



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA-PPGEQ

**ESTUDO DA CINÉTICA DE DESLIGNIFICAÇÃO ORGANOSSOLVE
DO CAROÁ (*Neoglaziovia variegata* (Arr. Cam.) Mez.)**

Mestranda: ROBELSA DE FÁTIMA VASCONCELOS

Orientador: Prof. Dr. GILMAR TRINDADE DE ARAÚJO

CAMPINA GRANDE – PB

2011

ROBELSA DE FÁTIMA VASCONCELOS

**ESTUDO DA CINÉTICA DE DESLIGNIFICAÇÃO ORGANOSSOLVE
DO CAROÁ (*Neoglaziovia variegata* (Arr. Cam.) Mez.)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Recursos Regionais e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo

CAMPINA GRANDE - PB

2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

V331e Vasconcelos, Robelsa de Fátima
Estudo da Cinética de Deslignificação Organossolve do Caroá
(Neoglaziovia Variegata (Arr. Carm.) Mez / Robelsa de Fátima
Vasconcelos. — Campina Grande, 2011.
60 f.: il. col.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal
de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia
Orientadores: Prof^o. Dr. Gilmar Trindade de Araújo.
Referências.

1. Fibras Vegetais. 2. Neoglaziovia Variegata. 3. Polpação
Organossolve. 4. Deslignificação. 5. Caroá I. Título.

CDU 544.436 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DA ALUNA ROBELSA DE FÁTIMA VASCONCELOS

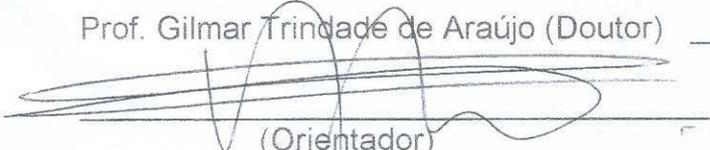
Título: Estudo da Cinética de Designificação Organossolve do Caroá
(*Neoglaziovia variegata* (Arr. Cam.) Mez

COMISSÃO EXAMINADORA

CONCEITO

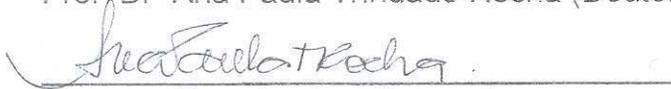
Prof. Gilmar Trindade de Araújo (Doutor)

APROVADA


(Orientador)

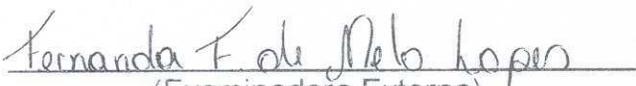
Profª Drª Ana Paula Trindade Rocha (Doutor)

APROVADA


(Examinadora Externa)

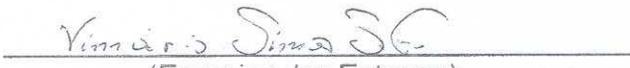
Profª Drª Fernanda Fernandes de M. Lopes (Doutor)

Aprovada


(Examinadora Externa)

Prof Dr. Vimário Simões Silva (Doutor)

Aprovada


(Examinador Externo)

Campina Grande, 21 de março de 2011

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a vó Paulina e a Lucas, **in memoriam**, aos meus pais, irmãos e sobrinhos pelo amor e apoio dado em todos os momentos, sendo os principais responsáveis pela minha formação.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por todo o apoio e incentivo que me concedem com atenção, seriedade e segurança ao longo de toda a minha jornada educativa.

Aos meus irmãos pela companhia, paciência e dedicação. Dