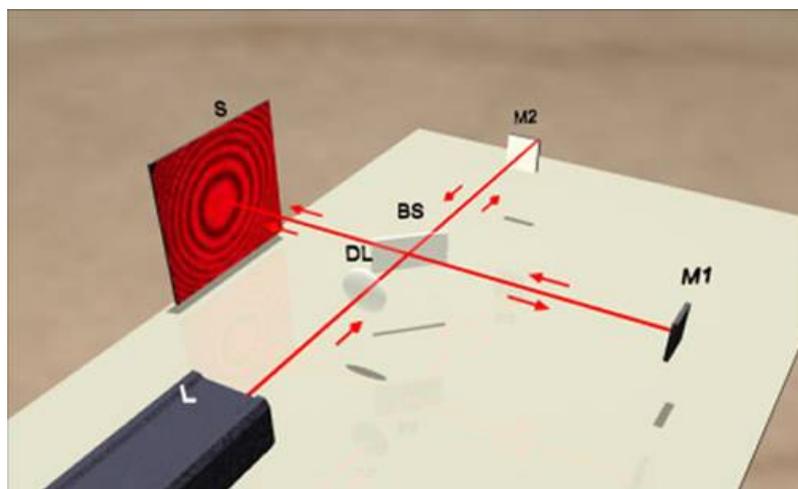


Figura 31 – Ilustração do Interferômetro de Michelson e o fenômeno de interferência no anteparo S. Na figura M1, é o espelho fixo; M2, é o espelho móvel; e, BS, é o divisor de feixes (BS, beamsplitter) [53].

Para um melhor entendimento de como o interferograma pode ser utilizado para medir uma radiação infravermelha, é considerada inicialmente uma radiação monocromática de comprimento de onda λ passando pelo instrumento (figura 30). A intensidade observada no detector é dada pela equação 3.34, em que $\alpha = kr = \frac{2\pi}{\lambda}\delta$:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}\delta\right) \quad (3.37)$$

Como os dois feixes são refletidos e transmitidos de maneira igual pelo divisor DF, há $I_1 = I_2 = I_0$. E, observando que $I(0) = 4I_0$, reescreve-se a equação 3.37 da seguinte maneira:

$$I = 2I_0 \left[1 + \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}\delta\right)\right] = \frac{1}{2}I(0) \left[1 + \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}\delta\right)\right] \quad (3.38)$$

Quando o caminho óptico de ambos os braços do interferômetro, ou seja, os dois espelhos, é equidistante do divisor DF, obtém-se um retardo óptico de $\delta = 0$. Os dois feixes que atingem o detector estarão em fase e as amplitudes se reforçam mutuamente, isto é, combina-se construtivamente tornando a intensidade um ponto de máximo (figura 30). Se o movimento do espelho é dado por uma distância de um quarto do comprimento de onda que a fonte emite ($x = \lambda/4$), o retardo óptico é dado por $\delta = \lambda/2$ e o feixe emergente será o resultado da soma dos dois feixes fora de fase a 180° , os quais se recombinam destrutivamente (figura 30). O sinal passa por uma série de máximos e mínimos, conforme ilustrado na figura 28. Os valores máximos são observados quando os retardos ópticos forem múltiplos inteiros do comprimento de onda ($\delta = n\lambda$; $n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$). A intensidade do sinal tem pontos de mínimos quando $\delta = (n + 1/2)\lambda$ quando $n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$. Assim, uma radiação monocromática incidente sai do sistema como um sinal cosseno, cuja amplitude é função da posição do espelho móvel [50]. Portanto, à medida que o espelho E2 se move continuamente, o resultado do interferograma pode ser descrito [50] pela seguinte equação:

$$I(\delta) = \frac{1}{2}I(\bar{\nu})[1 + \cos(2\pi\bar{\nu}\delta)] \quad (3.39)$$

Por uma questão de conveniência, a equação 3.39 foi colocada em termos do número de onda ($\bar{\nu} = 1/\lambda$). O termo $I(\bar{\nu})$ corresponde à intensidade da fonte de radiação. O fator $1/2$ é utilizado, pois apenas 50% da radiação inicial alcança o detector. O fator dentro do parêntese corresponde ao termo que representa a defasagem das vibrações luminosas. Dessa maneira, todo o domínio espectral é observado simultaneamente. Na ausência da amostra, a expressão corresponde à intensidade do feixe resultante. Matematicamente, pode-se definir o interferograma como a soma de todas as interações construtivas e des-

trutivas para todas as frequências presentes na fonte [50].

$$I(\delta) = \sum_{\bar{\nu}_i} \left\{ \frac{1}{2} I(\bar{\nu}) [1 + \cos(2\pi\bar{\nu}_i\delta)] \right\} \quad (3.40)$$

Uma fonte típica de infravermelho emite um contínuo de radiação eletromagnética, e, assim, pode-se reescrever a equação 3.40 como uma integral. Dado que só o termo entre parênteses não é uma constante, limita-se à seguinte equação:

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} I(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu} \quad (3.41)$$

O interferograma é descrito pela equação 3.41 e o interferograma (intensidade versus tempo) é medido fisicamente, porém a informação em termos da intensidade versus o tempo não é muito útil para o estudo espectroscópico. Em espectroscopia, é mais esclarecedor para a análise de grupos funcionais obter o espectro relacionando-se as intensidades versus números de onda. Se a forma matemática do interferograma é conhecida, $I(\delta)$ como uma função de δ , é possível calcular o espectro correspondente usando a técnica matemática conhecida como Transformada de Fourier [50]. A expressão para o espectro é dada por:

$$I(\bar{\nu}) = \int_0^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \quad (3.42)$$

Em que $I(\bar{\nu})$ é a intensidade do espectro como função do número de onda $\bar{\nu}$. O espectro que se obtém é a transformada de Fourier do interferograma (figura 32).

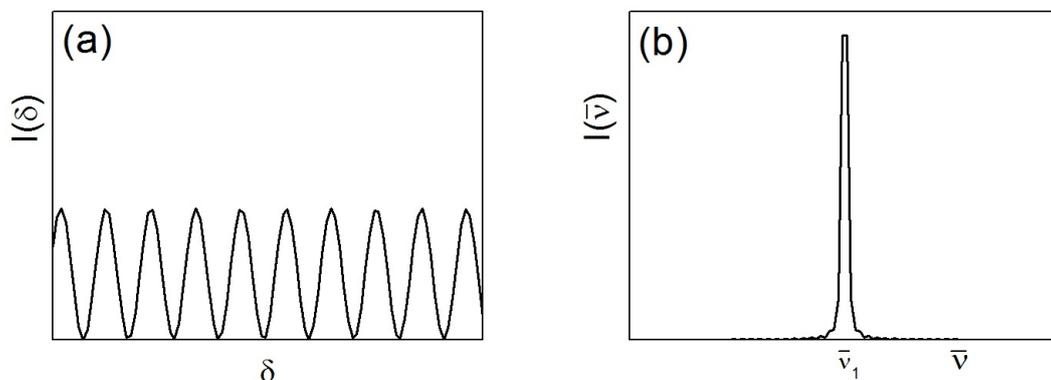


Figura 32 – (a) Ilustração do interferograma $I(\delta)$ e (b) o respectivo espectro em função do número de onda $I(\bar{\nu})$ de uma fonte de frequência única.

Essencialmente, a transformada de Fourier consiste em, dada uma quantidade f como função do tempo $f(t)$, determinar a correspondente quantidade g como função da frequência $g(\omega)$, geralmente como um número complexo que também indica a fase, e vice-versa. A técnica matemática da Transformada de Fourier permite converter os dados obtidos no interferômetro para frequências individuais (amplitude do sinal versus tempo), em dados que permitem apresentar o espectro da intensidade em função da frequência. De acordo com o teorema, pode-se expressar, da seguinte forma, as funções:

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (3.43)$$

$$g(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{i\omega t} dt \quad (3.44)$$

Aqui, não será demonstrado o teorema. Apenas será feito o uso de sua propriedade, em que uma função opera em um espaço e a outra no espaço recíproco. Para mais informações sobre o teorema, consultar [54].

Experimentalmente, uma fonte de luz não é completamente monocromática. Existe sempre uma largura de linha, uma propagação de frequência finita centrada sobre a frequência média nas melhores fontes monocromáticas existentes. Se a luz não é monocromática, há uma composição espectral dada pela função $G(\omega)$, e a intensidade variará dependendo do espectro em particular, pois a emissão proveniente de diferentes comprimentos de onda gerará um padrão de interferência para uma análise espectral. Portanto, a expressão 3.42 deve ser modificada e adequada à situação, não considerada mais uma fonte monocromática. Por conveniência, a distribuição espectral será representada em termos do número de onda, já que ω e k são proporcionais ($\omega = ck$ no vácuo). Então, na equação 3.42, não se retira o termo da radiação da fonte, pois não considerado mais uma constante, já que não se trata da emissão em um único comprimento de onda. A equação pode ser escrita na forma:

$$\begin{aligned} I(\delta) &= \int_0^{\infty} G(k) [1 + \cos(k\delta)] dk = \\ &= \int_0^{\infty} G(k) dk + \int_0^{\infty} G(k) \frac{e^{ik\delta} + e^{-ik\delta}}{2} dk = \frac{1}{2} I(0) + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} G(k) e^{ik\delta} dk \end{aligned}$$

$$W(\delta) = 2I(\delta) - I(0) = \int_{-\infty}^{\infty} G(k)e^{ik\delta} dk \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad (3.45)$$

Em que $I(0)$ é a intensidade para uma diferença de caminho nula. E as funções $W(\delta)$ e $I(\delta)$ constituem o par de Transformada de Fourier. Por consequência:

$$G(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} W(\delta)e^{ik\delta} d\delta \quad (3.46)$$

A equação 3.46 é a distribuição espectral e a Transformada de Fourier da função da intensidade 3.45. Experimentalmente, a função $W(\delta)$ é substituída por $f(t)$, pois, como já visto, o interferograma se move com velocidade constante e os dados são medidos em intervalos de tempo (intensidade versus tempo). De maneira análoga, $G(k)$ é substituída por uma função $g(\omega)$, pois a transformada de Fourier é feita para converter os dados do interferograma para uma função da intensidade num domínio de frequências.

As equações 3.41, 3.42, 3.45 e 3.46, que representam os dois pares da Transformada de Fourier (monocromática e não monocromática), contêm as informações para obter os respectivos espectros. No entanto, a integração de menos infinito a mais infinito não se pode realizar, visto que, em um instrumento real de FTIR, o deslocamento do espelho móvel não pode ser estendido ao infinito. Como consequência dessa situação, faz-se necessário introduzir um tratamento matemático chamado apodização. A apodização é feita por meio de funções matemáticas que consistem em multiplicar o interferograma por uma função. Ela é necessária para minimizar as alterações devido a fatores instrumentais. Essas alterações são consequência do deslocamento finito do espelho móvel do interferômetro, que causa o truncamento na coleção de dados obtidos. Portanto, a apodização avalia o interferograma, que será convertido em um espectro, e seleciona uma região de interesse com a finalidade de reduzir picos laterais que influenciam, de maneira negativa, o espectro final. Os processos matemáticos de apodização mais comuns, disponíveis na maioria dos instrumentos FTIR, são as apodizações boxcar e triangular. Detalhes sobre essas apodizações são encontrados na referência [50]. Entretanto, existem outras funções, inclusive mais complexas que essas, para esse truncamento [50].

Uma solução para o problema é assumir que a fonte irradia um pulso finito de ondas senoidais. Considera-se esse caso particular, cuja função $f(t)$ representa um trem de ondas finito. A variação no tempo desse trem de ondas em relação ao movimento do

espelho móvel do interferômetro é dada em termos da função:

$$f(t) = \begin{cases} e^{-i\omega t} dx, & \text{se } -\frac{\tau_0}{2} < t < \frac{\tau_0}{2} \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (3.47)$$

Fazendo a transformada de Fourier com a equação 3.43, 3.44, obtém-se:

$$g(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\frac{\tau_0}{2}}^{\frac{\tau_0}{2}} e^{i(\omega - \omega_0)t} dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\frac{\tau_0}{2}}^{\frac{\tau_0}{2}} \cos[(\omega - \omega_0)t] dt = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin[(\omega - \omega_0)\frac{\tau_0}{2}]}{\omega - \omega_0} \quad (3.48)$$

Para a parte real da função $f(t)$. Ao representar o trem de ondas finito, há a transformada de Fourier $g(\omega)$ e a distribuição espectral dada por $G(\omega) = |g(\omega)|^2$ (figura 33).

$$G(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{\sin^2[(\omega - \omega_0)\frac{\tau_0}{2}]}{(\omega - \omega_0)^2} \quad (3.49)$$

Em virtude de todos os aspectos mencionados, entende-se que o interferograma e o correspondente espectro são relacionados pela Transformada de Fourier. A técnica de se obter um espectro de um interferograma gerado pelo padrão de interferência no interferômetro de Michelson é chamada Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, com abreviação FTIR (sigla em inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*).

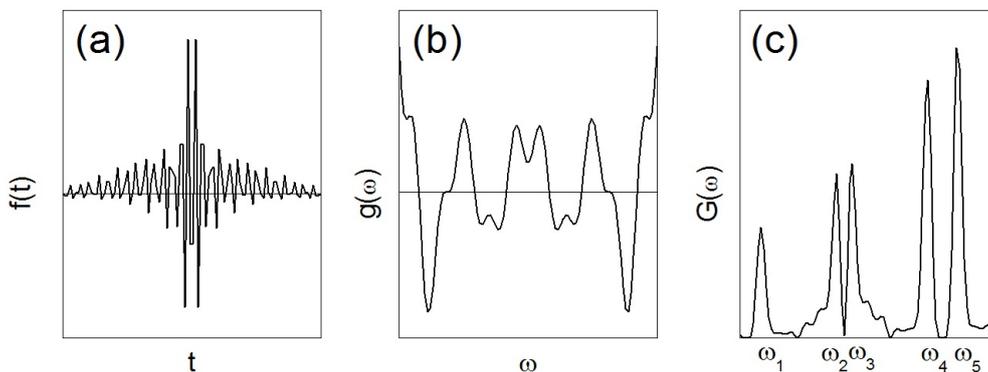


Figura 33 – Ilustração da obtenção de um espectro considerando uma fonte de apenas cinco frequências. Em (a), há a representação gráfica do tempo em relação ao movimento do espelho, função $f(t)$. Em (b), a Transformada de Fourier $g(\omega)$ de $f(t)$ e, em (c), a distribuição espectral $G(\omega)$ para as cinco frequências.

A figura 34 ilustra o interior e o caminho óptico do equipamento FTIR utilizado no laboratório de Espectroscopia de Materiais do Departamento de Física da UFJF. Espectrômetro modelo VERTEX 70 da empresa Bruker.

Um espectrômetro, fundamentado no princípio interferométrico tem suas características básicas na presença de uma fonte de radiação, um detector, um interferômetro e um compartimento onde é colocada a amostra. Dessa forma, algumas considerações sobre sua instrumentação são necessárias. Não obstante a existência de um número considerável de fabricantes, nenhuma diferença significativa é apresentada pelos modelos. Dado o exposto, a discussão é baseada nos componentes principais de um equipamento FTIR, e alguns detalhes técnicos não serão abordados.

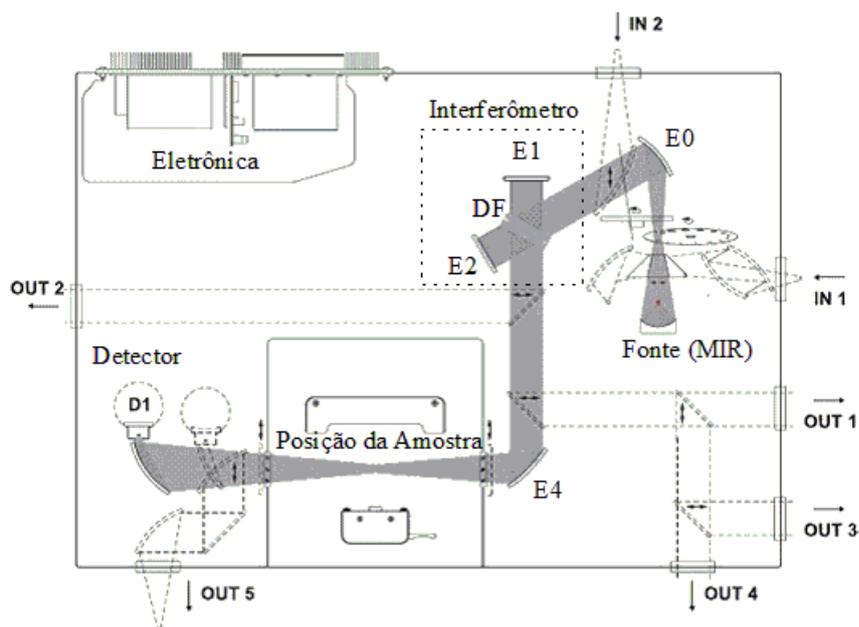


Figura 34 – Parte interna e caminho óptico do espectrômetro FTIR modelo VERTEX 70.

A radiação policromática, proveniente da fonte MIR (infravermelho médio), é colimada por meio do espelho E0 e direcionada para o interferômetro, quando incide sobre o divisor de feixes DF (já discutido anteriormente). Ao passar pelo interferômetro, o feixe se torna modulado (feixe de intensidade flutuante). A radiação é recolimada no divisor de feixes DF e direcionada para o espelho E4, que, por sua vez, focaliza o feixe na amostra. Após passar pelo compartimento da amostra, a radiação é transmitida para o detector. A eletrônica associada ao detector é feita de tal maneira que responda somente a sinais flutuantes, que possam ser emitidos pela amostra ou por alguma fonte quente próxima. Vale ressaltar, novamente, que cada interferograma gerado é o somatório de cada frequência modulada, contendo toda informação espectral que se encontra na região

do detector que apresenta sensibilidade. A calibração e o alinhamento dos equipamentos com transformada de Fourier são feitos automaticamente pela utilização de um laser. Quase todos os modelos e todas as marcas fazem uso de lasers de He-Ne, radiação 632,8 nm, com potências da ordem de 0,3 a 0,6 mW. A função do laser é monitorar a posição do espelho móvel durante a varredura. As variações do padrão de interferência são usadas como calibração interna para a escala espectral de número de onda. Sua precisão pode ser da ordem $0,01 \text{ cm}^{-1}$ [55].

O espectro obtido sem a presença da amostra será o espectro da própria emissão da fonte. Comumente, essa etapa (*background*) é realizada para eliminação de um “fundo” que influencia de forma negativa o espectro. O espectro de fundo inclui contribuições do instrumento e do meio ambiente. Grande parte da contribuição ambiental se deve à absorção de gases atmosféricos, como vapor d’água e dióxido de carbono (CO_2). Todos os elementos ópticos do equipamento contribuem para o espectro de fundo. A forma global do espectro de fundo é determinada pelo espectro da fonte, o qual, por sua vez, é determinada por sua temperatura [51].

A resolução de um espectrômetro é a medida da qualidade do instrumento de distinguir picos que estão próximos, ou seja, corresponde à diferença mínima entre dois números de onda. Durante a varredura que o equipamento faz, por intermédio do movimento do espelho, gera-se a intensidade do interferograma, que é medida pelo detector para a diferença de caminho óptico. Em muitos instrumentos, isto é aproximadamente a cada 0,6 microns [51]. Portanto, há uma relação entre a resolução e o caminho óptico (tabela 6) dada por:

$$\text{Resolução} \propto \frac{1}{\delta} \quad (3.50)$$

Em que δ é a diferença de caminho óptico máximo por varredura (*scan*).

Tabela 6 – Relação entre resolução instrumental, diferença de caminho óptico e translação do espelho para o interferômetro de Michelson [51].

Resolução (cm^{-1})	δ (cm)	Translação do espelho (cm)
8	0,125	0,0625
4	0,25	0,125
2	0,5	0,25
1	1,0	0,5
0,5	2,0	1,0

De acordo com a teoria, pode-se facilmente medir espectros com alta resolução pelo movimento adicional do espelho. A varredura de alta resolução pode conter mais informações do que varreduras com pouca resolução. Este seria um argumento em favor de se obterem os espectros de amostras com a maior resolução possível. Isto não é possível, pois varreduras com alta resolução proporcionam um maior ruído no espectro, dado pela relação [51] a seguir:

$$\text{SNR} \propto \text{Resolução} \quad (3.51)$$

Em que SNR é a relação do sinal e do ruído (*Signal-to-noise*). Como a alta resolução é denotada por um pequeno número, de acordo com a relação 3.51, alta resolução oferece um maior ruído. A escolha dessa resolução depende da amostra em estudo. Sólidos e líquidos têm suas moléculas formando um conjunto, e suas bandas no infravermelho podem ter 10 cm^{-1} de largura ou mais. Portanto, resoluções de 4 cm^{-1} e 8 cm^{-1} são mais utilizadas. Espectros de amostras gasosas são geralmente realizados com uma resolução de 2 cm^{-1} ou mais alta [51].

Outros parâmetros devem ser levados em consideração, como o número de varreduras N (*scans*) a se fazer e o tempo de análise T . A relação que define esses parâmetros é dada por:

$$\text{SNR} \propto N^{\frac{1}{2}} \quad (3.52)$$

$$T \propto N \quad (3.53)$$

Portanto, há a relação entre o tempo de análise e a resolução dada por:

$$T \propto \frac{1}{\text{Resolução}} \quad (3.54)$$

Para cada varredura e alta resolução, há uma diferença maior de caminho óptico do que para a baixa resolução. Obviamente, é preciso um maior tempo para mover o espelho um longo caminho. Como resultado, varreduras com alta resolução levam um maior tempo para uma análise do que varredura de baixa resolução. As relações 3.51 e 3.54 mostram que alta resolução cria dois problemas. Varreduras com alta resolução geram mais ruído e levam mais tempo do que baixa resolução. Em geral, a escolha da utilização de alta resolução é adequada a amostras específicas. No entanto, todas essas escolhas variam de acordo com a amostra em estudo [51].

As medidas espectroscópicas podem ser feitas em transmitância ou absorbância em um equipamento FTIR. Transmitância é definida como a razão entre a intensidade que atravessa o material e a intensidade de luz que incide sobre o material [51].

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (3.55)$$

Nenhuma quantidade de luz é absorvida pela amostra quando $T = 1$ ($I_t = I_0$). Portanto, quando $T < 1$, alguma fração da radiação foi absorvida pelo material. A absorbância de um sistema é dada pela equação:

$$A = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad (3.56)$$

E a absorbância também é dada em função da concentração das moléculas em uma amostra, relação conhecida como Lei de Beer-Lambert:

$$A = -\log(T) = \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon lc \quad (3.57)$$

Em que: ε é a absorvidade, l é o caminho óptico e c é a concentração. A lei de Beer-Lambert faz referência a uma análise quantitativa de um sistema, em que a atenuação da intensidade da radiação depende da concentração da substância a ser estudada. Para uma solução de concentração c , quanto maior o caminho óptico l maior a possibilidade de moléculas absorverem a radiação e, portanto, maior é a atenuação da intensidade da luz. A absorbância e a transmitância são relacionadas matematicamente, e é comum o *software* de um equipamento FTIR fazer a conversão de um para outro. Quando a conversão é feita, apenas há mudança no eixo y, e as posições dos picos não são afetados. É habitual encontrar na literatura espectros plotados em transmitância ou em absorbância. A porcentagem da transmitância [51] é dada pela relação:

$$\%T = 100 \times \left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad (3.58)$$

4 *ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA*

4.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Basicamente, a biomassa celulósica é composta de cadeias de celulose unidas entre si por ligações de hidrogênio. Essas longas fibras celulósicas são, por sua vez, recobertas por hemiceluloses e ligninas. A porção de celulose, hemicelulo e lignina da biomassa representa algo em torno de 90% da massa seca dos materiais lignocelulósicos [6].

A partir da década de 30, por meio do desenvolvimento dos métodos de cálculo de coordenadas normais, a atribuição das frequências observadas passou a ter uma sólida estrutura matemática. Nesse sentido, o trabalho de Dennison [56] foi pioneiro na exposição dos métodos que podem ser utilizados para estudar os espectros de infravermelho de moléculas poliatômicas. A aplicação das propriedades de simetria e da teoria de grupo¹ permitiu que as atribuições de frequências não fossem puramente empíricas, mas tivessem base matemática. Foram fundamentais os trabalhos de Wilson [57], que estudou vibrações moleculares normais de moléculas poliatômicas, e de Dennison [58], que aplicou os métodos teóricos de seu primeiro trabalho citado acima à interpretação de espectros infravermelho de cinco moléculas poliatômicas (CO_2 , H_2O , NH_3 , haletos de metila e CH_4), entre outros. No entanto, a análise de coordenadas normais era empregada apenas a moléculas relativamente simples e, mesmo assim, isto era uma tarefa demorada.

Os espectros de moléculas poliatômicas oferecem maior dificuldade devido ao fato da existência de várias distâncias internucleares, e de várias constantes de força das ligações químicas, e assim por diante, que devem ser determinadas simultaneamente. No caso de polímeros, sua grande assimetria e seu polimorfismo levam a cálculos extremamente com-

¹ Permite conhecer, por meio da simetria das moléculas, o número de vibrações ativas no infravermelho e no Raman e a degenerescência das vibrações.

plexos, impossibilitando a determinação via cálculo de coordenadas normais, das vibrações normais [59].

Na década de 1950 e nos anos seguintes, a espectroscopia no infravermelho foi introduzida no estudo da celulose. Diversos estudos resultaram atribuições de várias bandas de absorção e seus respectivos grupos atômicos. Além dos grupos atômicos como CH_2 , CH , $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, grupos OH e água ligada também poderiam ser identificados [17]. A interpretação de espectros no infravermelho de moléculas pequenas foi uma grande contribuição para a física molecular. Vários autores contribuíram, de forma relevante, para o avanço da pesquisa desse polímero em questão. Alguns deles como H. J. Marrinan e J. Mann estudaram por espectroscopia no infravermelho as modificações cristalinas em celulose [60, 61]. D. W. Jones estudou via estereoquímica possíveis estruturas de cristal para a celulose e suas modificações [62]. C. Y. Liang e R. M. Marchessault, utilizando espectros no infravermelho de polissacarídeos, estudaram celulose nativa na região de $640\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. F. G. Person, R. M. Marchessault e C. Y. Liang também contribuíram para o estudo no infravermelho de polissacarídeos [63, 64]. B. D. Saksena, K.C. Agarwal e S. J. Jauhri apresentaram resultados anteriores revisando-os e interpretando-os de forma crítica, com base na estrutura de cadeia da celulose I como monoclinica [65].

Vale ainda ressaltar o trabalho de Masamichi Tsuboi (1957), que estudou Linho natural e deslignificado, fibras de ramie (plantas herbáceas) e algodão. O autor atribui um forte dicroísmo, em que é possível uma estrutura de cristal da celulose, à posição de algumas bandas no infravermelho e propõe que as ligações de hidrogênio do grupo OH são dispostas principalmente ao longo do eixo das fibras, em vez de na direção perpendicular [66]. C. Y. Liang e R. M. Marchessault (1959) se empenharam para a interpretação do espectro de celulose na tentativa de relatar seus componentes, em termos da conformação da cadeia, e sua estrutura cristalina, a partir de amostras de valonia ventricosa (espécie de alga), ramie e celulose bacteriana [67]. E R. H. Marchessault (1962) aplicou espectroscopia no infravermelho a polissacarídeos de madeira. De acordo com o autor, empiricamente, em uma primeira aproximação, uma boa parte de um espectro de polímero pode ser considerada como um composto de diversas bandas que surgem a partir dos grupos de componentes no interior da unidade do monômero. Portanto, é esperada a contribuição de vários açúcares no espectro de holocelulose e, no caso da madeira, também deve ser considerado um número de bandas devido à lignina. Conhecendo os monômeros que originam o polímero e os espectros de alguns de seus radicais, o autor propõe as absorções e suas respectivas atribuições para o espectro no infravermelho de madeira [59]. A lignina também é estudada para fins de sua caracterização por espectroscopia no infravermelho. O primeiro espectro de ligninas foi publicado em 1948 [68], quando foi feito o espectro infravermelho de lignina nativa de spruce (árvore do gênero *Picea*-coníferas) por métodos diferentes de preparação da amostra. Em 1960, H. L. Hercert [69] investigou lignina nativa

de cinco diferentes gêneros de coníferas e ligninas preparadas de madeira (após receber tratamentos químicos) e verificou alterações introduzidas na estrutura básica da molécula de lignina por procedimentos de isolamento, como o processo sulfito e kraft, observando variações na estrutura de ligninas nativas de acordo com os gêneros de coníferas. Muitos outros autores contribuíram de maneira significativa para a caracterização de lignina por espectroscopia no infravermelho. Mais referências de como se deu esse avanço são encontradas em [17], assim como importantes absorções no infravermelho de bandas da lignina, que serão discutidas no decorrer deste capítulo.

A espectroscopia avançou muito com o advento de computadores. Aprimorou a utilização dos equipamentos experimentais e também contribuiu para o desenvolvimento de cálculos mais complicados. Com o progresso dos computadores, os polímeros e as moléculas relativamente grandes podem ser estudados de maneira sofisticada, baseando-se numa estrutura matemática sólida para a análise vibracional. Nesse sentido, os trabalhos de R.G. Snyder, G. Zerbi [70, 71] e J.J. Cael, K.H. Gardner, J. L. Koenig, J. Blackwell, P. D. Vasko [72, 73, 74] contribuíram significativamente. Vale ainda ressaltar o trabalho de J. J. Cael, K. H. Gardner, J. L. Koenig, e J. Blackwell, que descreve uma análise de coordenada normal para uma cadeia de celulose isolada [74]. Os autores compararam dados observados por espectroscopia Raman e infravermelho de amostras de celulose cristalina I da parede celular de algas (*Valoniopsis ventricosa*) [75] com os dados obtidos por cálculos de coordenada normal. As frequências calculadas mostram boa concordância com os dados observados no infravermelho e no raman.

Com o advento da transformada de Fourier, há cerca de 20 anos, os métodos espectroscópicos se generalizaram e, hoje, encontram-se incorporados nos procedimentos de rotina para investigar a composição de materiais lignocelulósicos e de seus constituintes.

Em geral, as bandas principais de celulose no infravermelho são atribuídas com sucesso. O avanço da instrumentação do infravermelho, por meio do espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), permitiu o refinamento de um número grande de estudos, anteriormente adquiridos com o auxílio de espectrofotômetro de dispersão [76].

É possível, por exemplo, adquirir celulose microcristalina (alto grau de pureza), caracterizá-la e compará-la com fibras encontradas na natureza que possuam esse constituinte. Recentemente, foi feito um estudo com as mudanças químicas causadas em fibra de bambu e celulose microcristalina após hidrólise com ácido fórmico. Foram observadas degradações na estrutura da fibra e da celulose [77]. Atualmente, são muitos os trabalhos publicados com o uso da técnica de FTIR para a caracterização de biomassa lignocelulósica, mas é difícil rastrear um número real que indique uma quantidade de trabalhos publicados na área. Estudos recentes são feitos tanto para atribuir as posições de bandas

no infravermelho quanto para detectar mudanças químicas e físicas causadas após tratamentos químicos [77-85]. Algumas dessas e outras referências serão mais bem relatadas no decorrer da apresentação dos resultados neste capítulo.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 AS VARIEDADES DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR *in natura*

As amostras de bagaço de cana-de-açúcar, biomassa empregada no presente trabalho, foram cedidas pelo Centro de Tecnologia Canavieira, CTC - Piracicaba-SP ao curso de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial da Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP. A amostragem e os tratamentos químicos foram realizados pelo aluno Rafael Rodrigues Philippini [11] sob a orientação do Professor Dr. Sílvio Silvério da Silva. As variedades de bagaço de cana *in natura* e pré-tratadas foram enviadas para a Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF. As amostras das variedades de bagaço são apresentadas na tabela 7.

Tabela 7 – Variedades de bagaço de cana-de-açúcar.

Variedade	Forma de identificação
1	CTC-9
2	CT99-1906
3	SP81-3250
4	RB86-7515
5	CT99-1902

4.2.2 PRÉ-TRATAMENTOS DAS VARIEDADES DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

As amostras de bagaço *in natura* foram moídas em um moinho de facas rotatórias MARCONI MA-680 e peneiradas em uma malha de mash 20. Para o experimento, foi utilizada apenas a fração obtida com o uso da peneira.

As amostras de bagaço extraído foram submetidas à extração com água, seguida de etanol, em equipamento *Soxhlet*. Foram utilizados ciclos de 24 horas para cada solvente, trocado a cada 12 horas.

As amostras de celulignina foram submetidas à hidrólise ácida com ácido sulfúrico diluído sob as condições de 2% H_2SO_4 m/v, temperatura de 150°C e 30 minutos de

tempo de residência. Foram utilizados reatores de aço inox tipo “êmbolo” de 500 ml e, em seguida, foram acondicionados em banho de silicone. Após o término do processo, as amostras foram resfriadas e filtradas a vácuo para a remoção do hidrolisado. A celulignina foi lavada até pH neutro e seca em temperatura ambiente.

As amostras de polpa celulósica foram submetidas à hidrólise alcalina com hidróxido de sódio diluído sob as condições de 1% de NaOH m/v, temperatura de 100°C e 30 minutos de tempo de residência. Foram utilizados, como reatores, frascos Erlenmeyer de 250 ml acondicionados em autoclave elétrica. Após o término do processo, as amostras foram resfriadas e filtradas a vácuo para a remoção do licor preto. A celulignina foi lavada até pH neutro e seca em temperatura ambiente. A figura 35 apresenta, de forma simplificada, o pré-tratamento dado às amostras de bagaço. Para maiores detalhes, consultar [11].

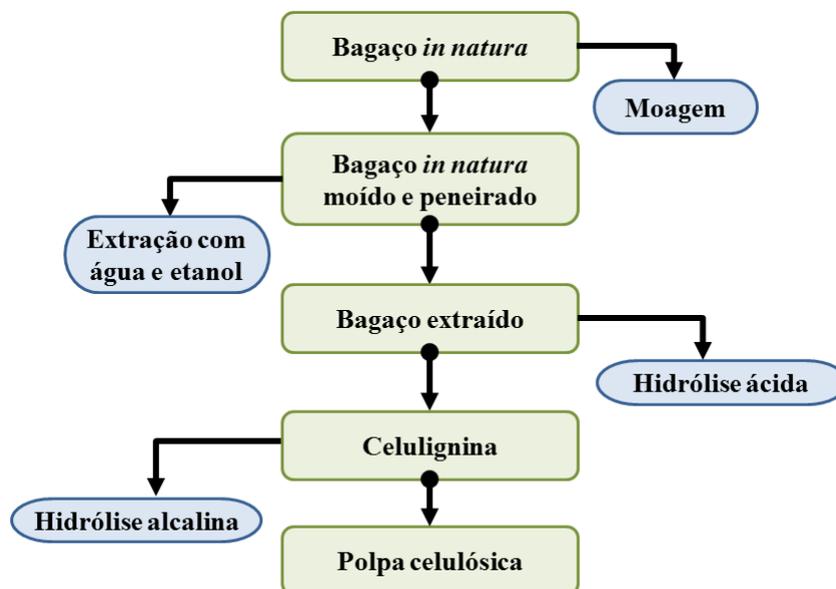


Figura 35 – Fluxograma resumido do pré-tratamento realizado nas variedades de bagaço de cana-de-açúcar

4.2.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BAGAÇO *in natura* E PRÉ-TRATADOS PARA A ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA NO INFRAVERMELHO MÉDIO (FTIR)

As pastilhas de brometo de potássio (KBr) são frequentemente usadas para a análise de sólidos na espectroscopia molecular no infravermelho médio. A qualidade das pastilhas feitas com o KBr é influenciada pelo preparo. Portanto, a preparação do disco de KBr está relacionada com a qualidade do espectro obtido. As partículas de KBr e da amostra não podem ter tamanhos maiores que 2,5 μm , para que não haja dispersão da radiação infravermelha e para que não haja possíveis variações na linha de base. A pastilha de KBr,

se não ficar translúcida, pode resultar em um espectro de baixa resolução, pois limita a radiação que passa através do disco. Esse efeito pode ocorrer quando há, por exemplo, a distribuição da amostra desigual na pastilha, a amostra ou KBr em excesso, a absorção de água do meio ambiente, a pouca pressão e/ou curto espaço de tempo da aplicação de pressão no momento de fazer a pastilha. É possível ocorrer a formação de um disco opaco ou de um tom mais escuro devido à oxidação da amostra utilizada. Pontos brancos na pastilha indicam que a amostra não está espalhada de forma homogênea quando misturada no KBr. Por fim, o tamanho dos cristais da amostra resulta em espalhamento da radiação particularmente em maiores números de onda. Em geral, variações da linha de base estão relacionadas à baixa dispersão da amostra e a partículas de tamanho elevado, que ocasionam a dispersão do feixe infravermelho.

Antes de realizar uma medida no espectrômetro, é necessário fazer a leitura de *background*. Usualmente, a medida é obtida com uma pastilha KBr sem a presença de amostra. Entretanto, pastilhas de KBr podem ter diferenças em suas espessuras e apresentarem propriedades ópticas distintas. Portanto, deve-se ter um procedimento padrão para a preparação de amostras a partir da utilização de discos de KBr. Pode-se, também, realizar a leitura de *background* sem pastilhas de KBr, devido à dificuldade de se conseguir reproduzir as mesmas condições para vários discos de KBr.

As amostras de bagaço *in natura* e pré-tratadas foram caracterizadas no infravermelho sem receber nenhuma preparação para a realização da medida no FTIR. O KBr utilizado de grau espectroscópico foi colocado em uma mufla de 500 °C durante 6 horas e, depois, permaneceu em estufa à temperatura de 140 °C durante 72 horas. Foi realizada a medida das massas de KBr e da amostra separadamente em uma balança (figura 36). Em seguida, foram feitas pastilhas misturando 300 mg de brometo de potássio (KBr) de grau espectroscópico junto a 3 mg de amostra. A mistura é realizada em um almofariz de ágata a fim de tornar a pastilha homogênea (figura 37) e, utilizando uma prensa hidráulica ATLASTM da SPECAC 25T (figura 38), foi compactada a uma pressão de 10 Kgf.cm⁻² durante 3 minutos. O procedimento para a obtenção da pastilhas resulta a formação de um disco com 13 mm de diâmetro e aproximadamente 2 mm de espessura (figura 39). Por meio do uso de um suporte próprio para a realização de medidas de transmissão utilizando as pastilhas, são obtidos os espectros de transmitância ou absorbância (figura 40). O KBr foi mantido em dessecador e foram feitas 6 pastilhas por vez para que o KBr não ficasse exposto por tempo demasiado, devido a sua elevada higroscopicidade. Os espectros de cada variedade de bagaço *in natura* e pré-tratado foram registrados em um espectrômetro VERTEX 70 da BRUKER (figura 41) na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ e 72 scans por amostra. As etapas para obtenção dos espectros são ilustradas na figura 42.

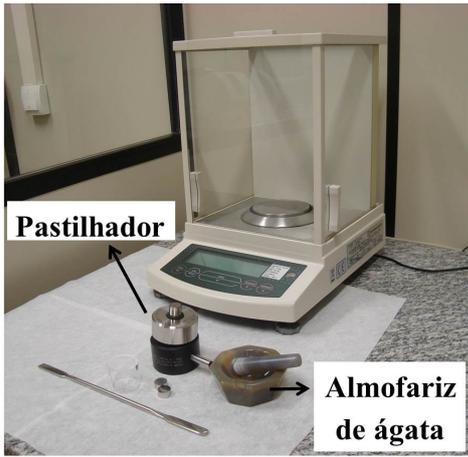


Figura 36



Figura 37



Figura 38

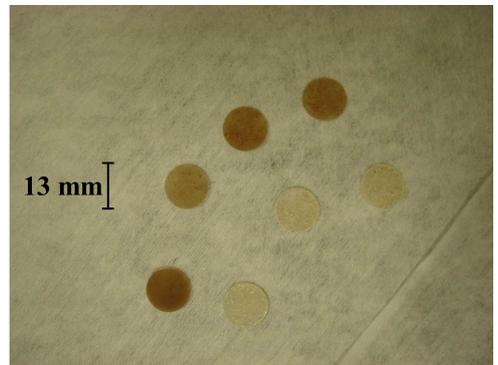


Figura 39



Figura 40



Figura 41

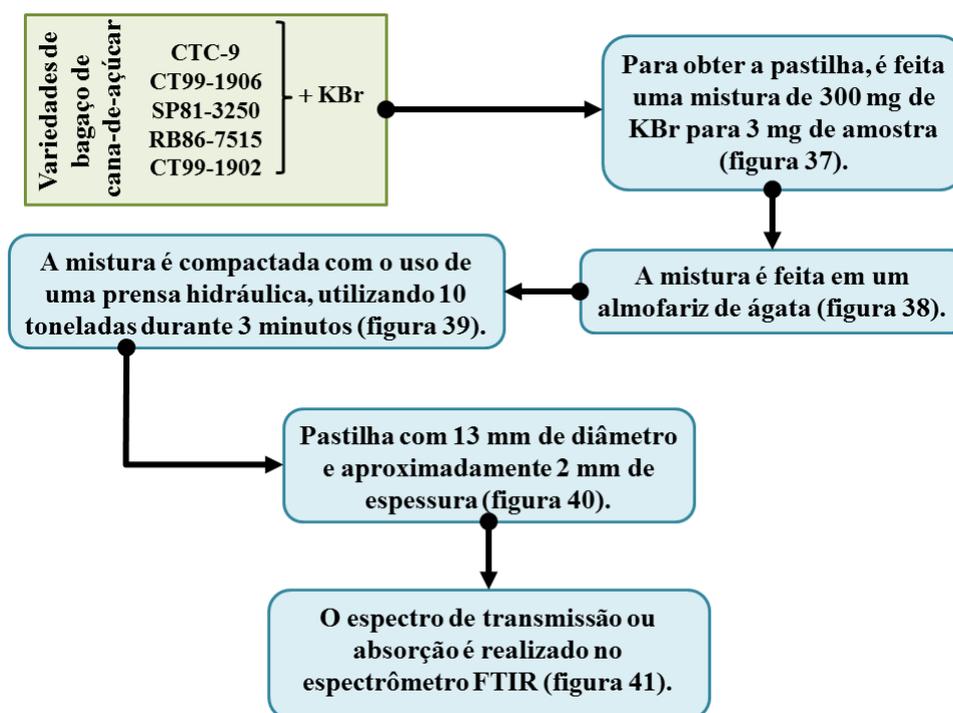


Figura 42 – Fluxograma resumido das etapas para a preparação das pastilhas (KBr + amostra) e para a obtenção dos espectros.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros das amostras das cinco variedades de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* identificadas como CTC-9, CT99-1906, SP81-3250, RB86-7515, e CT99-1902 são ilustradas na figura 43 e 44.

Os espectros são muito semelhantes, pois a biomassa das cinco variedades, utilizada neste trabalho, compartilha das três frações principais presentes em materiais lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina), o que é comum acontecer com polímeros naturais.

As bandas mais representativas para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* são listadas na tabela 8.

Essas atribuições estão dadas em termos gerais, pois o espectro do bagaço de cana-de-açúcar é o resultado da sobreposição das bandas da celulose, da hemiceluloses e das ligninas.

De modo geral, as localizações das bandas das cinco variedades de bagaço descritas na tabela 8 foram bastante próximas das encontradas na literatura. Cabe destacar que os espectros foram comparados com polímeros encontrados em madeiras, por exemplo.

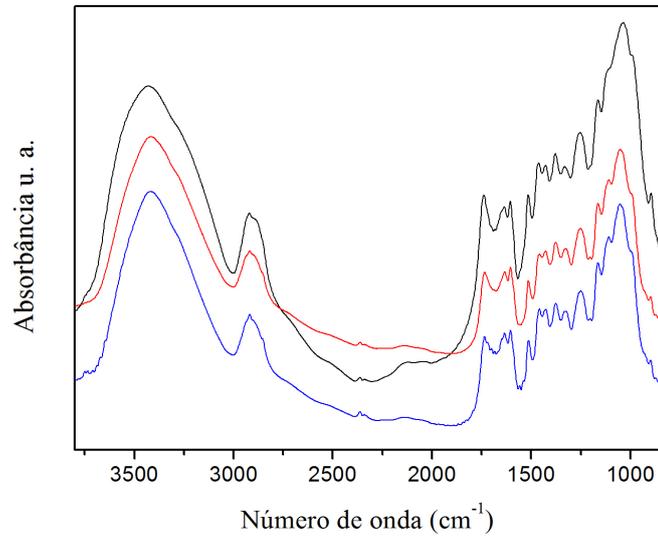


Figura 43 – Espectros de absorção realizados no FTIR das variedades de cana-de-açúcar *in natura*. CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho) e SP81-3250 (azul).

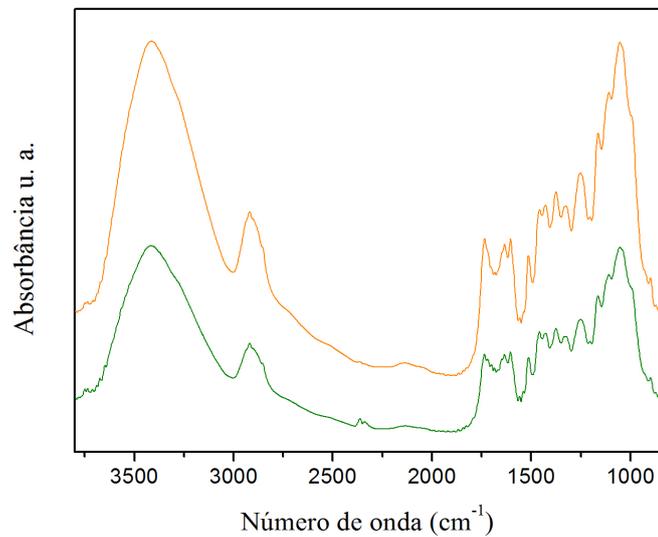


Figura 44 – Espectros de absorção realizados no FTIR das variedades de cana-de-açúcar *in natura*. RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).

É notável a diferença entre as amplitudes nos espectros apresentados. Isto indica que pode acontecer espalhamento da radiação eletromagnética pelas fibras de bagaço de cana-de-açúcar, caso o tamanho da fibra seja da ordem do comprimento de onda da radiação incidente. As pastilhas foram feitas sem o controle granulométrico das amostras. Por conseguinte, são obtidas as pastilhas com tamanhos de fibras distintos podendo, inclusive, não ser o tamanho ideal para a aquisição de discos de KBr. A escolha por não

usar um moinho de bola, por exemplo, para diminuir o tamanho das partículas, é feita para que não haja redução da cristalinidade da celulose presente na amostra, o que altera posições das bandas relacionadas à celulose no espectro do infravermelho.

A região de 1300-900 cm^{-1} é geralmente muito complexa, já que muitas bandas são originadas de modos vibracionais acoplados e vibrações são referentes ao esqueleto carbônico das moléculas. Essa região é denominada *impressão digital*, uma vez que ela serve para confirmar a identidade de determinado composto, pois, mesmo isômeros que têm espectros idênticos nas outras regiões, apresentam diferenças nessa faixa de número de onda.

Dentre as absorções mais importantes na região de *impressão digital*, estão aquelas relacionadas ao estiramento da ligação C–O de álcoois, fenóis, éteres e ésteres. Essa região, por apresentar um padrão complexo de bandas, em geral não é analisada. Todavia, nessa região, é importante observar a presença de alguma banda mais intensa e larga em torno de 1300-900 cm^{-1} , referente ao estiramento de ligações C–O. Esse estiramento resulta na única banda de absorção característica de éteres. Os éteres apresentam absorção típica na região de 1300-900 cm^{-1} . Os espectros de álcoois e de ésteres também apresentam banda nessa região, mas a ausência de bandas referentes aos grupos OH e C=O elimina essas duas possibilidades, caso a banda esteja presente nessa faixa. A banda característica de éteres se deve ao sistema C–O–C, cuja absorção ocorre aproximadamente na faixa de 1270-1060 cm^{-1} . No caso de éteres alifáticos, a banda de estiramento da ligação C–O ocorre em torno de 1150-1060 cm^{-1} . Éteres cíclicos apresentam essa banda na faixa de 1270-1030 cm^{-1} , cuja posição é influenciada pelo tamanho do anel [92].

Estudos por meio da análise por FTIR mostram que alguns polissacarídeos têm um máximo específico na região de 1200-1000 cm^{-1} . As bandas em torno de 1160-30 cm^{-1} têm contribuições de ligações glicosídicas ν (C–O–C). A banda em 898 cm^{-1} é característica da ligação glicosídica β -(1 \rightarrow 4), sobretudo em hemiceluloses [93, 94]. A característica do máximo das bandas das regiões acima se deve à influência dos monossacarídeos constituintes da hemicelulose. Galactose, por exemplo, tem uma banda forte em 1078 cm^{-1} , manose em 1070 cm^{-1} , glicose em 1035 cm^{-1} , xilose em 1050 cm^{-1} , e a arabinose tem quatro bandas bem resolvidas em 1143 cm^{-1} , 1086 cm^{-1} , 1068 cm^{-1} e 1005 cm^{-1} . A posição relativa dos grupos laterais (OH) axial e equatorial influenciam as posições em 1100-1000 cm^{-1} e os valores máximos atribuídos ao anel e aos grupos laterais podem ser relacionados com os espectros de polissacarídeos, permitindo a identificação das posições relativas a cada estrutura [93]. Nessa região, portanto, há grande contribuição de hemiceluloses. A figura 45 ilustra essa região para as cinco variedades de bagaço.

Tabela 8 – Bandas do espectro FTIR dos componentes majoritários das variedades de bagaço de cana-de-açúcar estudadas.

CTC-9 (cm^{-1})	CT99-1906 (cm^{-1})	SP81-3250 (cm^{-1})	RB86-7515 (cm^{-1})	CT99-1902 (cm^{-1})	Atribuição ^a	Espécie química	Referência
3417	3415	3415	3421	3420	$\nu(\text{O-H})$	Água, celulose	[59, 67, 83, 86, 87, 88]
2918	2918	2920	2919	2920	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$ $\nu_{as}(\text{CH})$	Celulose	[59, 67, 83, 86, 87, 88]
2850	2850	2849	2850	2850	$\nu_s(\text{CH}_2)$ $\nu_s(\text{CH})$	Celulose	[59, 67, 83, 86, 87, 88]
1733	1733	1733	1740	1735	$\nu(\text{C=O})$ não conjugada	Hemicelulose, lignina	[59, 78, 81, 83]
1633	1633	1633	1644	1634	$\delta(\text{HOH})$	Água	[83, 89]
1604	1604	1604	1601	1602	$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=O})$ [anel aromático]	Lignina	[77, 79, 80, 90, 91]
1514	1514	1515	1514	1515	$\nu(\text{C=C})$ [anel aromático]	Lignina	[78, 80, 81, 90, 91]
1458	1460	1465	1465	1465	$\delta_{as}(\text{CH}_2)$ $\delta_{as}(\text{CH}_3)$	Lignina	[78, 81, 90, 91]
1425	1427	1426	1427	1427	$\delta_s(\text{CH}_2)$	Celulose, hemicelulose, lignina	[81, 83, 86, 88, 90]
1375	1375	1377	1376	1376	$\delta_s(\text{C-H})$	Celulose, hemicelulose, lignina	[83, 88, 89, 90]
1325	1326	1330	1330	1329	$\delta(\text{OH})$	Celulose, hemicelulose, lignina	[81, 83, 86, 88, 90]
1247	1247	1247	1249	1249	$\nu(\text{C-O})$	Hemicelulose, lignina	[78, 79, 90, 91]
1163	1163	1167	1167	1167	$\nu_{as}(\text{C-O-C})$	Celulose, hemicelulose	[81, 83, 88, 91, 93]
1053	1053	1057	1057	1056	$\nu(\text{C-O}), \nu(\text{C-C})$	Celulose, hemicelulose	[86, 88, 91, 93]
987	988	988	988	988	$\nu(\text{C-O})$	Celulose, hemicelulose	[86, 88, 91, 93]
898	900	899	833	899	$\nu(\text{C-O})$	Celulose, hemicelulose	[63, 86, 88, 90]
					$\nu(\text{C-O-C})$	Celulose	[81, 83, 88, 91, 93]

a) ν_s : estiramento simétrico; ν_{as} : estiramento assimétrico e δ : deformação angular no plano.

Cálculos teóricos para a análise de coordenada normal, considerada uma cadeia de celulose isolada usando campo de força de valência e coordenadas atômicas estudadas por difração de Raios-X, revelam a região abaixo de 1500 cm^{-1} como possuidora de um alto grau de acoplamento molecular, ou seja, nenhum dos modos vibracionais surge a partir de vibrações moleculares simples. No entanto, alguns modos acima de 1400 cm^{-1} se devem principalmente a vibrações de um único grupo [74].

A região abaixo de 1460 cm^{-1} é considerada complexa pela sobreposição dos vários modos de vibração das ligninas e dos carboidratos [78]. Cabe ressaltar ainda que é encontrada divergência na literatura quanto à atribuição nessa região, como, por exemplo, a banda em 1316 cm^{-1} é atribuída à vibração do grupo CH_2 da celulose [81] e também à localização para o grupo C–O do anel siringil em lignina [78]. A região $1240\text{--}1275\text{ cm}^{-1}$ se deve à vibração de anel aromático e de estiramento C–O em lignina e em hemicelulose [92]. No entanto, é encontrada na literatura como possuidora de contribuição também de ligninas [78, 79, 90, 91].

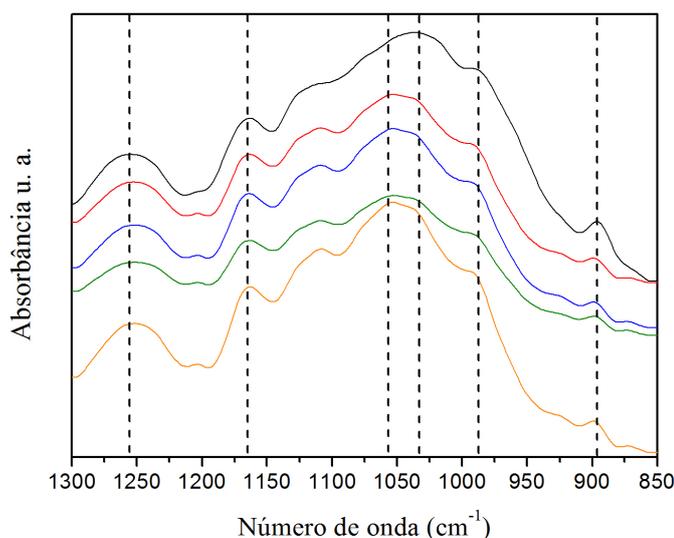


Figura 45 – Espectros de absorção realizados no FTIR das cinco variedades de cana-de-açúcar *in natura* na região $1300\text{--}850\text{ cm}^{-1}$. CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul), RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).

A interpretação de um espectro no infravermelho de compostos aromáticos pode ser feita basicamente considerando-se os modos de vibração (estiramento e deformação angular) das ligações C=C e =C–H. As vibrações de estiramento da ligação C=C de derivados de benzeno e outros compostos aromáticos ocorrem na região de $1625\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$. Essas bandas são sempre agudas e suas intensidades são variáveis, e em muitos casos apenas algumas delas são observadas. A banda em $1625\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$, geralmente

mais intensa, é desdobrada em duas quando os substituintes ligados ao anel são do tipo C=C, C=O, N=O e C=N. A banda em 1525-1470 cm^{-1} é observada nos compostos benzênicos com os mais diversos padrões de substituição, mas é muito intensa no caso do anel, pois contém grupos substituintes doadores de elétrons, e fraca ou ausente nos anéis que contém grupos retiradores de elétrons. No caso da existência de carbonila ligada ao anel, por exemplo, essa banda é muito fraca [92].

A lignina não possui composição idêntica em todas as plantas. As diferenças espectrais em ligninas são principalmente o resultado da variação de seus precursores primários, ou seja, as quantidades de grupos H (Hidroxifenila), G (Guaiacila) e S (Siringila) discutidos quanto à classificação do tipo de lignina por espectroscopia no infravermelho [95].

O bagaço de cana-de-açúcar também pode ser classificado de acordo com a abundância relativa desses componentes e comparado em função do padrão guaiacila (G), guaiacila-siringila (GS) e hidroxifenila-guaiacila-siringila (HGS). As bandas utilizadas para essa comparação são localizadas em torno de 1600 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} [96]. As diferentes relações entre as intensidades das bandas em 1510 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} podem ser utilizadas para diferenciar as ligninas de coníferas (alto teor de grupos guaiacila) das de folhosas (teor de siringila maior que na conífera). Se a intensidade da banda em 1510 cm^{-1} for maior do que a de 1600 cm^{-1} , a lignina é característica de conífera [95, 96]. A figura 46 ilustra essa região para as cinco variedades de bagaço de cana-de-açúcar.

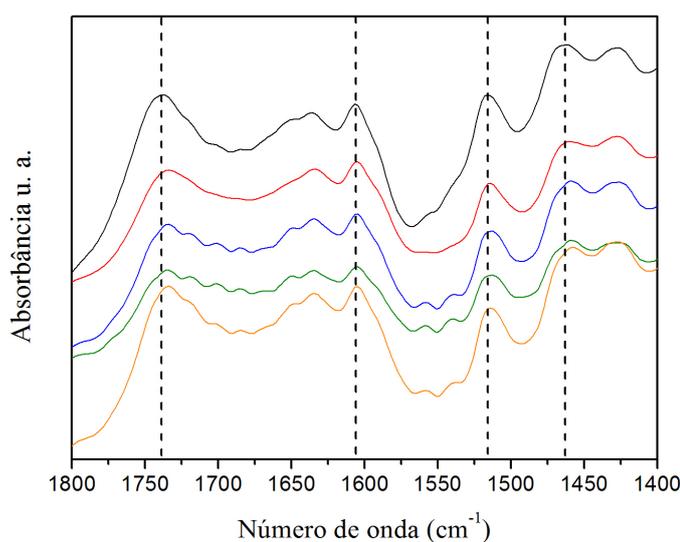


Figura 46 – Espectros de absorção realizados no FTIR das cinco variedades de cana-de-açúcar *in natura* na região 1800-1400 cm^{-1} . CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul), RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).

As intensidades das bandas 1600 cm^{-1} e 1515 cm^{-1} podem ser influenciadas pela presença de grupos C=O e carboidratos. Esses compostos tendem a aumentar a intensidade da banda de 1600 cm^{-1} em relação à de 1515 cm^{-1} . Comparando as bandas em torno 1515 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} , verifica-se que as ligninas apresentaram a banda 1515 cm^{-1} mais intensa, e, com isso, se enquadram dentro dos padrões estabelecidos para lignina do tipo GSH, que correspondem às ligninas de bagaço de cana-de-açúcar [96].

O estiramento da ligação do grupo carbonila C=O ocorre em uma ampla faixa de números de ondas, que vai de, aproximadamente, 1850 cm^{-1} a 1610 cm^{-1} , dependendo da classe do composto e da estrutura da substância em particular. A grande importância dessa banda reside no fato de ser, em geral, mais intensa, além de ocorrer em uma região onde outros poucos grupos ou ligações a absorvem, ou seja, nessa região ocorrem poucas interferências de outros grupos funcionais, o que torna mais fácil a identificação da presença da carbonila [92].

A banda em torno de 1735 cm^{-1} é atribuída à vibração do estiramento C=O dos grupos acetil e carboxílico das xilanas presentes nas hemiceluloses, mas há também contribuição de ligninas [59, 81, 97]. Cabe ressaltar que as bandas ν (C=O) em torno de 1740 cm^{-1} e ν (C=C) em torno de 1510 cm^{-1} , além dos estiramentos O-H e C-H, são consideradas puras [78].

As absorções referentes aos estiramentos C-H mais relevantes aparecem nas regiões de $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ e de $1450\text{-}1365\text{ cm}^{-1}$ (deformação angular de C-H) devido aos grupos metil e metileno [92]. Deve-se lembrar de que o estiramento C-H, ao qual se faz referência aqui, é o modo de vibração da ligação C-H, como o da celulose, que possui o carbono com hibridização sp^3 .

De modo geral, as posições das bandas relativas a esses estiramentos variam pouco. Os grupos metila apresentam as absorções de estiramento assimétrico em torno de $2975\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$, as quais podem se distinguir do estiramento assimétrico do grupo metileno CH_2 , que aparece em torno de $2930\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$ [92]. A figura 47 ilustra essa região para as cinco variedades de bagaço de cana-de-açúcar.

As absorções de grupos hidroxilas estão entre as primeiras a terem sido estudadas por espectroscopia no infravermelho. Os trabalhos pioneiros nessa área datam ainda do final do século XIX. No caso de álcoois e fenóis, as absorções mais características são relacionadas aos estiramentos das ligações O-H e C-O, e também se observam vibrações de deformação angular de ligação O-H, que provavelmente é uma das mais características dentre as observadas nos espectros no infravermelho. Na maioria das situações, o grupo OH de uma molécula não se encontra livre ou isolado. Ao contrário, ele sempre se apresenta na forma associada, realizando ligação de hidrogênio. As ligações de hidrogênio podem envolver duas ou mais moléculas e, nesses casos, denominam-se ligações intermo-

leculares. No caso em que a ligação de hidrogênio ocorre entre dois grupos pertencentes à mesma molécula, ela é denominada ligação intramolecular. Quando o grupo OH está livre, geralmente a banda de estiramento ocorre em $3670\text{-}3580\text{ cm}^{-1}$. No caso de fenóis não associados, a banda também é aguda e, geralmente, aparece em torno de $3620\text{-}3590\text{ cm}^{-1}$. Quando o grupo OH se encontra associado, a banda geralmente é observada na região de $3590\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, no caso de álcoois, de $3250\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, em fenóis, que participam de ligações intermoleculares, e de $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, no caso da existência de ligação intramolecular. Nesse último caso, a banda geralmente é fraca e pode não ser observada. A alteração no formato e na posição das bandas está diretamente relacionada à alteração da força da ligação O-H pela influência da ligação de hidrogênio [92].

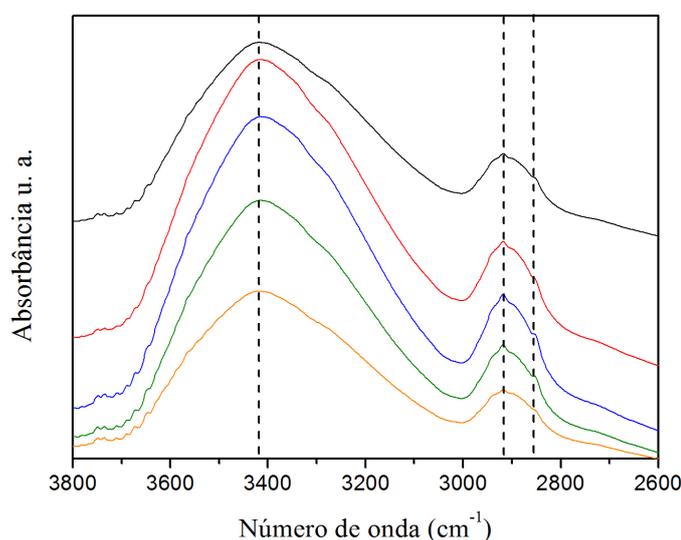


Figura 47 – Espectros de absorção realizados no FTIR das cinco variedades de cana-de-açúcar *in natura* na região $3800\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$. CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul), RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).

A banda de absorção relativa ao estiramento da ligação C–O de álcoois e fenóis aparece aproximadamente na região de $1250\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. No caso de fenóis, geralmente se observam duas bandas nas regiões $1410\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ e $1260\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$. Em muitos livros, a banda em $1410\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à deformação angular de O–H e a outra banda, ao estiramento de C–O; todavia, segundo alguns autores, essas bandas são aparentemente resultantes da interação desses dois modos vibracionais. Quando o grupo OH participa de ligação de hidrogênio, a ligação C–O fica um pouco mais fraca e, como consequência, observa-se redução na sua frequência de absorção. O modo de vibração da ligação C–O se acopla à vibração da ligação C–C adjacente, resultando em alteração na posição dessa banda [92].

A celulose exibe diversos tipos de modificações cristalinas, embora dependa das condições de preparação da amostra. A região em torno de $3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ é responsável pela estrutura de cristal da celulose. A estrutura e as propriedades mecânicas da celulose são estudadas por meio de cálculos teóricos e observações experimentais visando à interpretação de modificações cristalinas presentes nessa região. A banda larga de $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$, devido às vibrações de estiramento OH, não tem uma boa resolução e contém informações pertinentes às ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular [87, 98].

A deconvolução é uma possibilidade de processamento matemático para resolver espectros compostos por superposição de bandas. Essa ferramenta tem o potencial matemático de resolver uma parte ou todas as bandas intrínsecas da região de tal espectro. No entanto, essa técnica, que não aumenta a resolução espectral, é apenas um método para aumentar o grau de distinção entre as bandas sobrepostas [47]. São realizados estudos que aplicam a técnica matemática de deconvolução para investigar as bandas de absorção de hidroxilas presentes na região de cristalina da celulose [87, 88, 100].

Como foi mencionada, a espectroscopia no infravermelho tem sido utilizada para o estudo da região cristalina da celulose. O uso de luz polarizada de amostras de celulose nativa foi utilizado para relatar as ligações de hidrogênio do grupo OH. [66, 67]. Há uma grande concordância na literatura de que a região $3400\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ abrange ligações de hidrogênio intermolecular e a região $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ abrange ligações de hidrogênio intramolecular, juntamente com a vibração de valência da ligação de hidrogênio dos grupos OH [66, 67, 88, 97].

A espectroscopia por FTIR, unida à técnica de deconvolução, revela uma distinção entre as diferentes posições das bandas na região de ligações de hidrogênio do grupo OH. As transições entre celulose cristalina e amorfa são caracterizadas pelo desaparecimento e pela mudança de algumas bandas. A água também influencia as intensidades e as posições das bandas nessa região. De acordo com a literatura, as principais bandas alteradas pelo teor de água pertencem às ligações de hidrogênio intramolecular porque a ligação predominante da água no grupo OH participa das ligações de hidrogênio intramolecular ou há a existência da superposição dessas duas bandas na celulose [87, 100].

Recentemente, o uso de DMA (*dynamics mechanical analysis*), juntamente com a espectroscopia por FTIR dinâmica, mostra que a resposta no infravermelho de alguns grupos funcionais em um polímero pode estar relacionada também com a aplicação de uma tensão mecânica de alguns grupos funcionais. Em seus experimentos, com o uso de DMA-FTIR, os autores esticam as amostras de celulose senoidalmente, irradiam com luz infravermelha polarizada, relatam o padrão complexo da interação das diferentes fases da celulose, indicam a ligação intermolecular como a mais afetada por uma tensão dinâmica do que a intramolecular e atribuem algumas posições na região de $3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ [101,

102].

Em complementação, na literatura, modos normais de frequências e constantes elásticas atômicas tridimensionais são calculadas para a região de ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular, com base nas propriedades de simetria obtidas sobre a região cristalina da celulose a partir de estudos de difração de Raio-X. Os mesmos autores mostram que as ligações de hidrogênio contribuem com cerca de 20% da energia da deformação para a celulose [98]. A tabela 9 apresenta a atribuição de algumas bandas na região de 3800-3000 cm^{-1} encontradas na literatura.

Tabela 9 – Atribuição de algumas bandas e suas respectivas posições no infravermelho médio de acordo com a literatura.

Posição da banda ^a (cm^{-1})	Atribuição ^b	Referência
3775	$\nu_a(\text{HOH})$ livre	[103]
3665	$\nu_s(\text{HOH})$ livre	[103]
3579 3578 3577	OH(2)livre	[104]
3559 3558 3552 3513	OH(6)livre	[104]
3475	$\nu(\text{O-H})$	[101]
3412*	$\nu(\text{O-H})$ Ligações de hidrogênio intramolecular	[98]
3460-3410	Ligações de hidrogênio intramolecular O(2)H...O(6)	[86, 101]
3390	Ligações de hidrogênio intramolecular	[101]
3372*	$\nu(\text{O-H})$ Ligações de hidrogênio intramolecular	[98]
3375-3335	Ligações de hidrogênio intramolecular O(3)H...O(5)	[67, 101]
3309*	Ligações de hidrogênio intermolecular	[98]
3310-3228	O(6)H...O(3), intermolecular	[67, 86, 101]

a) *calculado.

b) ν_s : estiramento simétrico; ν_{as} : estiramento assimétrico.

A figura 48 mostra a região de 3800-3000 cm^{-1} para as cinco variedades de bagaço de cana-de-açúcar. Ao assumir que os modos de vibração nessa região seguem uma função de distribuição gaussiana, a região é resolvida com correção da linha de base pelo processo matemático de deconvolução em três bandas. Banda 1 para OH livre, banda 2 para as

ligações de hidrogênio intramolecular e banda 3 para as ligações de hidrogênio intermolecular. Essa região é relatada como a soma de vibração de valência da ligação de hidrogênio do grupo OH, juntamente com ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular. Os resultados encontrados são apresentados na tabela 10.

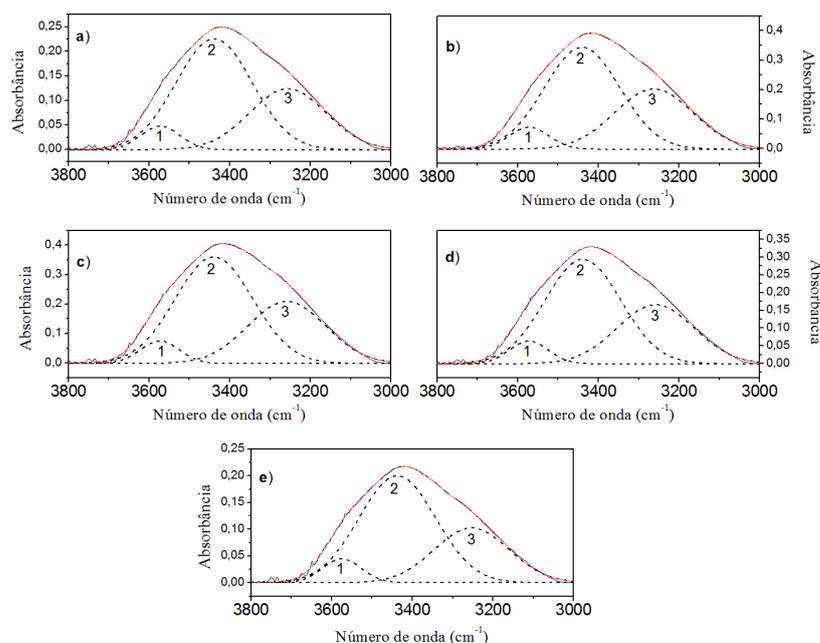


Figura 48 – Resolução em três bandas pelo método da deconvolução do estiramento OH da ligação de hidrogênio para as amostras das cinco variedades de cana-de-açúcar in natura na região $3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. Banda 1 para OH livre, banda 2 para as ligações de hidrogênio intramolecular e banda 3 para as ligações de hidrogênio intermolecular. a) CTC-9, b) CT99-1906, c) SP81-3250, d) RB86-7515, e) CT99-1902.

De acordo com a literatura, todas as variedades de bagaço de cana-de-açúcar apresentaram uma banda para a ligação de hidrogênio intermolecular O(6)H...O(3) na faixa de $3310\text{-}3228\text{ cm}^{-1}$. Uma banda para a ligação de hidrogênio intramolecular O(2)H...O(6) na faixa $3460\text{-}3410\text{ cm}^{-1}$. E a banda em torno de 3580 cm^{-1} indica uma contribuição de hidroxila livre na posição C-2. Na literatura, encontram-se trabalhos que, ao utilizar o método da deconvolução, relatam duas bandas para as ligações de hidrogênio intramoleculares [77, 88]. Entretanto, não foi possível a resolução de duas bandas referentes às ligações intramoleculares. Isto pode indicar que as duas bandas podem vibrar uma faixa de comprimento de onda em comum, não sendo possível separá-las pelo processo de deconvolução.

Outro método matemático vantajoso para a análise de espectros no infravermelho é a diferenciação. A segunda derivada pode fornecer um sinal mais bem resolvido, ou seja,

bandas mais nítidas no espectro. No entanto, assim como a deconvolução, a diferenciação não aumenta a resolução instrumental, apenas torna as bandas mais claramente separadas. A segunda derivada já é usada para elucidar bandas em espectros de carboidratos [86, 105, 106]. Os autores mostram que os espectros de celulose nativa podem ser visualizados com mais qualidade com o uso da diferenciação e usam a técnica para confirmar classificações feitas anteriormente para a celulose nativa.

Tabela 10 – *Bandas encontradas pelo método da deconvolução na região de 3800-3000 cm^{-1} para as variedades de bagaço de cana-de-açúcar in natura.*

Variedade de bagaço de cana-de-açúcar in natura	Posição da banda (cm^{-1})	
Figura 48 (a) CTC-9	1	3572
	2	3438
	3	3255
Figura 48 (b) CT99-1906	1	3571
	2	3440
	3	3262
Figura 48 (c) SP81-3250	1	3573
	2	3439
	3	3258
Figura 48 (d) RB86-7515	1	3572
	2	3438
	3	3258
Figura 48 (e) CT99-1902	1	3574
	2	3437
	3	3252

A figura 49, 50 e 51 apresenta a segunda derivada dos espectros de absorção para as variedades de bagaço de cana-de-açúcar estudadas.

Claramente, de acordo com a figura 49, é possível observar que a região predominante das hemiceluloses foi mais bem resolvida com a técnica da diferenciação. A figura 50 ilustra a região onde há maior contribuição de lignina. Com o uso da diferenciação, pode-se observar, com mais clareza, a intensidade da banda em torno de 1515 cm^{-1} , caracterizando as ligninas que correspondem às ligninas de bagaço de cana-de-açúcar. Essa conclusão é baseada nas intensidades de algumas bandas. Nesse caso, a banda de 1515 cm^{-1} , maior que a 1460 cm^{-1} , caracteriza tais ligninas de bagaço, como já foi relatado nesse mesmo item.

A figura 51 ilustra uma das regiões de celulose. Novamente, observa-se uma melhora na resolução das bandas. Na figura 51, é apresentada a segunda derivada apenas da região

3000-2800 cm^{-1} , pois a região de 3800-3000 cm^{-1} é resolvida pelo método da deconvolução.

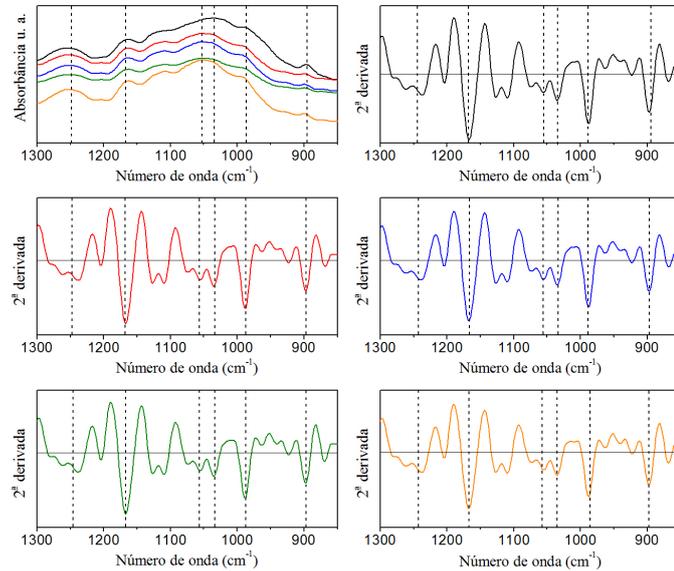


Figura 49 – Espectro de absorção e segunda derivada dos espectros realizados no FTIR das cinco variedades de cana-de-açúcar *in natura* na região 1300-850 cm^{-1} . CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul), RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laanja).

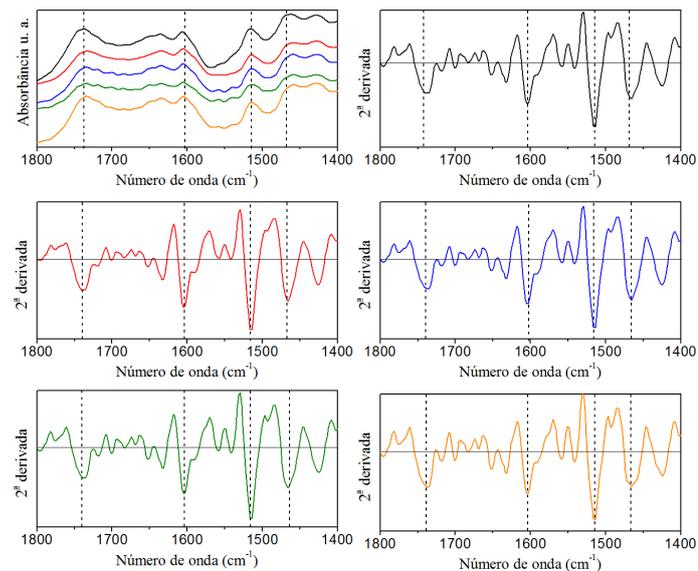


Figura 50 – Espectro de absorção e segunda derivada dos espectros realizados no FTIR das cinco variedades de cana-de-açúcar *in natura* na região 1800-1400 cm^{-1} . CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul), RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laanja).

O bagaço extraído tem a finalidade de retirar extrativos das amostras. É sabido que, além dos componentes principais da parede celular, existem numerosos compostos chamados extrativos. Uma simples classificação pode ser feita dividindo-os em material inorgânico (cinzas) e orgânico (extrativos). As substâncias mais importantes desse grupo são os compostos aromáticos (fenólicos). No entanto, são compostos também por terpenos, ácidos alifáticos, álcoois (maior ocorrência como componentes de ésteres), substâncias inorgânicas (predominantemente potássio, cálcio e magnésio) e alguns monossacarídeos e dissacarídeos [17].

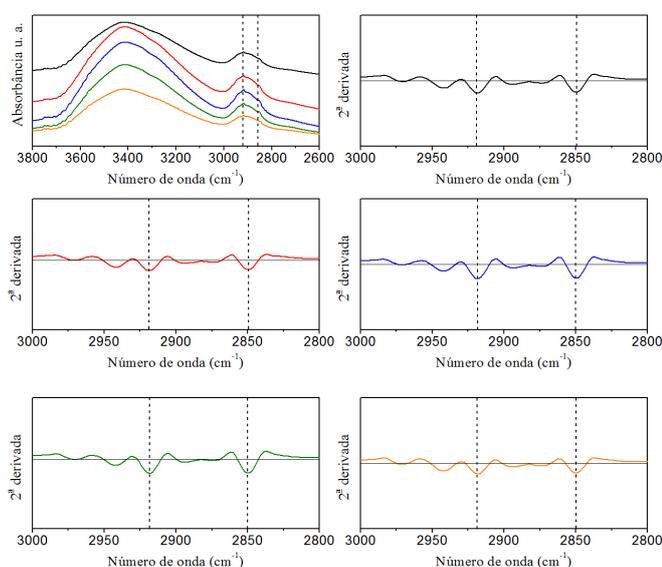


Figura 51 – Espectro de absorção e segunda derivada dos espectros realizados no FTIR das cinco variedades de cana-de-açúcar *in natura* na região $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$. CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul), RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).

Fenóis e ésteres absorvem em $1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ e alguns ácidos alifáticos também [92].

A figura 52, 53, 54 e 55 apresentam os espectros das cinco variedades das amostras estudadas após a extração para a região de interesse afetada pela extração com água seguida de etanol. A região de $1240\text{-}1275\text{ cm}^{-1}$ parece ter uma pequena diminuição, não obstante haja absorção de extrativos. Isto indica que uma pequena porção solúvel nos solventes utilizados pode ter sido retirada. As regiões de $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ e 1167 cm^{-1} também sofrem redução, em especial a absorção em torno de 987 cm^{-1} , indicando que, nessa região, havia influência de extrativos. Na região $1800\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, não foi possível perceber uma mudança significativa.

Os extrativos, que compõem uma pequena fração da biomassa lignocelulósica, po-

dem ser encontrados entre 1,0-13,8% para extrativos e 0,2-3,4% para cinzas [17]. Portanto, a análise qualitativa via FTIR se tornou difícil. Ressalta-se, ainda, que os componentes principais da biomassa no presente estudo (celulose, hemicelulose e lignina), juntos, perfazem mais de 90% da massa seca total, isto é, as bandas desses componentes sobressaem diante da pequena porcentagem de outros compostos pertencentes a essa biomassa.

A figura 56 e 57 apresentam os espectros para as variedades de bagaço de cana-de-açúcar após a hidrólise ácida. Para uma melhor visualização e entendimento, foram inseridos os espectros das respectivas variedades antes de sofrer a hidrólise ácida. Estão colocadas em um tom de cinza. Após o tratamento ácido diluído, claramente ocorrem mudanças na estrutura da biomassa. O pico relacionado ao estiramento ν (C-O-C) da celulose, em torno de 900 cm^{-1} , sofre uma pequena redução. No gráfico de absorção, isto não fica nítido, mas, pela sua segunda derivada, há uma melhor visualização da diminuição do mínimo local. Para todas as variedades, a banda parece sofrer uma pequena redução e pode indicar uma degradação na estrutura da cadeia de celulose. A fragmentação da estrutura lignocelulósica do bagaço pode também afetar as ligações β -glicosídicas e resultar na redução dessa banda [77, 107].

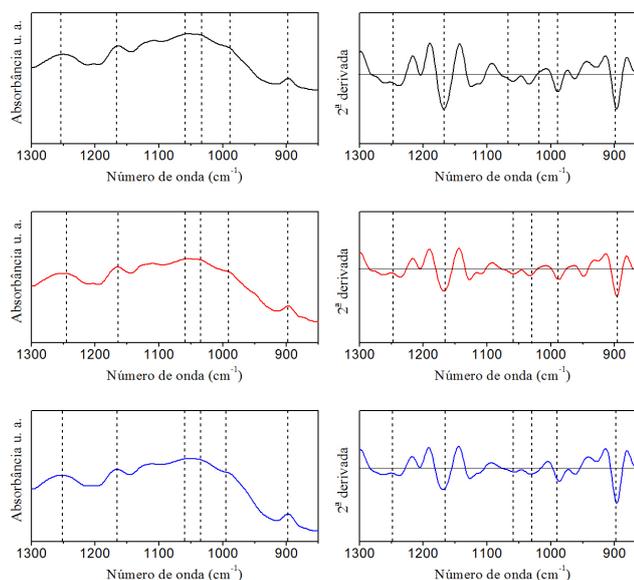


Figura 52 – Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para o bagaço extraído na região $1300\text{-}850\text{ cm}^{-1}$. CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul).

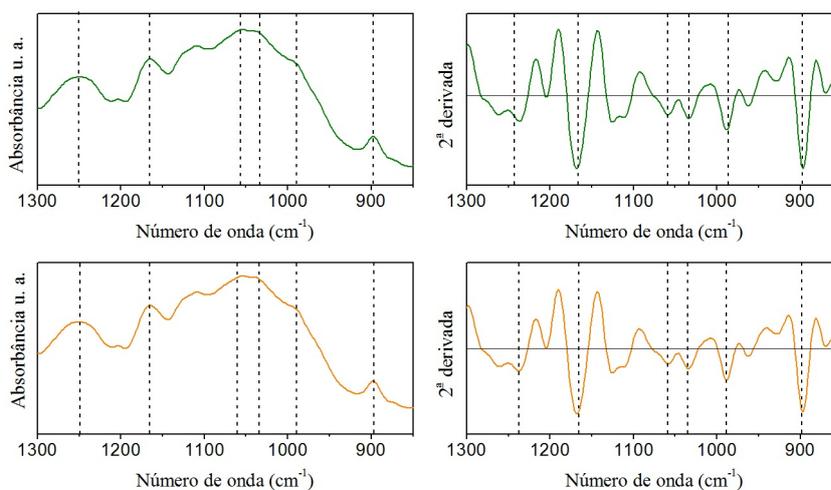


Figura 53 – Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das duas variedades de cana-de-açúcar para o baço extraído na região $1300-850\text{ cm}^{-1}$. RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).

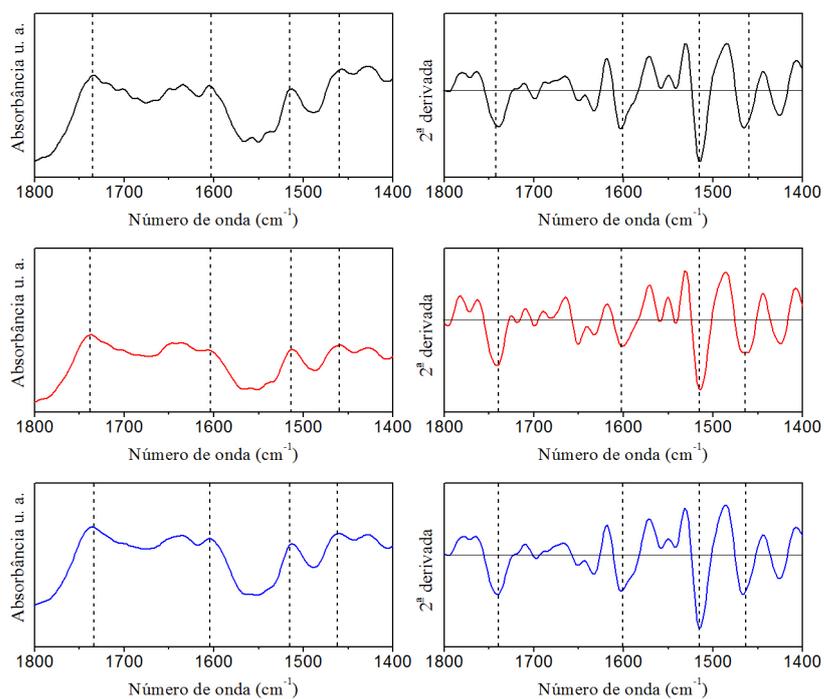


Figura 54 – Segunda derivada dos espectros realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para o baço extraído na região $1800-1400\text{ cm}^{-1}$. CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul).

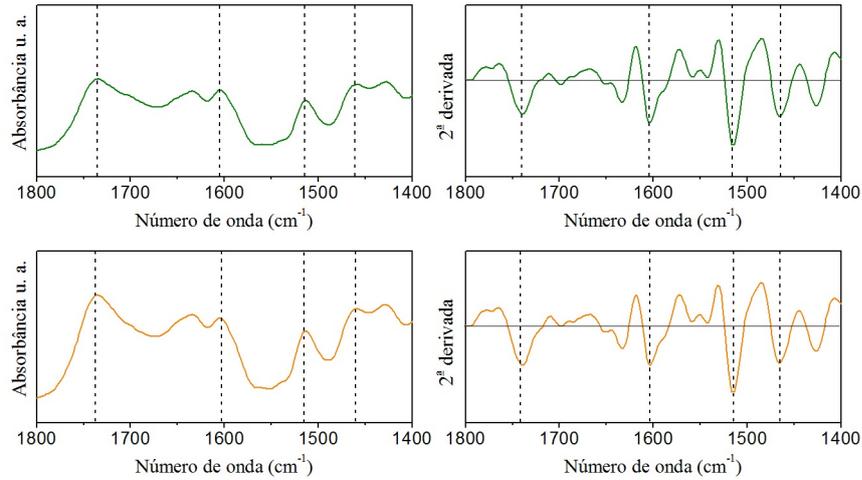


Figura 55 – Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das duas variedades de cana-de-açúcar para o bagaço extraído na região $1400-1300\text{ cm}^{-1}$. RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).

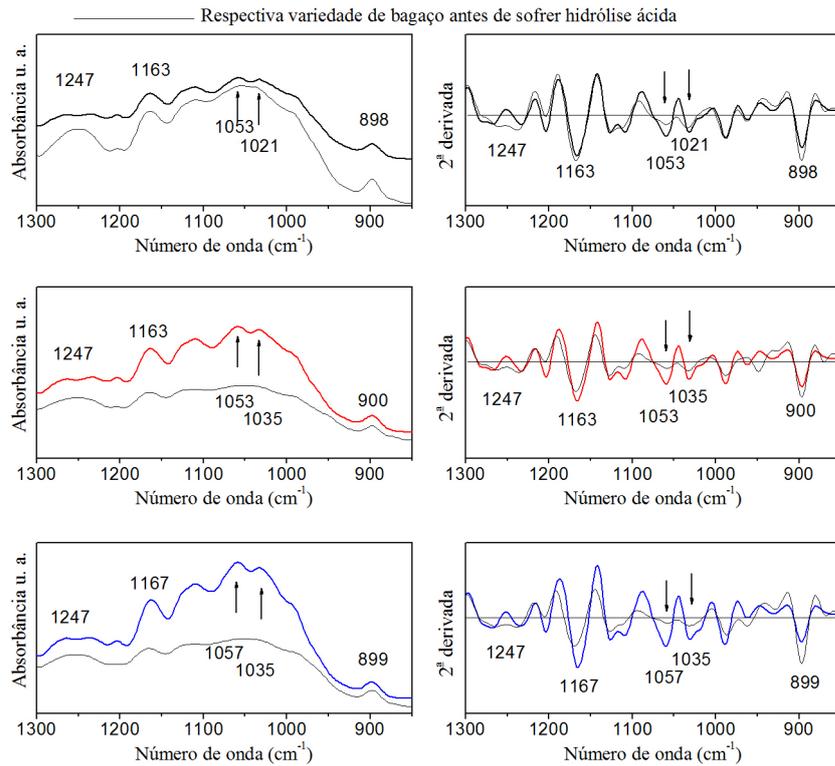


Figura 56 – Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a celulignina na região $1300-850\text{ cm}^{-1}$. CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul).

A região de $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ sofre um aumento das intensidades e exibe mais claramente duas bandas. Essa visualização é possível no espectro de absorção e em sua

derivada, em que seu mínimo local foi aumentado. A intensidade da região em torno de 1167 cm^{-1} permanece inalterada para as variedades CTC-9 (preto), RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja) e tem um pequeno aumento para as variedades CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul). Isto reflete a influência do ácido na remoção de hemiceluloses. A hidrólise ácida é capaz de removê-las e de deixar aumentar as características da celulose, mantendo quase inalterado o anel de piranose. [108, 109].

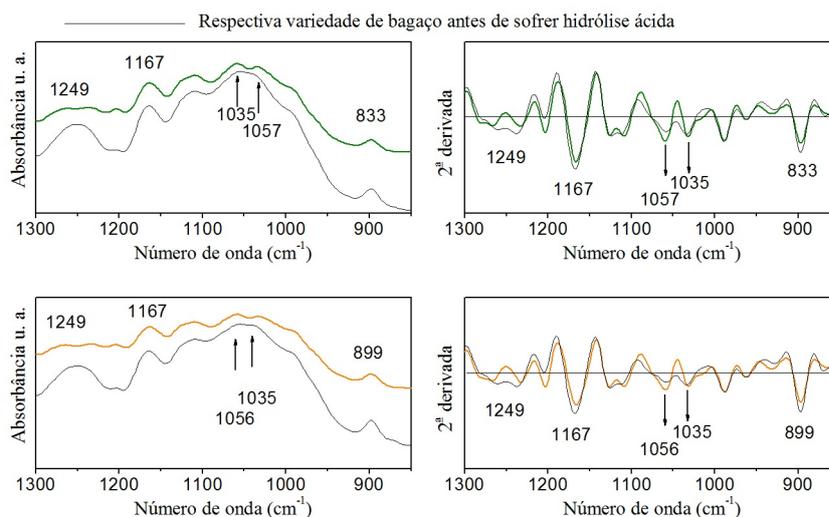


Figura 57 – Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a celulignina na região $1300\text{-}850\text{ cm}^{-1}$. RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).

A região de $1240\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$ praticamente desaparece no espectro de absorção e o mínimo característico na segunda derivada se torna um máximo, ao evidenciar o desaparecimento quase completo da banda. Nessa região, há contribuição de hemicelulose e lignina. Portanto, o desaparecimento da banda reflete a extração da hemicelulose e a degradação parcial da estrutura da lignina [110].

A figura 58 e 59 ilustram as variedades de cana-de-açúcar após hidrólise ácida para a região de $1800\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$.

A região de 1467 cm^{-1} não sofre alteração alguma. As intensidades em torno de 1515 cm^{-1} (estiramento C=C do anel aromático) e 1600 cm^{-1} (estiramento C=C e C=O do anel aromático) têm um pequeno aumento em suas intensidades para as quatro primeiras variedades de bagaço, no entanto esse aumento é mais visível nas variedades CT99-1906, SP81-3250.

A maior influência do tratamento com ácido diluído é a remoção do conteúdo de hemiceluloses. Como consequência, as características da lignina podem ficar mais pronunciadas. Os picos 1467 cm^{-1} , 1515 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} mostram que a estrutura da lignina

é pouco afetada pelo tratamento com ácido diluído [107, 108].

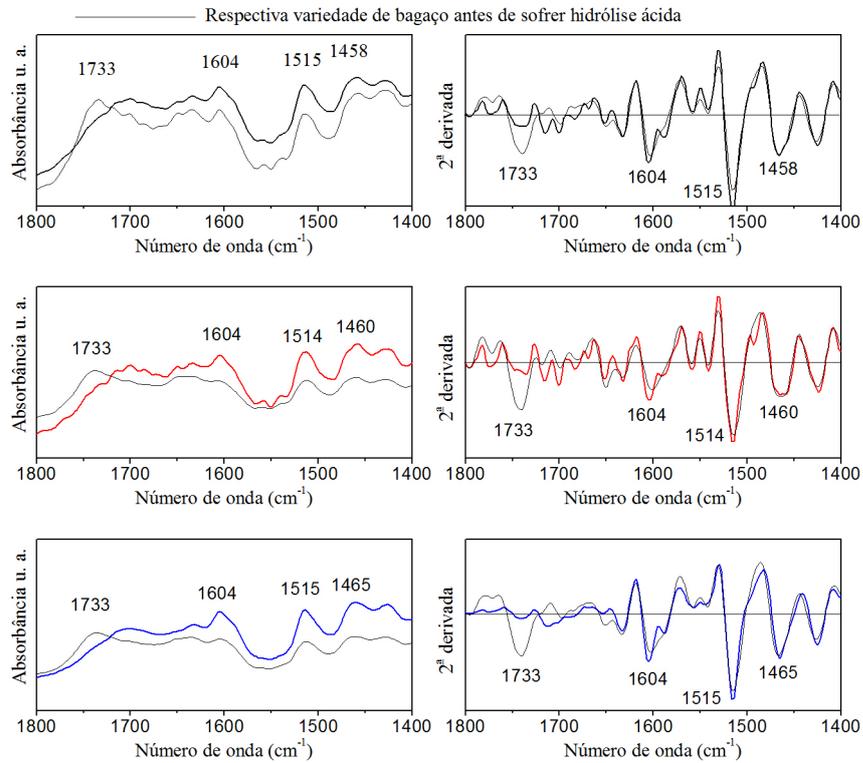


Figura 58 – Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a celulignina na região $1800-1400\text{ cm}^{-1}$. CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul).

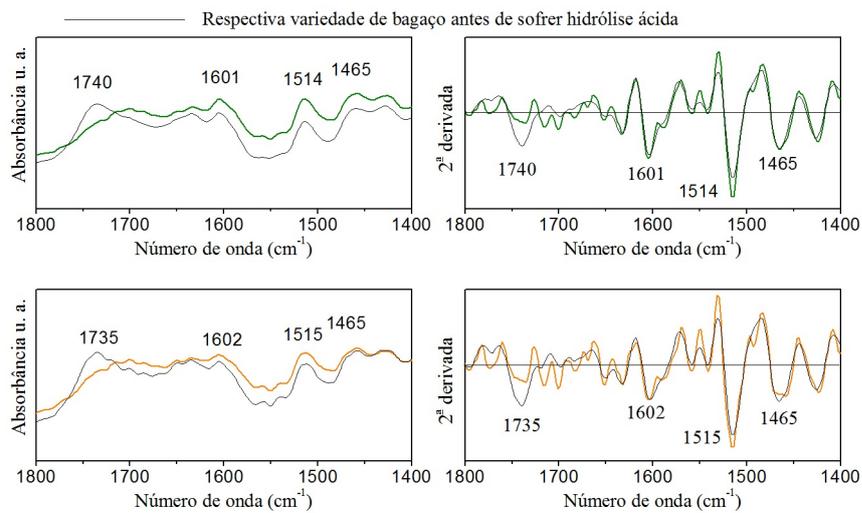


Figura 59 – Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a celulignina na região $1800-1400\text{ cm}^{-1}$. RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).

A região de 1740 cm^{-1} (estiramento $\text{C}=\text{O}$) do grupo carbonila claramente afetada, tem seu máximo em torno de 1740 cm^{-1} diminuído para o espectro de absorção e redução do seu mínimo local na derivada.

A diminuição indica que os grupos acetil e ésteres ligados à hemicelulose são clivados e a estrutura da lignina é afetada, o que indica ampla remoção de hemicelulose [110, 111].

As figuras 60 e 61 ilustram as variedades de bagaço após hidrólise ácida na região de $3800\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$.

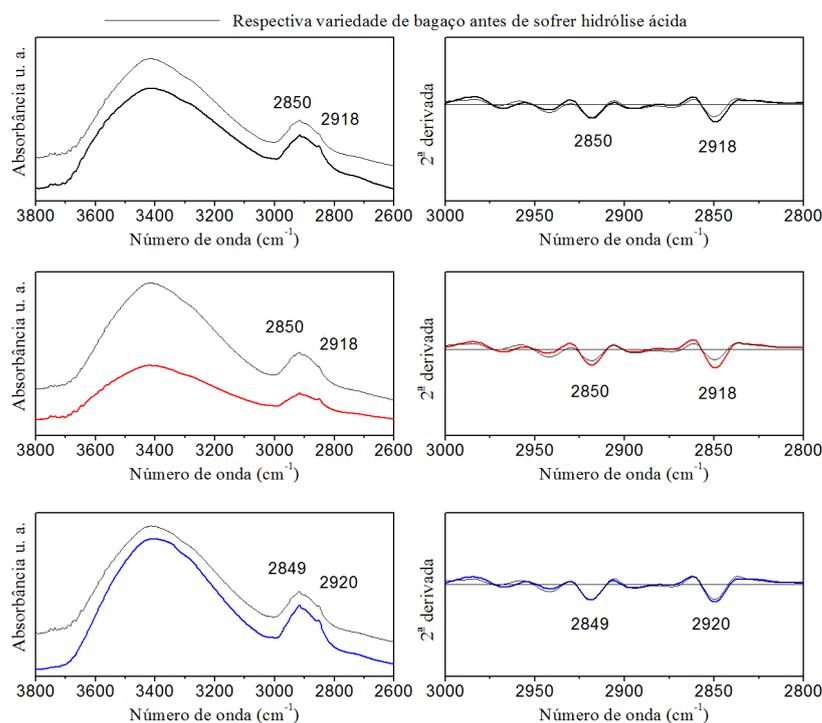


Figura 60 – Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a celulignina na região $3800\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$. CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul).

Para as variedades CTC-9, SP81-3250 e RB86-7515, a região de 2900 cm^{-1} parece não ter alteração. No entanto, a região de $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ teve dois picos mais pronunciados e a banda em torno de 900 cm^{-1} teve uma diminuição devido à hidrólise ácida. Essa duas observações refletem diminuição de hemiceluloses e modificação na celulose. Portanto, a região em torno de 2900 cm^{-1} não sofrer mudança pode indicar que o efeito da hidrólise ácida afetou, de início, a superfície e a zona amorfa da celulose [77]. Em contrapartida, as variedades CT99-1902 e CT99-1906 sofrem um alargamento em torno de 2900 cm^{-1} e, com exceção da variedade SP81-3250, todas as outras têm o mínimo local aumentado na segunda derivada em torno de 2918 cm^{-1} . Isto indica que o efeito do ácido eventualmente entrou no interior da celulose e o número de estiramentos C-H aumentou

nessa região [77]. Cabe ressaltar que as variações nessa região são bem suaves, o que não permite que a interpretação fique evidente.

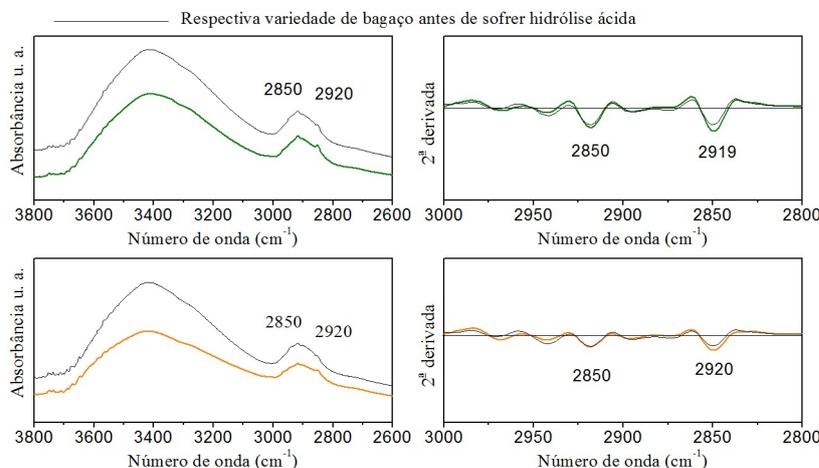


Figura 61 – Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a celulignina na região $3800\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$. RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).

A região de $3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ parece sofrer um alargamento, o qual é mais severo na variedade CT99-1906. Essa região é responsável pelas bandas relacionadas às ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular, região cristalina da celulose. Ao assumir que os modos de vibração nessa região seguem uma função de distribuição gaussiana, a região é resolvida com correção da linha de base pelo processo matemático de deconvolução em três bandas, ilustrada na figura 62. Banda 1 para OH livre, banda 2 para as ligações de hidrogênio intramolecular e banda 3 para as ligações de hidrogênio intermolecular.

Os resultados da deconvolução são apresentados na tabela 11. As variedades CTC-9 e CT99-1906 têm um deslocamento para um menor número de onda para a banda da ligação intermolecular ($3235\rightarrow 3234$, $3262\rightarrow 3253$, respectivamente), para um menor número de onda para a ligação intramolecular ($3438\rightarrow 3430$, $3440\rightarrow 3438$, respectivamente) e para um maior número de onda para as hidroxilas livres ($3572\rightarrow 3579$, $3571\rightarrow 3580$, respectivamente). Para as variedades SP81-3250, RB86-7515, acontece o processo ao contrário. Há um deslocamento para um maior número de onda para a banda da ligação intermolecular ($3258\rightarrow 3278$, $3258\rightarrow 3267$, respectivamente), com exceção da variedade CT99-1902 ($3252\rightarrow 3248$); para um maior número de onda em relação à banda da ligação intramolecular ($3439\rightarrow 3447$, $3438\rightarrow 3442$, $3437\rightarrow 3440$, respectivamente); para um menor número de onda no caso das bandas das hidroxilas livres para a variedade SP81-3250; e para um número de onda maior no caso da variedade RB86-7515, CT99-1902 ($3573\rightarrow 3570$, $3572\rightarrow 3577$, $3574\rightarrow 3583$, respectivamente).

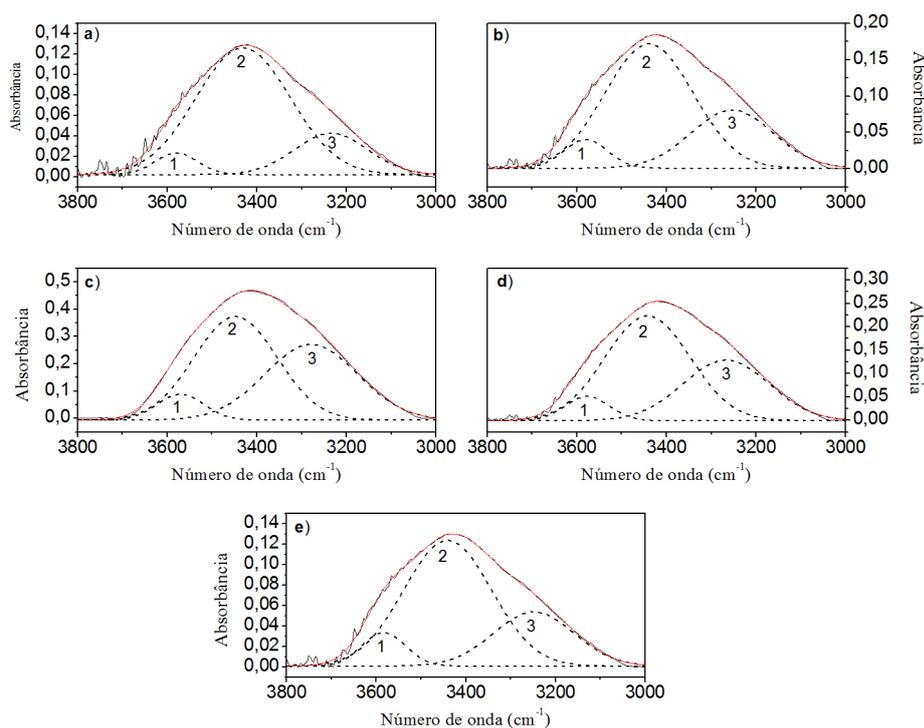


Figura 62 – Resolução em três bandas pelo método da deconvolução do estiramento OH da ligação de hidrogênio para as amostras das cinco variedades de cana-de-açúcar após hidrólise ácida na região 3800-3000 cm^{-1} . Banda 1 para OH livre, banda 2 para as ligações de hidrogênio intramolecular e banda 3 para as ligações de hidrogênio intermolecular. a) CTC-9, b) CT99-1906, c) SP81-3250, d) RB86-7515, e) CT99-1902.

O deslocamento para um maior ou menor número de onda indica uma transformação na estrutura. Portanto, essas mudanças para as bandas das ligações intermoleculares indicam ruptura na estrutura cristalina da celulose. Isto é consistente com a pouca variação do número de onda para as bandas das ligações intramoleculares. Portanto, as cadeias de celulose podem estar mais desordenadas. Para as duas primeiras variedades CTC-9 e CT99-1906 de bagaço de cana-de-açúcar, o deslocamento para um número de onda menor pode indicar uma tendência a minimizar a energia do sistema. A ruptura da estrutura cristalina da celulose pode ter aumentado a área da superfície, aumentando a energia. A celulose pode ter se reorganizado, visando diminuir a energia livre na superfície. Para o deslocamento de um número de onda menor para um número de onda maior para as três variedades SP81-3250, RB86-7515, CT99-1902, indica-se uma hidrólise ácida mais efetiva. Um aumento da energia pode indicar uma maior perturbação na estabilidade da cadeia de celulose. No caso das hidroxilas livres, uma análise qualitativa é mais complicada. No entanto, a variação desses grupos indica efeitos na superfície da celulose e/ou nas ligações de hidrogênio, formadas ou reformadas.

As figuras 63 e 64 ilustram a região 1300-850 cm^{-1} para os espectros das cinco variedades de cana-de-açúcar após a hidrólise alcalina.

Para todas as variedades, a banda em torno de 900 cm^{-1} aumenta após a hidrólise alcalina. Essa afirmação fica ainda mais evidente na segunda derivada dos espectros. Isto indica que as ligações glicosídicas entre unidades de açúcares não são afetadas [111], e ainda a remoção de hemiceluloses e as características da celulose podem ocorrer e ficarem mais pronunciadas.

Tabela 11 – *Bandas encontradas pelo método da deconvolução na região de 3800-3000 cm^{-1} para as variedades de bagaço de cana-de-açúcar após sofrer hidrólise ácida.*

Variedade de bagaço de cana-de-açúcar após hidrólise ácida.	Posição da banda (cm^{-1})	
Figura 62 (a) CTC-9	1	3579
	2	3430
	3	3234
Figura 62 (b) CT99-1906	1	3580
	2	3438
	3	3253
Figura 62 (c) SP81-3250	1	3570
	2	3447
	3	3278
Figura 62 (d) RB86-7515	1	3577
	2	3442
	3	3267
Figura 62 (e) CT99-1902	1	3583
	2	3440
	3	3248

A região de 1100-1000 cm^{-1} parece sofrer uma redução. Fica mais evidente na variedade SP81-3250, o que indica uma contínua remoção de hemiceluloses e/ou degradação na estrutura da celulose. No entanto, a remoção de hemiceluloses tem um efeito muito reduzido (fraco) comparado à hidrólise ácida. Isto pode ser confirmado com o pequeno aumento da intensidade do pico em torno de 1163 cm^{-1} para as quatro variedades, exceto para a variedade SP81-3250. Como é mais visível na segunda derivada dos espectros, o conteúdo de celulose é pouco afetado pela hidrólise alcalina.

A região em torno de 1245 cm^{-1} parece não ter sinal. Após a hidrólise ácida, as hemiceluloses são removidas com eficiência nessa região.

As figuras 65 e 66 apresentam os espectros para as regiões 1800-1400 cm^{-1} das cinco

variedades de bagaço.

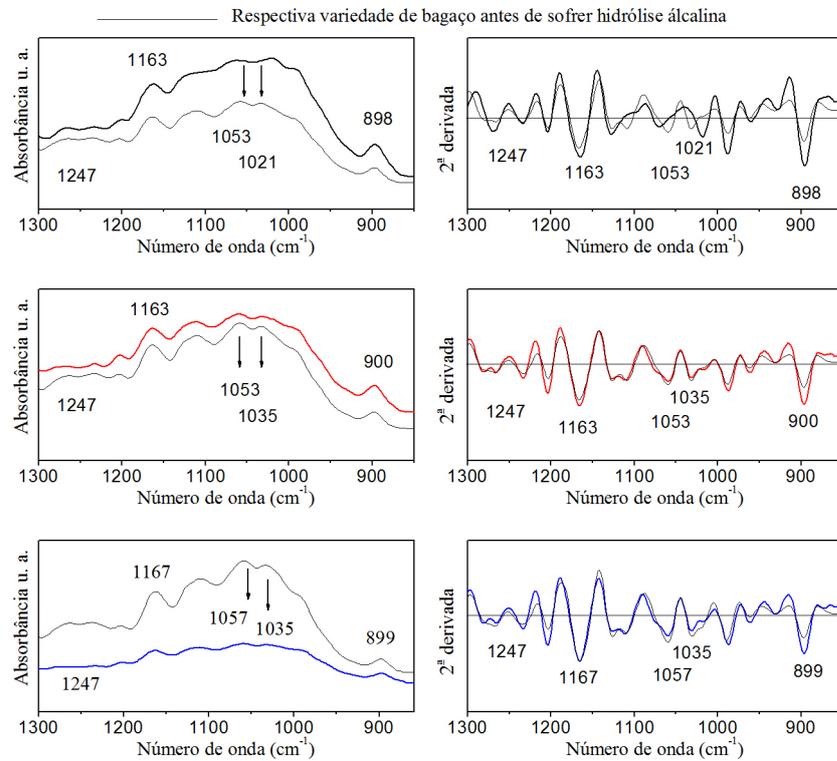


Figura 63 – Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a polpa celulósica na região 1300-850 cm^{-1} . CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul).

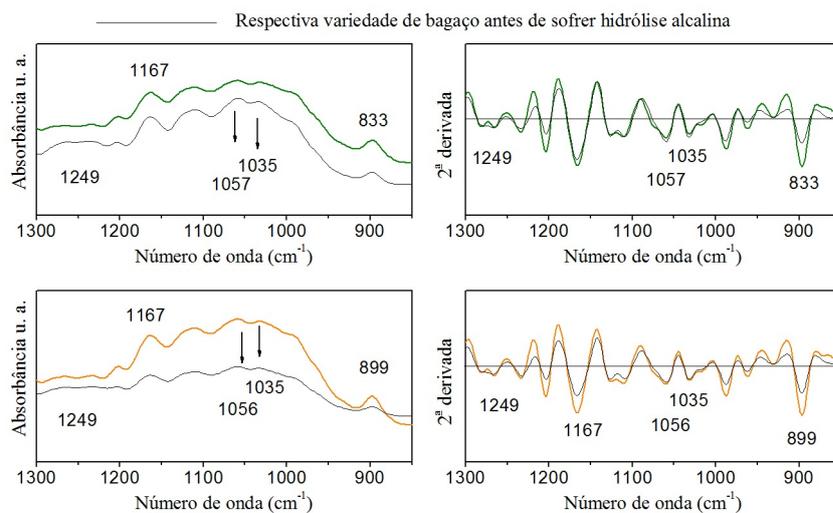


Figura 64 – Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a polpa celulósica na região 1300-850 cm^{-1} . RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).

Há uma pequena redução em 1460 cm^{-1} nas variedades CT99-1906, SP81-3250, CT99-1902 e nenhuma alteração nas variedades CTC-9 e RB86-7515. É possível uma visualização apenas na segunda derivada dos espectros de absorção. As regiões de 1515 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} sofrem uma redução mais severa para as variedades CTC-9, CT99-1906, SP81-3250, e uma diminuição para RB86-7515, CT99-1902, embora, para as duas últimas, 1460 cm^{-1} parece não sofrer alteração. Essas mudanças são boas evidências de que a macromolécula lignina e suas cadeias alifáticas de unidades de fenilpropanoides sofrem uma degradação e/ou remoção [110]. Vale ressaltar que a região de 1515 cm^{-1} é considerada pura por [78].

É importante ressaltar que, mesmo com uma redução severa nas regiões de lignina, é possível perceber que ainda há pequenas quantidades de lignina na biomassa tratada com hidrólise alcalina. Isto é mais visível na segunda derivada dos espectros de absorção. Essa observação evidencia que a lignina *core*, composta por unidades de p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S), é altamente condensada e bastante resistente à degradação. A hidrólise alcalina é eficiente na remoção de lignina, todavia quantidades de lignina podem sempre remanescer na biomassa deslignificada.

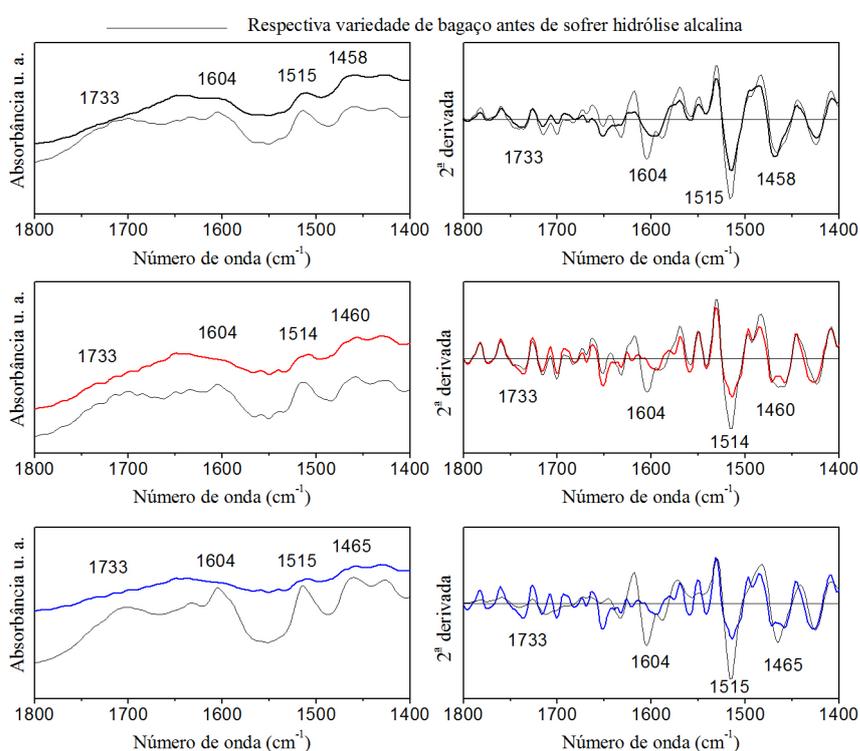


Figura 65 – Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a polpa celulósica na região $1800\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$. CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul).

Os gráficos 67 e 68 mostram as regiões de $3800\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ para as variedades após hidrólise alcalina.

São poucas as diferenças entre a região de $3000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$. Todas as variedades parecem ter um pequeno aumento, mas ficam mais evidentes na segunda derivada da absorção. A degradação da lignina pode liberar grupos metoxilas (OCH_3) que absorvem nessa região, justificando esse aumento [112]. Em contrapartida, a região onde se encontram os dois picos parece sofrer um alargamento para as variedades CT99-1906 e SP81-3250, o que pode indicar uma despolicimerização da celulose.

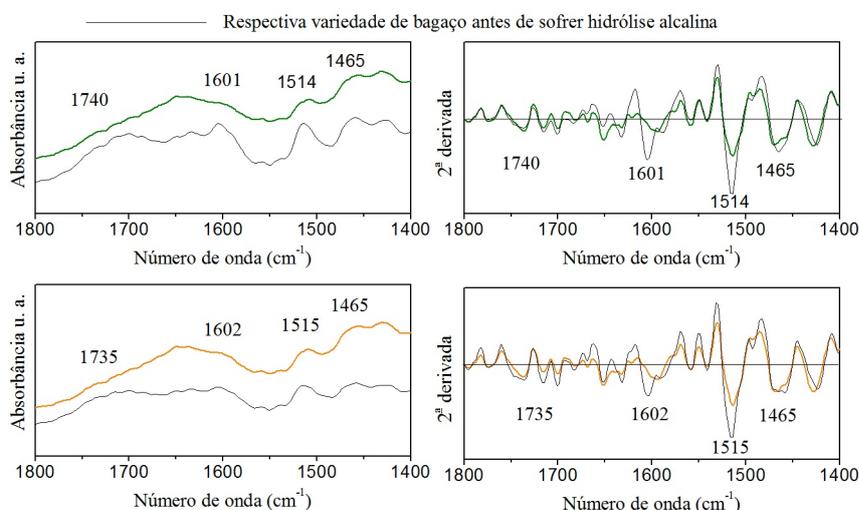


Figura 66 – Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a polpa celulósica na região $1800\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$. RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).

A figura 69 mostra a região de $3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ para as cinco variedades de bagaço de cana-de-açúcar após sofrer a hidrólise alcalina. Como os modos de vibração nessa região seguem uma função de distribuição gaussiana, a região é resolvida com correção da linha de base pelo processo matemático de deconvolução em três bandas. Banda 1 para OH livre, banda 2 para as ligações de hidrogênio intramolecular e banda 3 para as ligações de hidrogênio intermolecular. Os resultados são apresentados na tabela 12. Todas as bandas das ligações intermoleculares para as cinco variedades CTC-9, CT99-1906, SP81-3250, RB86-7515 deslocam para um número de onda menor ($3234\rightarrow 3220$, $3253\rightarrow 3248$, $3278\rightarrow 3248$, $3267\rightarrow 3256$, respectivamente), com exceção da variedade CT99-1902 ($3248\rightarrow 3255$). Todas as bandas das ligações intramoleculares para as cinco variedades CTC-9, CT99-1906, SP81-3250, RB86-7515, CT99-1902 deslocam para um número de onda maior ($3430\rightarrow 3444$, $3438\rightarrow 3454$, $3447\rightarrow 3449$, $3442\rightarrow 3457$, $3440\rightarrow 3454$, respectivamente). No caso das hidroxilas livres, todas as bandas para as variedades CTC-9, CT99-1906, SP81-3250, RB86-7515, CT99-1902 deslocam para um número de onda maior

(3579→3580, 3580→3590, 3570→3585, 3577→3587, 3583→3585, respectivamente). As bandas das ligações de hidrogênio intermolecular sofrem um deslocamento para um menor número de onda e as bandas das ligações de hidrogênio intramoleculares sofrem um deslocamento para um maior número de onda, o que indica a hidrólise alcalina também afetar a estrutura da celulose. Esse deslocamento indica um estado de menor energia do sistema e pode formar ligações intermoleculares. A severa remoção da lignina e da hemicelulose da matriz polimérica pode ter aproximado mais as cadeias de celulose.

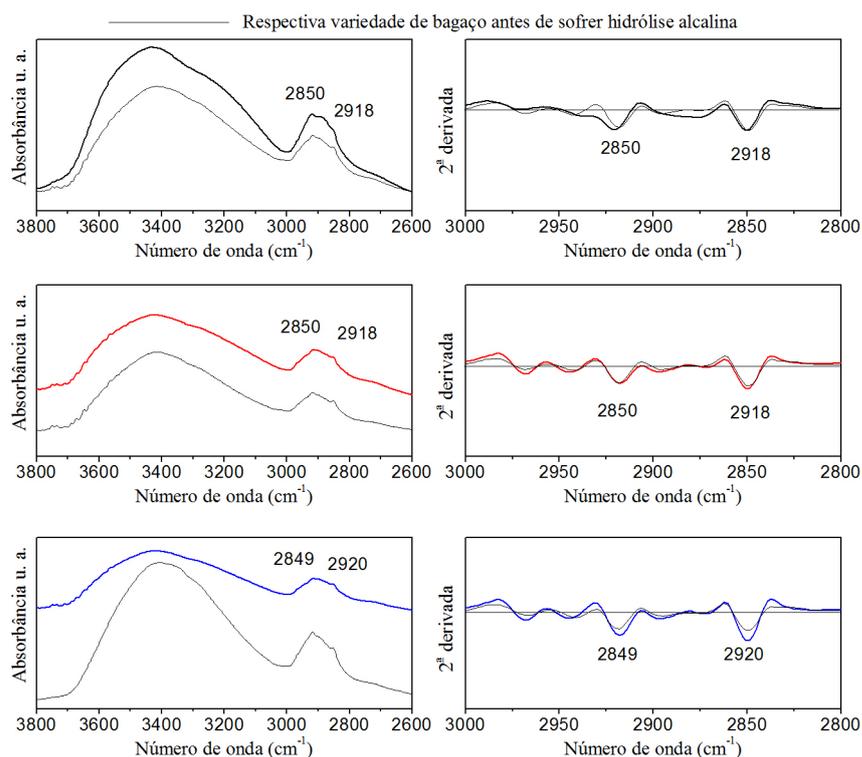


Figura 67 – Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a polpa celulósica na região 3800-2600 cm^{-1} . CTC-9 (preto), CT99-1906 (vermelho), SP81-3250 (azul).

O deslocamento para um maior número de onda das bandas das ligações intramoleculares agora tem uma variação de número de onda considerável. Isto pode indicar uma ruptura dentro das cadeias de celulose. Pode-se levar em consideração também o deslocamento considerável para um maior número de onda para as bandas das hidroxilas livres. Todas essas observações permitem concluir que a cadeia de celulose é expandida e afetada todo o tempo. Ligações de hidrogênio são rompidas e/ou reformadas. Portanto, a quantidade de material desordenado no polímero é aumentada.

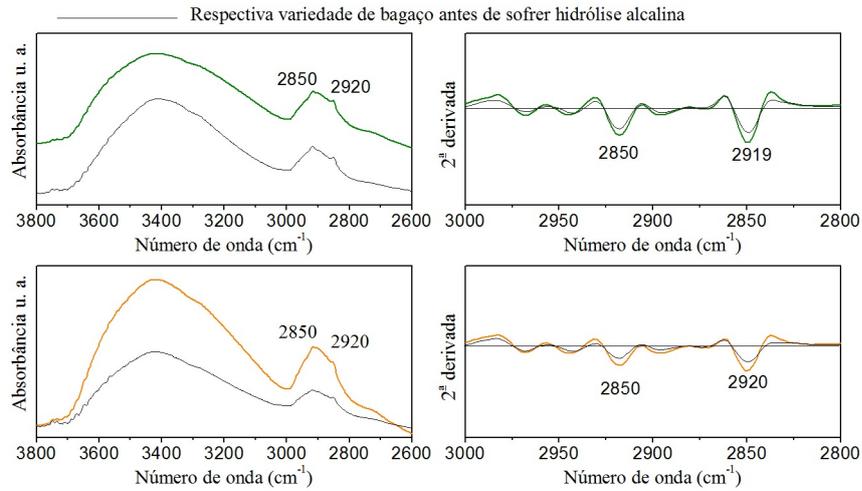


Figura 68 – Espectros de absorção e sua segunda derivada realizados no FTIR das três variedades de cana-de-açúcar para a polpa celulósica na região $3800-2800\text{ cm}^{-1}$. RB86-7515 (verde oliva) e CT99-1902 (laranja).

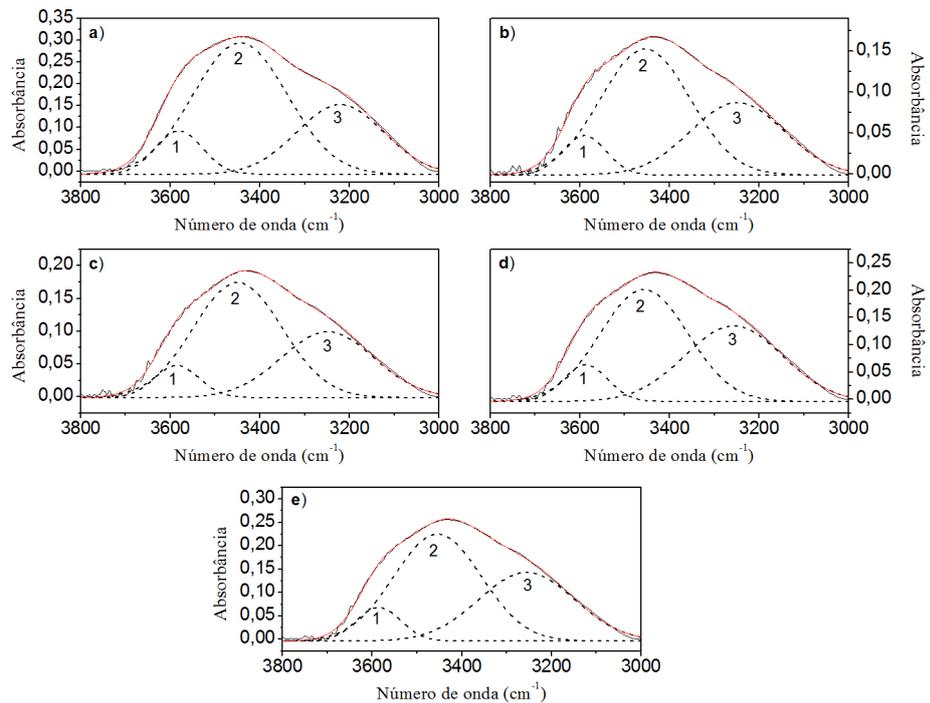


Figura 69 – Resolução pelo método da deconvolução do estiramento OH da ligação de hidrogênio para as amostras das cinco variedades de cana-de-açúcar após hidrólise alcalina na região $3800-3000\text{ cm}^{-1}$. Banda 1 para OH livre, banda 2 para as ligações de hidrogênio intramolecular e banda 3 para as ligações de hidrogênio intermolecular. a) CTC-9, b) CT99-1906, c) SP81-3250, d) RB86-7515, e) CT99-1902

Tabela 12 – *Bandas encontradas pelo método da deconvolução na região de 3800-3000 cm^{-1} para as variedades de bagaço de cana-de-açúcar após sofrer hidrólise alcalina.*

Variedade de bagaço de cana-de-açúcar após hidrólise alcalina.	Posição da banda (cm^{-1})	
Figura 69 (a) CTC-9	1	3580
	2	3444
	3	3220
Figura 69 (b) CT99-1906	1	3290
	2	3454
	3	3248
Figura 69 (c) SP81-3250	1	3585
	2	3449
	3	3248
Figura 69 (d) RB86-7515	1	3587
	2	3457
	3	3256
Figura 69 (e) CT99-1902	1	3585
	2	3454
	3	3255

Em vista dos resultados apresentados, pode-se afirmar que a hidrólise ácida é efetiva na remoção de hemiceluloses. A facilidade para a retirada de hemiceluloses pode estar vinculada a sua estrutura ramificada e amorfa. A estrutura cristalina da celulose e as unidades fenólicas presentes na macromolécula lignina são mais resistentes à hidrólise ácida. Contudo, a região de cristal denota uma assimetria e um alargamento, indica a penetração na rede no percurso da hidrólise e produz uma degradação parcial da lignina após o tratamento alcalino. A sequência de tratamento causa a abertura e o rompimento de toda a cadeia polimérica, o que torna a celulose vulnerável e acessível.

Observações semelhantes são encontrados na literatura [108, 109, 110].

5 CONCLUSÃO

No que se refere à caracterização qualitativa, por intermédio do espectrofotômetro no infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR), das variedades de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e pré-tratados, conclui-se que:

O uso de ferramentas matemáticas, como a diferenciação e a deconvolução, apresentou uma melhoria significativa no espectro, o que evidencia a importância desses processos matemáticos, principalmente na interpretação de espectros no infravermelho de polímeros;

As amostras de bagaço de cana-de-açúcar extraído não demonstraram diferenças significativas. Isto se deve ao fato de compostos não-estruturais constituírem uma parcela mínima da biomassa e/ou não absorverem na faixa do infravermelho médio;

As bandas no infravermelho médio, responsáveis pelas características da celulose e das hemiceluloses, apresentaram deslocamentos e/ou diminuição brusca após a hidrólise ácida. Portanto, evidencia-se que o pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído em amostras de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* promoveu a degradação da estrutura lignocelulósica e removeu, com eficácia, hemiceluloses presentes na biomassa;

As bandas no infravermelho médio, responsáveis pelas características da lignina, apresentaram uma considerável diminuição após a hidrólise alcalina. Portanto, evidencia-se que o pré-tratamento com hidróxido de sódio removeu parcialmente a lignina presente na celulignina;

As cinco variedades híbridas de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratadas não apresentaram mudanças estruturais e químicas expressivas quando comparadas umas com as outras. Dessa forma, evidenciou-se que as variedades respondem de maneira semelhante ao pré-tratamento.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Caracterização qualitativa e quantitativa por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), a partir da análise multivariada por meio de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), e análise dos componentes principais (PCA) das amostras *in natura* e pré-tratadas de bagaço de cana-de-açúcar.
- Caracterização óptica do bagaço *in natura* e pré-tratado a partir da espectroscopia Raman.

APÊNDICE A - INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA EM UM CONTEXTO CLÁSSICO

Para mostrar como a polarização afeta a propagação de luz, fizemos uso das equações de Maxwell em um meio material. Entende-se que todas as equações são macroscópicas para minimizar variações microscópicas devido à natureza atômica da composição de toda a matéria [43].

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon} \nabla \cdot \vec{P} \quad (\text{A.1})$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = -\nabla \cdot \vec{M} \quad (\text{A.2})$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} - \mu \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \quad (\text{A.3})$$

$$\nabla \times \vec{H} = \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \vec{J} \quad (\text{A.4})$$

onde $\vec{H} = \frac{1}{\mu B} - \vec{M}$ e $\vec{J} = \sigma \vec{E}$. A densidade volumétrica de carga é dada por ρ ; a densidade volumétrica de dipolos elétricos é dada pela *polarização* \vec{P} ; a densidade volumétrica de dipolos magnéticos é dada pela *magnetização* \vec{M} ; e a *densidade de corrente* elétrica é dada por \vec{J} . E σ , ϵ e μ são a condutividade, a permissividade elétrica (ou constante dielétrica) e a permeabilidade magnética, respectivamente. Neste estudo, preocupa-se apenas com materiais não magnéticos e eletricamente neutros ($\rho = 0$ e $\vec{M} = 0$). A partir dessas definições, as equações se reduzem à seguinte forma:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{1}{\epsilon} \nabla \cdot \vec{P} \quad (\text{A.5})$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{A.6})$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (\text{A.7})$$

$$\nabla \times \vec{H} = \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \vec{J} \quad (\text{A.8})$$

As equações de Maxwell estabelecem a forma como cargas elétricas e correntes elétricas agem como fontes de campos elétricos e magnéticos. A equação A.5 estabelece a geração de campos eletrostáticos por cargas elétricas, indicando a possibilidade de encontrar cargas elétricas isoladas na natureza. Essa conclusão foi tirada do termo porque ele é considerado um material eletricamente neutro, o que pode não acontecer de acordo com a situação e com o tipo de meio a ser tratado. No entanto, com a polarização do material, as cargas ligadas em cada molécula respondem a um campo e executam movimentos perturbados e a densidade de carga pode ser distorcida. Com a polarização, pode existir um aumento ou um decréscimo líquido de carga dentro de qualquer pequeno volume. Surge uma densidade de carga de polarização em resposta à variação espacial da polarização, já que a quantidade de carga que sai de um pequeno volume pode ser maior do que a que entra. A equação A.6 indica a inexistência de monopólios magnéticos; a Natureza optou por produzir cargas elétricas pontuais, mas não cargas magnéticas. Então, a configuração mínima para estabelecer campos magnéticos constitui um dipolo magnético. A A.7 evidencia que campos magnéticos variáveis no tempo dão origem a campos elétricos induzidos. E, por fim, A.8 mostra que campos magnéticos variáveis no tempo geram campos elétricos variáveis no tempo, e vice-versa. A equação permite a existência de ondas eletromagnéticas autossustentadas. Como as equações de Maxwell não são o foco do trabalho, e precisa-se apenas de seus resultados.

Tomando o rotacional da equação A.7 e derivando A.8, temos que:

$$\begin{aligned} \nabla \times (\nabla \times \vec{E}) &= \nabla \cdot (\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = \nabla \times \left(-\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \right) \\ &= -\mu \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{H}) \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{H}) = \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 \vec{J}}{\partial t^2} \quad (\text{A.10})$$

Substituindo A.10 na equação A.9, tem-se:

$$\begin{aligned}\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) &= \nabla \cdot (\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = -\mu \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{H}) \\ &= -\mu \left(\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 \vec{J}}{\partial t^2} \right)\end{aligned}\quad (\text{A.11})$$

Para um material isotrópico, haverá apenas uma componente x da polarização; então \vec{P} não varia com a coordenada x , assim $\nabla \cdot \vec{P} = 0$. E, também, para um dielétrico, não existe o termo de condução. Portanto, há duas condições a inserir nas equações, $\nabla \cdot \vec{E} = 0$ e $\vec{J} = 0$. Substituindo tais condições na equação A.11:

$$-\nabla^2 \vec{E} = -\mu \left(\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \right) = -\mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}\quad (\text{A.12})$$

A relação de proporção entre o campo elétrico e a polarização em 3.17 faz com que a polarização também varie com $e^{-i\omega t}$, e substituindo 3.17 na equação A.12, encontra-se:

$$\begin{aligned}\nabla^2 \vec{E} &= \mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[\frac{Ne^2}{m} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) \vec{E} \right] \\ &= \left[\mu \epsilon + \mu \frac{Ne^2}{m} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) \right] \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \\ &= \mu \epsilon \left[1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) \right] \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}\end{aligned}\quad (\text{A.13})$$

A solução da equação é conhecida dos livros-texto de eletromagnetismo e representa a forma como campos eletromagnéticos se propagam: por meio das chamadas ondas planas homogêneas. Sabendo que a solução tem a forma:

$$E(z, t) = E_0 e^{i(kz - \omega t)}\quad (\text{A.14})$$

Derivando-a com relação à z e t e substituindo-as na equação A.13, tem-se:

$$k^2 = \mu \epsilon \omega^2 \left[1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) \right]\quad (\text{A.15})$$

Ao desacoplar \vec{E} e \vec{B} das equações de Maxwell, ambos os campos satisfazem as equações de uma onda. Então, há a relação:

$$k = \frac{\omega}{c} \text{ e } \frac{1}{c^2} = \mu\epsilon$$

Portanto, a presença de um termo imaginário no denominador de A.15 implica que o número de onda deve ser uma quantidade complexa, ou seja:

$$\kappa = k_{\text{real}} + i\tilde{k}_{\text{imaginário}} = k + i\tilde{k} \quad (\text{A.16})$$

Substituindo A.16 na solução A.14:

$$E(z, t) = E_0 e^{-\tilde{k}z} e^{i(kz - \omega t)} \quad (\text{A.17})$$

Como a parte imaginária está relacionada com a absorção óptica no material, esse resultado significa que só existe absorção quando há a frequência de oscilação da radiação eletromagnética igual à frequência vibracional do material ($\omega \approx \omega_0$), como pode ser visto na equação A.15 (figura 70). E, quanto menor o amortecimento da radiação, mais pronunciada é a absorção pelo material. A frequência vibracional ressonante permite que a molécula absorva comprimentos de onda bem característicos. Portanto, cada grupamento químico tem uma “assinatura” em sua estrutura molecular e essa absorção é, a princípio, a única de cada molécula. Dessa forma, a absorção em uma determinada frequência permite caracterizar inequivocamente um determinado material.

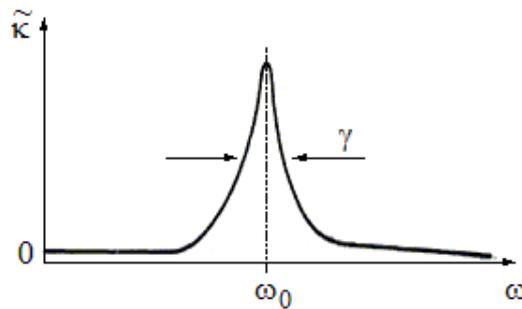


Figura 70 – Ilustração do fenômeno de absorção quando há uma frequência ressonante no sistema [43].

APÊNDICE B – RELAÇÃO DA INTENSIDADE DA LUZ COM O CAMPO ELÉTRICO

A potência por unidade de área que se propaga na direção arbitrária \vec{k} é dada pelo vetor de Poynting, cuja magnitude fornece a densidade de fluxo de energia associada à onda eletromagnética [52]. Tal vetor é definido como:

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} \quad (\text{B.1})$$

Consideram-se as ondas planas harmônicas e as partes reais de seus campos:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (\text{B.2})$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (\text{B.3})$$

Para derivá-las, deve-se notar que, de acordo com a expressão de ondas planas [43]:

$$\nabla \times \vec{E} = i\vec{k} \times \vec{E} \quad (\text{B.4})$$

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = -i\omega \vec{E}_0 \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = -i\omega \vec{H}_0 \quad (\text{B.6})$$

E utilizada a equação A.7, tem-se:

$$i\vec{k} \times \vec{E} = i\mu\omega\vec{H}_0 \quad (\text{B.7})$$

Mostra-se que \vec{H} e \vec{E} são perpendiculares entre si. Usa-se a relação B.7 na equação B.1, e o teorema $\vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) = (\vec{a} \cdot \vec{c})\vec{b} - (\vec{a} \cdot \vec{b})\vec{c}$:

$$\vec{S} = \vec{E} \times \frac{\vec{k} \times \vec{E}}{\mu\omega} = \frac{1}{\mu\omega} [(\vec{E} \cdot \vec{k})\vec{E}] = \frac{E^2}{\mu\omega} \times \vec{k} = \frac{E_0^2}{\mu\omega} \cos^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)\vec{k} \quad (\text{B.8})$$

Os detectores existentes não possuem velocidade suficiente para acompanhar a variação rápida do campo elétrico, por isso fazem uma média temporal do sinal [52]. Dessa maneira, calcula-se a média temporal do vetor de Poynting, isto é:

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} \vec{S}(\vec{r}, t) dt = \frac{E_0^2}{\mu\omega T} \int_{t_0}^{t_0+T} \cos^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \vec{k} dt$$

Ao usar a identidade $\cos^2 \phi = \frac{1}{2}[1 + \cos(2\phi)]$ e integrá-la a um período dado por $T = \frac{2\pi}{\omega}$, obtém-se:

$$\begin{aligned} \langle \vec{S} \rangle &= \int_{t_0}^{t_0+T} \frac{1}{2} \{1 + \cos[2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)]\} \vec{k} dt \\ &= \frac{E_0^2}{2\mu\omega^2 T} \vec{k} \{ \omega T + \frac{1}{2} \sin[2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t_0 - \omega T)] - \frac{1}{2} \sin[2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t_0)] \} \\ &= \frac{E_0^2}{2\mu\omega} \vec{k} = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \vec{E}^* \times \vec{H} \} \end{aligned}$$

A densidade de fluxo radiante ou irradiância é definida como:

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{E_0^2}{2\mu\omega} \vec{k} = \frac{E_0^2}{2\mu\omega} = \frac{E_0^2}{2\mu v} = \frac{1}{2} cn\epsilon_0 E_0^2 \quad (\text{B.9})$$

Ela possui unidades de W/m^2 . E é uma expressão que permite relacionar a intensidade da luz com o campo elétrico.

APÊNDICE C – INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA EM UM CONTEXTO QUÂNTICO

Neste trabalho, o problema de interesse é a dinâmica de uma molécula sob a ação de uma perturbação externa, por exemplo, um campo elétrico variável no tempo. O sentido do termo perturbação é o de que o campo externo não destrua o sistema (a molécula deve continuar em um estado ligado), modificado pela atuação do campo.

A espectroscopia envolve transições entre estados. Para discutir essas transições, é necessária a equação de Schrödinger dependente do tempo. De um modo geral, é impossível obter uma solução exata para a equação de Schrödinger [46]. No tratamento apresentado neste estudo, usa-se a teoria de perturbação dependente do tempo para encontrar uma solução aproximada.

Um átomo, ou uma molécula, que está em um nível (estado) quantizado estacionário com energia definida pode ser encontrado em outro nível quantizado quando é exposto à radiação eletromagnética por um determinado tempo.

Os autovalores $E_k^{(0)}$ e os autoestados $\hat{H}^{(0)}$ são obtidos pela solução da equação de Schrödinger para o sistema não perturbado dado por:

$$\hat{H}^{(0)}|\psi_k(x)\rangle = E_k^{(0)}|\psi_k(x)\rangle \quad (\text{C.1})$$

O hamiltoniano do sistema é composto por duas partes, designadas da seguinte forma:

$$\hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \quad (\text{C.2})$$

$\widehat{H}^{(0)}$ constitui a parte principal e é independente do tempo. $\widehat{H}^{(1)}$ será considerado pequeno se comparado com o hamiltoniano principal, para que possa ser considerado como uma perturbação. Esse hamiltoniano poderá ou não ser dependente do tempo. A finalidade é determinar as autofunções $\Psi(x, t)$ num tempo arbitrário t , considerando que é conhecida a autofunção $\Psi(x, 0)$ do hamiltoniano não perturbado [46].

Se não varia no tempo, o potencial do elétron pode ocupar estados estacionários caracterizados por um número quântico k , descritos por funções de onda $\psi_k(x)e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}$, que é solução da equação de Schrödinger. Qualquer estado pode ser representado por uma combinação linear de estados de base com energias definidas e coeficientes a determinar. Parte-se do procedimento de Dirac, que consiste em fazer uma expansão de $\Psi(x, t)$ em termos do produto das funções $\psi_k(x)$ e $e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}$ e de coeficientes dependentes do tempo [45, 46, 47]. Nesse caso, pode-se escrever a função de onda da seguinte maneira:

$$\Psi(x, t) = \sum_K c_k(t) \psi_k(x) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \quad (\text{C.3})$$

Portanto, é necessário determinar os coeficientes dependentes do tempo $c_K(t)$ os quais, como será visto, têm um significado físico importante. Serão determinados a partir da equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \widehat{H} \Psi \quad (\text{C.4})$$

Substituindo C.2 em C.4, obtem-se:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [\widehat{H}^{(0)} + \widehat{H}^{(1)}(t)] \psi \quad (\text{C.5})$$

Ao usar a equação C.3 em C.5, tem-se:

$$i\hbar \sum_K \frac{dc_k}{dt} \psi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} + \sum_K E_k c_k \psi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} = \sum_K c_k \widehat{H}^{(0)} \psi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} + \sum_K c_k \widehat{H}^{(1)} \psi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \quad (\text{C.6})$$

Em vista da equação C.1, a primeira soma do lado direito de C.6 é igual à segunda soma do lado esquerdo de C.6. Então, os dois termos se cancelam, o que apresenta:

$$i\hbar \sum_K \frac{dc_k}{dt} \psi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} = \sum_K c_k \widehat{H}^{(1)} \psi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \quad (\text{C.7})$$

Se multiplicados ambos os lados, pela esquerda, da equação C.7 por ψ_m^* e se inte-

grados em todo espaço, obtém-se:

$$i\hbar \sum_K \frac{dc_k}{dt} e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \int \psi_m^* \psi_k d\tau = \sum_K c_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \int \psi_m^* \hat{H}^{(1)} \psi_k d\tau \quad (\text{C.8})$$

Usando a expressão que exprime a condição de ortonormalização C.9 para a função de onda não perturbada e multiplicando ambos os lados por $e^{-\frac{iE_m t}{\hbar}}$ das autofunções na equação C.8, encontra-se:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \begin{cases} i \neq j & , 0 \\ i = j & , 1 \end{cases} \quad (\text{C.9})$$

$$\langle \psi_m | \hat{H}^{(1)} | \psi_k \rangle = \int \psi_m^* \hat{H}^{(1)} \psi_k d\tau \quad (\text{C.10})$$

Reescreve-se da seguinte forma:

$$i\hbar \frac{dc_m}{dt} = \sum_K c_k e^{\frac{i(E_m - E_k)t}{\hbar}} \int \psi_m^* \hat{H}^{(1)} \psi_k d\tau \quad (\text{C.11})$$

É Utilizada a notação de Dirac C.10:

$$\frac{dc_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_K c_k e^{i\omega_{mk}t} \langle \psi_m | \hat{H}^{(1)} | \Psi_k \rangle, \quad m = 1, 2, 3 \dots \quad (\text{C.12})$$

Em que:

$$\omega_{mk} = \frac{E_m - E_k}{\hbar} \quad (\text{C.13})$$

A equação C.13 é a frequência angular de Bohr pertencente ao par de estados $|\psi_m\rangle$ e $|\psi_k\rangle$. A equação C.12 é um conjunto de equações diferenciais simultâneas para os coeficientes c_m que determinam a função de estado. Como nenhuma aproximação foi feita até agora, a C.12 é inteiramente equivalente à equação de Schrödinger dependente do tempo. Ela é a base da formulação matricial da mecânica quântica [45, 47]. A equação C.12 toma a forma:

$$\frac{dc_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_K c_k e^{i(\omega_{mk})t} \hat{H}_{mk}^{(1)} \quad (\text{C.14})$$

Em que $\widehat{H}_{mk}^{(1)}$ é o elemento de matriz do operador $\widehat{H}^{(1)}$ entre os estados m e k .

$$\widehat{H}_{mk}^{(1)} = \langle \psi_m | \widehat{H}^{(1)} | \psi_k \rangle \quad (\text{C.15})$$

Portanto, a equação C.14 é utilizada para calcular a evolução no tempo do estado de um sistema, descrito em termos dos coeficientes da matriz hamiltoniana.

A equação pode ser resolvida com a utilização da teoria da perturbação, embora não de maneira exata. Considera-se que o hamiltoniano de perturbação do sistema é pequeno quando comparado com a parte principal independente do tempo, ou seja, $\widehat{H}^{(1)} \ll \widehat{H}^0$. Assim, torna-se possível fazer uma expansão dos coeficientes c_m em uma série de potências [46], dada por:

$$c_m(t) = \sum_{l=0} \lambda^l c_m^{(l)}(t) = c_m^{(0)}(t) + \lambda^1 c_m^{(1)}(t) + \lambda^2 c_m^{(2)}(t) + \dots \quad (\text{C.16})$$

Na expansão, λ representa um parâmetro auxiliar. A ordem de cada termo, ou seja, o número de vezes que o termo irá conter o hamiltoniano de perturbação $\widehat{H}^{(1)}$ é indicado pelo índice superior $l = 0, 1, 2, \dots$. Com a substituição de C.16 em C.14, obtém-se:

$$\frac{dc_m^{(0)}}{dt} = \frac{dc_m^{(1)}}{dt} + \frac{dc_m^{(2)}}{dt} + \dots = -\frac{i}{\hbar} \sum_k (c_k^0 + c_k^1 + c_k^2 + \dots) \widehat{H}_{mk}^{(1)} e^{i(\omega_{mk})t} \quad (\text{C.17})$$

Em que $c_m^{(0)}$ é o valor que c_m teria se o sistema não estivesse sendo perturbado, isto é, $\widehat{H}^{(1)} = 0$, então $c_m^{(0)} = \text{constante}$. O termo $c_m^{(1)}$ é o de primeira ordem, e assim por diante. Então, ao admitir que $\frac{dc_m^{(0)}}{dt} = 0$, pode-se igualar os termos de mesma ordem em λ , e escrever as seguintes equações:

$$\frac{dc_m^{(0)}}{dt} = 0 \quad (\text{C.18})$$

$$\frac{dc_m^{(1)}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_K c_k^{(0)} e^{i(\omega_{mk})t} \widehat{H}_{mk}^{(1)} \quad (\text{C.19})$$

$$\frac{dc_m^{(2)}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_K c_k^{(2)} e^{i(\omega_{mk})t} \widehat{H}_{mk}^{(1)} \quad (\text{C.20})$$

⋮

$$\frac{dc_m^{(l+1)}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_K c_k^{(l)} e^{i(\omega_{mk})t} \widehat{H}_{mk}^{(1)} \quad (\text{C.21})$$

Em princípio, essa equação pode ser integrada até qualquer ordem desejada. A solução de ordem zero é obtida da primeira equação $c_m^{(0)} = \text{constante}$. Isto significa que, se não houver perturbação, o sistema permanecerá no estado estacionário em que estiver sido colocado de início indefinidamente. Suponha-se que a perturbação $\widehat{H}^{(1)}$ comece a agir no tempo $t = 0$, instante em que ele ainda não teve tempo de modificar o sistema, $\widehat{H}^{(1)} = 0$. Essa suposição permite considerar que há $\frac{dc_m}{dt}$ pequeno, e, logo, diferente de zero, e todos os outros coeficientes serão nulos [46]. Então, considerado o sistema quântico num estado particular ψ_n , antes que a perturbação (radiação eletromagnética, por exemplo) comece a agir sobre o sistema, obtém-se $c_m^{(0)} = \delta_{mi}$ e todos os outros coeficientes $c_m^{(1)}$ são nulos para $(l = 1, 2, 3, \dots)$. Com essa aproximação, a equação C.14 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{dc_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} e^{i(\omega_{mn})t} \widehat{H}_{mn}^{(1)} \quad m = 1, 2, 3 \dots \quad (\text{C.22})$$

Em que $c_k^{(0)}(t) = c_n^{(0)}(t) = c_n^{(0)}(0) = 1$. Portanto, fazendo uma integral definida de $t = 0$ a um tempo t' arbitrário, há:

$$c_m(t') = -\frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} e^{i(\omega_{mn})t} \widehat{H}_{mn}^{(1)} dt \quad (\text{C.23})$$

De acordo com C.3:

$$\Psi(x, t) = \sum_m c_m(t') \Psi_m(x) e^{-\frac{iE_m t}{\hbar}} \quad (\text{C.24})$$

Em que $c_m(t')$ são constantes. A função de estado C.25 é uma superposição das autofunções de energia de ψ_m de $\widehat{H}^{(0)}$ e dos coeficientes de expansão:

$$c_m(t') e^{-\frac{iE_m t}{\hbar}} \quad (\text{C.25})$$

É sabido que, se um observável é medido num sistema quântico cuja função de estado no momento da medição é Ψ , a probabilidade de se observar um determinado autovalor, associado a uma autofunção normalizada g_i , é dado por $|c_i|^2 = P = |\langle g_i | \Psi \rangle|^2$, em que essa quantidade $\langle g_i | \Psi \rangle$ é chamada amplitude de probabilidade [47]. Portanto, se for feita a medição de energia sobre um sistema com hamiltoniana \widehat{H} e a função de estado

C.24, a quantidade:

$$\left| c_m(t') e^{-\frac{iE_m t'}{\hbar}} \right|^2 = |c_m(t')|^2 \quad (\text{C.26})$$

Aponta a probabilidade de encontrar E_m . Desse modo, o coeficiente $c_m(t')$ representa uma amplitude de probabilidade para o sistema passar do estado inicial $|\psi_n\rangle$ para um estado final $|\psi_m\rangle$. Dessa forma, $P = |c_m(t')|^2$ representa a probabilidade de o sistema ser encontrado no estado $|\psi_m\rangle$, no tempo t , quando no tempo $t = 0$, ele se encontrava no estado $|\psi_n\rangle$.

Para uma interpretação física mais elaborada dessa amplitude de probabilidade, reescreve-se a equação C.23 da seguinte forma:

$$c_m(t') e^{-\frac{iE_m t'}{\hbar}} = -\frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} \widehat{H}_{mn}^{(1)} e^{-\frac{iE_m(t'-t)}{\hbar}} e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} dt \quad (\text{C.27})$$

O lado direito dessa expressão pode ser separado em três fatores. O termo $e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$ representa uma amplitude de probabilidade de o sistema permanecer no estado $|\psi_n\rangle$ no intervalo de 0 e t . O termo $-\frac{i}{\hbar} \widehat{H}_{mn}^{(1)}$ representa uma amplitude de probabilidade de o sistema passar do estado $|\psi_n\rangle$ para o estado $|\psi_m\rangle$, no tempo $t = t'$. E o último termo $e^{-\frac{iE_m(t-t')}{\hbar}}$ representa a amplitude de probabilidade de o sistema permanecer no estado $|\psi_m\rangle$ para tempos $t > t'$ [46].

A situação física de maior interesse é a interação de uma onda eletromagnética e, em específico, a interação com a componente do campo elétrico dessa onda, com uma distribuição de cargas (por exemplo, átomos e moléculas). Nesse caso, supondo que a perturbação é produzida por um campo harmônico, a perturbação pode ser escrita [48] como:

$$\widehat{H}^{(1)}(t) = 2\widehat{H}^{(1)} \cos(\omega t) \quad (\text{C.28})$$

Então, a amplitude de probabilidade, lembrando que $\widehat{H}^{(1)mn} = \langle \psi_m | \widehat{H}^{(1)} | \psi_n \rangle$, pode ser reescrita na forma:

$$c_m(t') = -\frac{i}{\hbar} \widehat{H}_{mn}^{(1)} \int_0^{t'} e^{i(\omega_{mn})t} 2 \cos(\omega t) dt \quad (\text{C.29})$$

E a probabilidade de transição pode ser expressa, com a utilização da identidade

$2 \cos \theta = (e^{i\theta} + e^{-i\theta})$ onde $\theta = \omega t$, da seguinte forma:

$$P_{n \rightarrow m}(\omega, t') = |c_m(t')|^2 = \left| \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \widehat{H}_{mn}^{(1)} \int_0^{t'} [e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} + e^{i(\omega_{mn} - \omega)t}] dt \right|^2 \quad (\text{C.30})$$

Ao resolver a integral da direita da igualdade, obtém-se:

$$P_{n \rightarrow m}(\omega; t') = \frac{1}{\hbar^2} |\widehat{H}_{mn}^{(1)}|^2 \left[\frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega)t'} - 1}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t'} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right]^2 \quad (\text{C.31})$$

A expressão C.31 apresenta dois valores apreciáveis de ω bastante distintos, para os quais a probabilidade de transição é diferente de zero. Essas frequências são chamadas de ressonantes, ou seja, quando:

$$\omega_{mn} = \omega \quad (\text{C.32})$$

O denominador da segunda fração vai a zero. Portanto, a probabilidade de transição $|c_m(t')|^2$ apresenta um máximo quando a frequência do agente perturbador obedece à condição de ressonância. Cabe ressaltar que $|c_m(t')|^2$ é grande, mas não infinito [47], pois:

$$\lim_{a \rightarrow 0} \left(\frac{e^{iat'} - 1}{a} \right) = it' \quad (\text{C.33})$$

Usando a equação 3.4.13, sabendo que $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ e $\omega = 2\pi\nu$, ocorre para C.32:

$$E_m - E_n = h\nu \quad (\text{C.34})$$

A equação denota a transição de um nível de energia mais baixo E_n para um nível de energia mais alto E_m , absorvendo um quantum de energia $h\nu$. A probabilidade de transição expressa pela equação 3.4.28 entre os estados inicial $|\psi_n\rangle$ e o final $|\psi_m\rangle$ passa a ser uma função a frequência angular ω do agente perturbador. O fenômeno de ressonância ocorre quando essa frequência angular coincide com a frequência de Bohr para uma transição entre os dois estados quânticos considerados (figura 71). Dessa forma, a absorção de luz pela matéria implica a assimilação da energia contida no fóton pela estrutura das moléculas em questão. Quando o efeito ocorre, as moléculas passam de um estado fundamental (estado de menor energia) para um estado excitado (estado de maior energia). Então, para que ocorra o fenômeno de absorção, a energia de um fóton deve

ser igual à quantidade de energia necessária para que a molécula ou o átomo passem do estado fundamental para um estado excitado. Quando $\omega_{mn} = -\omega$, o denominador da primeira fração de C.31 vai a zero e o primeiro termo da equação passa a ser dominante. Nesse caso, temos $E_m - E_n = -h\nu$, e o estado final tem uma energia que é $h\nu$ menor do que o estado inicial, ocorrendo o processo inverso da absorção. O sistema emite um quantum de energia e passa de um nível de energia mais alto E_m para um nível mais baixo E_n . O fenômeno é chamado emissão estimulada [47]. O tratamento semiclássico desenvolvido até o momento não permite explicar esse fenômeno e, além disso, o interesse neste estudo é o fenômeno de absorção.

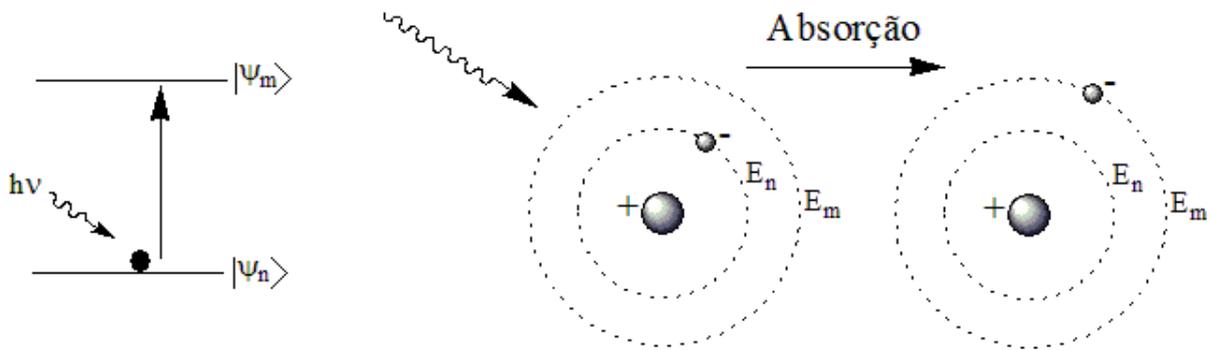


Figura 71 – Ilustração da absorção de um quantum de energia. Um átomo ou uma molécula podem absorver radiação eletromagnética e serem excitados para um estado de maior energia

Destarte, para frequências da perturbação ω próximas de ω_{mn} , o segundo termo é dominante. Pode-se escrever a probabilidade de transição com absorção da radiação usando a identidade $e^{i\theta} - 1 = 2ie^{i\frac{\theta}{2}} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ como:

$$P_{n \rightarrow m}(\omega; t') = \frac{1}{\hbar^2} \left| \widehat{H}_{mn}^{(1)} \right|^2 \left[\frac{\sin \left[\frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t \right]}{\frac{(\omega_{mn} - \omega)}{2}} \right]^2 \quad (\text{C.35})$$

E, na ressonância, visto que $\lim_{a \rightarrow 0} \left(\frac{\sin a}{a} \right) = 1$, onde $a = \frac{\omega_{mn} - \omega}{2}$, tem-se:

$$P_{n \rightarrow m}(\omega; t') = \frac{1}{\hbar^2} \left| \widehat{H}^{(1)mn} \right|^2 t^2 \quad (\text{C.36})$$

Esse resultado, que foi obtido em primeira ordem de perturbação, é válido apenas para tempos pequenos em relação à perturbação, sendo proporcional ao quadrado do tempo de exposição e não linear no tempo. O resultado deriva do fato de a onda incidente ser supostamente monocromática. Todavia, a onda incidente é, de fato, um pacote de ondas com um contínuo de frequências em torno do valor ω , com uma largura pequena e finita. Nesse aspecto, deve-se integrar C.35 antes que ocorra a indeterminação da equação

com a condição de ressonância. A probabilidade de transição deve ser uma integral de todas as probabilidades de transição que a perturbação possa conduzir ao sistema. Especificamente, agora, uma densidade de estados, escrita como $\rho(\omega_{mn})d\omega_{mn}$, é o número de estados com energia compreendida no intervalo de E e $E + dE$. Assim:

$$P_{n \rightarrow m}(\omega; t') = \frac{4}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \left| \widehat{H}_{mn}^{(1)} \right|^2 \left[\frac{\sin \left[\frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t \right]}{(\omega_{mn} - \omega)} \right]^2 \rho(\omega_{mn}) d\omega_{mn} \quad (\text{C.37})$$

Para uma probabilidade de transição considerável, a frequência de radiação incidente deve estar próxima à frequência de transição ($\omega_{mn} \approx \omega$). Supõe-se que $\widehat{H}_{mn}^{(1)}$ e $\rho(\omega_{mn})$ apresentam uma variação muito pequena dentro do intervalo de energia, de tal modo que possam ser tratados como constantes. Uma aproximação adicional foi estender os limites de integração (de $-\infty$ a $+\infty$). O integrando é tão estreito, ou seja, torna-se praticamente nulo fora do intervalo de energia, que não há nenhum inconveniente, nenhum erro significativo, em estenderem-se os limites de integração, como foi feito [46, 48]. Então, pode-se escrever C.37 como:

$$P_{n \rightarrow m}(\omega; t') = \frac{4}{\hbar^2} \left| \widehat{H}_{mn}^{(1)} \right|^2 \rho(\omega_{mn}) \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\sin \left[\frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t \right]}{(\omega_{mn} - \omega)} \right]^2 d\omega_{mn} \quad (\text{C.38})$$

Fazendo $x = \omega_{mn} - \omega$ e sabendo que $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi$, a probabilidade de transição é escrita como:

$$P_{n \rightarrow m}(\omega; t') = \frac{2\pi t}{\hbar^2} \left| \widehat{H}_{mn}^{(1)} \right|^2 \rho(\omega_{mn} = \omega) \quad (\text{C.39})$$

Portanto, a probabilidade por unidade de tempo de o sistema passar do grupo de estados n para o grupo de estados m é dada por $P_{n \rightarrow m}(\omega; t')/t = W$, ou:

$$W_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \widehat{H}_{mn}^{(1)} \right|^2 \rho(E_{mn}) \quad (\text{C.40})$$

Em que $\rho(E)dE = \rho(\omega)d\omega$ é o número de estados com energia entre E e $E + dE$. Esse resultado é conhecido como regra de ouro de Fermi. Ele afirma que, para calcular a taxa de transição, é preciso multiplicar o módulo ao quadrado do elemento de matriz de transição entre os dois estados pela densidade dos estados na frequência de transição. A teoria mecânica quântica da absorção é reduzida ao cálculo dos elementos de matrizes para sistemas atômicos particulares. Numerosas e importantes aplicações envolvendo intensidade de linhas espectrais, seções de choque para vários processos físicos,

são tratadas com o uso de equação. No entanto, o que interessa são os resultados que a equação proporciona para o fenômeno de absorção da radiação eletromagnética.

No caso de uma molécula na aproximação de Born-Oppenheimer, considera-se o acoplamento tipo dipolo, ou seja, um campo elétrico polarizado na direção x aplicado ao sistema na forma:

$$\vec{E} = E_0 \hat{i} e^{i(kx - \omega t)} \quad (\text{C.41})$$

Então, com a definição $\vec{E} = \frac{\vec{F}}{q}$, $\vec{F} = -\nabla V = -\frac{dV}{d\vec{r}} = q\vec{E}$, a relação da energia de interação entre um sistema de partículas carregadas e o campo elétrico é:

$$V = -E_x \sum_i q_i x_i - E_y \sum_i q_i y_i - E_z \sum_i q_i z_i = -\vec{E} \cdot \vec{p} \quad (\text{C.42})$$

Em que \vec{p} é o momento de dipolo. Então, o hamiltoniano perturbador é dado por:

$$\hat{H}^{(1)} = -E_0 \sum_i q_i x_i e^{i(kx - \omega t)} = -E_0 \sum_i q_i x_i e^{i(\frac{2\pi}{\lambda} x - \omega t)} \quad (\text{C.43})$$

Para transições vibracionais, o comprimento de onda é usualmente muito maior quando comparado ao tamanho do átomo. Ao considerar essa aproximação, pode-se ignorar a variação espacial no campo [47]. Logo:

$$\hat{H}^{(1)} = -E_0 p_x e^{-i\omega t} \quad (\text{C.44})$$

De acordo com C.29 e com $\langle \psi_m | \hat{H}^{(1)} | \psi_n \rangle$, obtém-se:

$$c_m(t') = \left(\frac{i}{\hbar} \right) (E_0) \langle m | \hat{p}_x | n \rangle \int_0^{t'} e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} dt \quad (\text{C.45})$$

Portanto, como o cálculo a ser desenvolvido é o mesmo, não há necessidade de efetuá-lo novamente. Logo:

$$P_{(n \rightarrow m)}(\omega; t') = \frac{4}{\hbar^2} |E_0 \langle m | \hat{p}_x | n \rangle|^2 \rho(\omega_{mn}) \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\sin \left[\frac{1}{2} (\omega_{mn} - \omega) t' \right]}{(\omega_{mn} - \omega)} \right]^2 d\omega_{mn} \quad (\text{C.46})$$

E a probabilidade de transição por unidade de tempo é dada por:

$$W_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} (E_0)^2 |\langle m | \hat{p}_x | n \rangle|^2 \rho(E_{mn}) \quad (\text{C.47})$$

Em que é definido o elemento de matriz do momento de dipolo \hat{p}_x . Mas são necessários os termos que envolvem os elementos de matriz para \hat{p}_y e \hat{p}_z . Para a radiação vinda de todas as direções e com todas as possíveis polarizações, a média de $|p \cdot \hat{n}|^2$ é dada [49] por $|p \cdot \hat{n}|^2 = \frac{1}{3}|p|^2$. Dessa forma, a probabilidade de transição por unidade de tempo é dada por:

$$W_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{3\hbar} (E_0)^2 |\langle m | \hat{p} | n \rangle|^2 \rho(E_{mn}) \quad (\text{C.48})$$

Em que o operador \hat{p} do momento de dipolo elétrico é $\hat{p}_x \hat{i} + \hat{p}_y \hat{j} + \hat{p}_z \hat{k}$. Então, o momento de dipolo elétrico em função de seus elementos de matrizes é dado por:

$$|\langle m | \hat{p} | n \rangle|^2 = |\langle m | \hat{p}_x | n \rangle|^2 + |\langle m | \hat{p}_y | n \rangle|^2 + |\langle m | \hat{p}_z | n \rangle|^2 \quad (\text{C.49})$$

Define-se, agora, o momento de transição de dipolo dado por $\langle m | \hat{p} | n \rangle$.

Na equação C.48, pode-se observar que a probabilidade de transição somente não é nula quando $\langle m | \hat{p} | n \rangle \neq 0$, isto é, as transições de primeira ordem somente ocorrem entre o estado inicial $|\psi_n\rangle$ e o estado final $|\psi_m\rangle$ quando o elemento de matriz responsável pela transição for diferente de zero. Essa condição tem significância de grande valia, pois dá origem às regras de seleção para a transição de dipolo elétrico que determinam quais transições são possíveis para absorção no infravermelho. Portanto, enfatizam-se os seguintes aspectos desse resultado. Primeiro, a probabilidade de transição é proporcional ao tempo. Existe, então, uma probabilidade constante por unidade de tempo de que ocorram transições. Segundo, essa probabilidade é proporcional à intensidade da luz incidente no sistema. Terceiro, para haver absorção, é preciso que a frequência de radiação seja $\omega \approx \frac{(E_2 - E_1)}{\hbar}$ entre os dois estados quânticos considerados. E, por último, mas não menos importante, uma das componentes do momento de transição do dipolo elétrico deve ser diferente de zero. Esse último constitui a regra de seleção para que ocorra atividade no infravermelho.

Referências

- [1] BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL; CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. – Rio de Janeiro : BNDES, 2008. Disponível em: <<http://www.bioetanoldecana.org/>>. Acesso em: 1 jun. 2012.
- [2] VIEIRA, M. C. A.; LIMA, J. F.; BRAGA, N. M. **Setor sucroalcooleiro brasileiro: evolução e perspectivas**. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br>>. Acesso em: 3 mar. 2012
- [3] GUIMARÃES, O. Energia retomada. **O Sulco**, v. 23, p. 6-9, 2005.
- [4] CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar, primeiro levantamento, abril/2012**. Brasília, DF: CONAB, 2012. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 7 jun. 2012.
- [5] SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. de; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; RESENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. XY, p. 1-7, 2012.
- [6] CANILHA, L.; MILAGRES, A. M. F.; SILVA, S. S.; SILVA, J. B. A.; FELIPE, M. G. A.; ROCHA, G. J. M.; FERRAZ, A.; CARVALHO, W. Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pré-hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal. **Revista Analytica**, v. 8, n. 44, p. 48-54, 2010.
- [7] US Department of Energy Genome Programs. Disponível em: <<http://genomics.energy.gov>>. Acesso em: 15 fev. 2012.
- [8] AGUIAR, C M de. **Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulasas produzidas pelo fungo aspergillus niger**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)–Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR, 2010. Disponível em: <<http://www.dominiopublico.gov.br>>. Acesso em: 9 jun. 2012.
- [9] SANTOS, V. T. de O. **Composição e digestibilidade enzimática do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com ácido sulfúrico diluído em reator estático**. Dissertação (Mestrado em Ciências) –Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2010. Disponível em: <<http://www.eel.usp.br/>>. Acesso em: 17 fev. 2011.
- [10] BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Cana-de-açúcar**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>>. Acesso em: 16 jun. 2012.

- [11] PHILIPPINI, R. R. **Variedades híbridas de bagaço de cana-de-açúcar:** caracterização química e hidrólise enzimática em condições de pré-tratamento diferenciadas. Dissertação (Mestrado em Ciências)–Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2012. Disponível em: <<http://www.eel.usp.br>>. Acesso em: 16 jul 2012.
- [12] ÚNICA - União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>>. Acesso em: 16 jun. 2012.
- [13] BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Assessoria de gestão estratégica. **Brasil projeções do agronegócio 2011/2012 a 2021/2022.** Brasília, 2012. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 16 jun. 2012.
- [14] CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **A geração termoelétrica com a queima do bagaço de cana-de-açúcar no Brasil:** análise do desempenho da safra 2009-2010. Brasília, DF: CONAB, 2012. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 07 jun. 2012.
- [15] PACHECO, T. F. **Produção de etanol: primeira ou segunda Geração?.** Brasília, DF: Embrapa, 2011. Coleção: Embrapa Agroenergia - Circular Técnica. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br>>. Acesso em: 7 jun. 2012.
- [16] KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.
- [17] FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions.** Berlin: Walter de Gruyter, 1984.
- [18] KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive cellulose chemistry:** fundamentals and analytical methods. Weinheim: Wiley-VHC, 1998.
- [19] NEHLS, I.; WAGENKNECHT, W.; PHILIPP, B.; STSCHERBINA, D. Characterization of cellulose and cellulose derivatives in solution by high-resolution C-13-NMR spectroscopy. **Progress in Polymer Science**, v. 19, n. 1, p. 29-78, 1994.
- [20] MAPLE, J. R.; HWANG, M. J.; STOCKFISCH, T. P.; DINUR, U.; WALDMAN, M.; EWIG, C. S.; HAGLER, A. T. Derivation of class-Ii force-fields .1. methodology and quantum force-field for the alkyl functional-group and alkane molecules. **Journal of Computational Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 162-182, 1994.
- [21] O' SULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, n. 3, p. 173-207, 1997.
- [22] GARDNER, K. H.; BLACKWEL, J. Structure of native cellulose. **Biopolymers**, v. 13, n. 10, p. 1975-2001, 1974.
- [23] HINTERSTOISSER, B.; SALMÉN, L. Two-dimensional step-scan FTIR: a tool to unravel the OH-valency-range of the spectrum of Cellulose I. **Cellulose**, v. 6, n. 3, p. 251-263, 1999.

- [24] SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry fundamentals and applications**. 2 ed. New York: Orlando Academic Press, 1993.
- [25] DRIEMEIER, C.; CALLIGARIS, G. A. Theoretical and experimental developments for accurate determination of crystallinity of cellulose I materials. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 1, p. 184-192, 2011.
- [26] OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.
- [27] ATALLA, R. H.; VANDERHART, D. L. Native cellulose: A composite of two distinct crystalline forms. **Science**, v. 223, n. 4633, p. 283-285, 1984.
- [28] KOYAMA, M.; HELBERT, W.; IMAI, T.; SUGIYAMA, J.; HENRISSAT, B. Parallel-up structure evidences the molecular directionality during biosynthesis of bacterial cellulose. **Biophysics**, v. 94, n. 17, p. 9091-9095, 1997.
- [29] NISHIYAMA, Y.; LANGAN, P.; CHANZY, H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 31, p. 9074-9082, 2002.
- [30] NISHIYAMA, Y.; SUGIYAMA, J.; CHANZY, H.; LANGAN, P.; Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I α from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 47, p. 14300-14306, 2003.
- [31] MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.
- [32] IMAI, T.; PUTAUX, J.; SUGIYAMA, J. Geometric phase analysis of lattice images from algal cellulose microfibrils. **Polymer**, v. 44, n. 6, p. 1871-1879, 2003.
- [33] KROON-BATENBURG, L. M. J. e KROON, J. The crystal and molecular structures of cellulose I and II. **Glycoconjugate J.**, v. 14, n. 5, p. 677-690, 1997.
- [34] BHATTACHARYA, D.; GERMINARIO, L. T. WINTER, W. T. Isolation, preparation and characterization of cellulosemicrofibers obtained from bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 3, p. 371-377, 2008.
- [35] EL SEOUD, O. A.; FIDALE, L. C.; RUIZ, N. D'ALMEIDA, M. L.O.; FROLLINI, E. Cellulose swelling by protic solvents: which properties of the biopolymer and the solvent matter? **Cellulose**, v. 15, n. 3, p. 371-392, 2008.
- [36] SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L. PILÓ-VELOSO, D. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.
- [37] NIMZ, H. Beech lignin - proposal of a constitutional scheme. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 13, n. 5, p. 313-321, 1974.

- [38] CANILHA, L.; SANTOS, V. T. O.; ROCHA, G. J. M.; ALMEIDA E SILVA, J. B.; GIULIETTI, M.; SILVA, S. S.; FELIPE, M. G. A. FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F.; CARVALHO, W. A study on the pretreatment of a sugarcane bagasse sample with dilute sulfuric acid. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 38, n. 9, p. 1467–1475, 2011.
- [39] COSTA, A. M. A. Para que serve a espectroscopia? **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, n. 88, p. 72-77, 2003.
- [40] SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia ramam e no infravermelho**. 2. ed. São Paulo: UNESP, 2008.
- [41] VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional**. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- [42] BUENO, W. A. **Manual de espectroscopia vibracional**. São Paulo: McGraw-Hill, 1989.
- [43] FOWLES, G. R. **Introduction to modern optics**. 2. ed. New York: Dover Publications, 1989.
- [44] MACHADO, K. D. **Teoria do eletromagnetismo**. Ponta Grossa: UEPG, 2000.
- [45] RESENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- [46] FILHO, W. W. **Mecânica quântica**. Goiânia: UFG, 2002.
- [47] LEVINE, I. N. **Molecular spectroscopy**. John Wiley & Sons, 1975.
- [48] ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. **Molecular quantum mechanics**. 4. ed. Oxford University Press, 2005.
- [49] GRIFFITHS, D. J. **Mecânica quântica**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2011.
- [50] PERKINS, W. D. Fourier transform-infrared spectroscopy: Part I. Instrumentation. **Journal of Chemical Education**, v. 63, n. 1, p. A5-A10, 1986.
- [51] SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. 2 ed. Taylor & Francis Group, 2011.
- [52] ZILIO, S. C. **Óptica moderna – fundamentos e aplicações**. Disponível em <<http://www.fotonica.ifsc.usp.br>>. Acesso em: 5 maio. 2011.
- [53] INTERFERÔMETRO DE MICHELSON. Disponível em: <<http://www.angelfire.com/psy/quimica/FTIR.htm>>. Acesso em: 1 jul. 2012.
- [54] ARFKEN, G. B.; WEBER, H. J. **Mathematical methods for physicists**. 5 ed. Academic Press, 2001.

- [55] ALVES, O.L. **Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier**: feliz combinação de velhos conhecimentos de óptica, matemática e informática. Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES). Instituto de Química. UNICAMP. Disponível em: <<http://lqes.iqm.unicamp.br>>. Acesso em: 3 jul. 2012.
- [56] DENNISON, D. M. The infrared spectra of polyatomic molecules part I. **Reviews of Modern Physics**, v. 3, n. 2, p. 280-345, 1931.
- [57] WILSON, E. B. The degeneracy, selection rules, and other properties of the normal vibrations of certain polyatomic molecules. **The journal of chemical Physics**, v. 2, p. 432-439, 1934.
- [58] DENNISON, D. M. The infra-red spectra of polyatomic molecules part II. **Reviews of Modern Physics**, v. 12, n. 3, p. 175-214, 1940.
- [59] MARCHESSAULT, R. H. Application of infra-red spectroscopy to cellulose and wood polysaccharides. **Pure and Applied Chemistry**, v. 5, n. 1-2, p. 107-130, 1962.
- [60] MARRINAN, H. J.; MANN, J. Infrared spectra of the crystalline modifications of cellulose. **Journal of Polymer Science**, v. 21, n. 98, p. 301-311, 1956.
- [61] MARRINAN, H. J.; MANN, J. Crystalline modifications of cellulose. Part II. A study with plane-polarized infrared radiation. **Journal of Polymer Science**, v. 32, n. 125, p. 357-370, 1958.
- [62] JONES, D. W. Crystalline modifications of cellulose. Part III. The derivation and preliminary study of possible crystal structures. **Journal of Polymer Science**, v. 32, n. 125, p. 371-394, 1958.
- [63] LIANG, C. Y.; MARCHESSAULT, R. H. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. II. Native celluloses in the region from 640 to 1700 cm^{-1} . **Journal of Polymer Science**, v. 39, n. 135, p. 269-278, 1959.
- [64] PERSON, F. G.; MARCHESSAULT, R. H.; LIANG, C. Y. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. V. Chitin. **Journal of Polymer Science**, v. 43, n. 141, p. 101-116, 1960.
- [65] SAKSENA, B. D.; AGARWAL, K. C.; JAUHRI, G. S. Infrared spectrum of cellulose I in relation to its structure. **Journal of Polymer Science**, v. 62, n. 174, p. 347-357, 1962.
- [66] TSUBOI, M. Infrared spectrum and crystal structure of cellulose. **Journal of Polymer Science**, v. 25, n. 109, p. 159-171, 1957.
- [67] LIANG, C. Y.; MARCHESSAULT, R. H. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. I. Hydrogen Bonds in Native Celluloses. **Journal of Polymer Science**, v. 37, n. 132, p. 385-395, 1959.
- [68] JONES, E. J. The infrared spectrum of spruce native lignin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 70, n. 5, p. 1984-1985, 1948.

- [69] HERGERT, H. L. Infrared spectra of lignin and related compounds. II. Conifer lignin and model compounds. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 405-413, 1960.
- [70] SNYDER, R. G.; ZERBI, G. Vibrational analysis of ten simple aliphatic ethers: spectra, assignments, valence force field and molecular conformations. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 23, n. 2, p. 391-437, 1967.
- [71] SNYDER, R. G. Vibrational study of the chain conformation of the liquid nparaffins and molten polyethylene. **The journal of chemical Physics**, v. 47, n. 4, p. 1316-1360, 1967.
- [72] VASKO, P. D.; BLACKWELL, J.; KOENIG, J. L. Infrared and raman spectroscopy of carbohydrates. Part II: Normal coordinate analysis of α -D-glucose. **Carbohydrate Research**, v. 23, n. 3, p. 407-416, 1972.
- [73] CAEL, J. J.; KOENIG, J. L.; BLACKWELL, J. Infrared and raman spectroscopy of carbohydrates part IV. Identification of configuration and conformation-sensitive modes for D-glucose by normal coordinate analysis. **Carbohydrate Research**, v. 32, p. 79-91, 1974.
- [74] CAEL, J. J.; GARDNER, K. H.; KOENIG, J. L.; BLACKWELL, J. Infrared and raman spectroscopy of carbohydrates. Paper V Normal coordinate analysis of cellulose I. **The journal of chemical Physics**, v. 62, n. 3, p. 1316-1145, 1975.
- [75] BLACKWELL, J.; VASKO, P. D.; KOENIG, J. L. Infrared and raman spectra of the cellulose from the cell wall of *Valonia ventricosa*. **Journal of Applied Physics**, v. 41, n. 11, p. 4375-4379, 1970.
- [76] GILBERT, C.; KOKOP, S.; MEYER, U. Application of DRIFT spectroscopy and chemometrics for the comparison of cotton fabrics. **Applied spectroscopy**, v. 46, n. 6, p. 741-748, 1993.
- [77] SUN, Y.; LIN, L.; DENG, H.; LI, J.; HE, B.; SUN, R.; OUYANG, P. Structural changes of bamboo cellulose in formic acid. **BioResources**, v. 3, n. 2, p. 297-315, 2008.
- [78] PANDEY, K. K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 12, p. 1969-1975, 1999.
- [79] HOAREAU, W.; TRINDADE, W. G.; SIEGMUND, B.; ASTELLAN, A.; FROLINI, E. Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 3, p. 567-576, 2004.
- [80] COLOM, X.; CARRILLO, F. Crystallinity changes in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatment. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 11, p. 2225-2230, 2002.
- [81] COLOM, X.; CARRILLO, F.; NOGUÉS, F.; GARRIGA, P. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 3, p. 543-549, 2003.

- [82] CAO, Y.; TAN, H. Structural characterization of cellulose with enzymatic treatment. **Journal of Molecular Structure**, v. 705, n.1-3, p. 189-193, 2004.
- [83] PANDEY, K. K. Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n.1, p. 9-20, 2005.
- [84] OH, S. Y.; YOO, D.; SHIN, Y.; SEO, G. FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 3, p. 417-428, 2005.
- [85] WANG, L.; HAN, G.; ZHANG, Y. Comparative study of composition, structure and properties of apocynum ve etum fibers u der different pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 2, p. 391-397, 2007.
- [86] IVANOVA, N. V.; KOROLOK, E. V. Ir spectrum of celulose. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 51, n. 2, p. 847-851, 1989.
- [87] FENGEL, D. Influence of water on the OH valency range in deconvoluted FTIR spectra of cellulose. **Holzforschung**, v. 47, n. 2, p. 103-108, 1993.
- [88] OH, S. Y.; YOO, D.; SHIN, Y.; KIM, H. C.; KIM, H. Y.; CHUNG, Y. S.; PARK, W. H.; YOUK, J. H. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 15, p. 2376-2391, 2005.
- [89] PRONIEWICZ, L. M.; PALUSZKIEWICZ, C ; WESEŁUCHA-BIRCZYNSKA, A.; MAJCHERCZYK, H.; BARANSKI, A.; KONIECZNA, A. FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded cellulose. **Journal of Molecular Structure**, v. 596, n. 1-3, p. 163-169, 2001.
- [90] SILLS, D. L.; GOSSETT, J. M. Using FTIR to predict saccharification from enzymatic hydrolysis of alkali-pretreated biomasses. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 109, n. 2, p. 353-362, 2012.
- [91] PANDEY, K. K.; PITMAN, A. J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 52, n. 3, p. 151-160, 2003.
- [92] BARBOSA, L. C. de A.; **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: UFV, 2007.
- [93] KACURÁKOVÁ, M.; CAPEK, P.; SASINKOVÁ, V.; WELLNER, N.; EBRINGEROVÁ, A. FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, n. 2, p. 195-203, 2000.
- [94] CAO, Y.; TAN, H.; Effects of cellulase on the modification of cellulose. **Carbohydrate Research**, v. 337, n. 14, p. 1291-1296, 2002.
- [95] EVANS, P. A. Differentiating “hard” from “soft” woods using Fourier transform infrared and Fourier transform Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 47A, n. 9-10, p. 1441-1447, 1991.

- [96] SABATIER, J.; FERNANDEZ, N.; ROMERO, N.; SARDIÑAS, O. Structural-changes in bagasse lignin by chemimechanical and kraft pulping processes. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 19, n. 5, p. 543-548, 1985.
- [97] ÅAKERHOLM, M.; SALMÉN, L. Dynamic FTIR Spectroscopy for Carbohydrate Analysis of Wood Pulps. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 28, n. 7, p. 245-249, 2002.
- [98] TASHIRO, K.; KOBAYASHI, M. Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds. **Polymer**, v. 32, n. 8, p. 1516-1526, 1991.
- [99] KAUPPINEN, J. K.; MOFFATT, D. J.; MANTSCH, H. H.; CAMERON, D. G. Fourier self-deconvolution: a method for resolving intrinsically overlapped bands. **Applied Spectroscopy**, v. 35, n. 3, p. 271-276, 1981.
- [100] FENGEL, D. Characterization of Cellulose by Deconvoluting the OH Valency Range in FTIR Spectra. **Holzforschung**, v. 46, n. 4, p. 283-288, 1992.
- [101] HINTERSTOISSER, B.; SALMÉN, L. Two-dimensional step-scan FTIR: a tool to unravel the OH-valency-range of the spectrum of Cellulose I. **Cellulose**, v. 6, n. 3, p. 251-263, 1999.
- [102] HINTERSTOISSER, B.; SALMÉN, L. Application of dynamic 2D FTIR to cellulose. **Vibrational Spectroscopy**, v. 22, n. 1, p. 111-118, 2000.
- [103] KALUTSKAYA, E. P.; GUSEV, S. S. An infrared spectroscopy investigation of the hydration of cellulose. **Polymer Science**, v. 22, n. 3, p. 550-556, 1981.
- [104] KONDO, T. The assignment of IR absorption bands due to free hydroxyl groups in cellulose. **Cellulose**, v. 4, n. 4, p. 281-292, 1997.
- [105] MICHELL, A. J. Second-derivative F.t.-i.r. spectra of celluloses I and II and related mono- and oligo-saccharides. **Carbohydrate Research**, v. 173, n. 2, p. 185-195, 1988.
- [106] MICHELL, A. J. Second-derivative FTIR spectra of native celluloses from Valonia and tunicin. **Carbohydrate Research**, v. 241, n. 17, p. 47-54, 1993.
- [107] CHEN, W. H.; TUA, Y. J.; SHEEN, H. K. Disruption of sugarcane bagasse ligno-cellulosic structure by means of dilute sulfuric acid pretreatment with microwave-assisted heating. **Applied Energy**, v. 88, n. 8, p. 2726-2734, 2011.
- [108] CHEN, W. H.; TUA, Y. J.; SHEEN, H. K. Hydrolysis characteristics of sugarcane bagasse pretreated by dilute acid solution in a microwave irradiation environment. **Applied Energy**, v. 93, p. 237-244, 2012.
- [109] GURGELA L. V. A.; MARABEZIA K.; RAMOS L. A.; CURVELOA, A. A. S. Characterization of depolymerized residues from extremely low acid hydrolysis (ELA) of sugarcane bagasse cellulose: effects of degree of polymerization, crystallinity and crystallite size on thermal decomposition. **Industrial Crops and Products**, v. 36, n. 1, p. 560-571, 2012.

- [110] CUNHA, J. A.; PEREIRA, M. M.; VALENTE, L. M. M.; PISCINA, P. R. de la.; HOMS, N.; SANTOS, M. L. R. Waste biomass to liquids: low temperature conversion of sugarcane bagasse to bio-oil. The effect of combined hydrolysis treatments. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 2106-2116, 2011.
- [111] SUN, J. X.; SUN, X. F.; SUN, R. C.; SU, Y. Q. Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 195–204, 2004.
- [112] MANCERA, C.; FERRANDO, F.; SALVADÓ, J.; MANSOURI, N. E. El. Kraft lignin behavior during reaction in an alkaline médium. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 2072-2079, 2011.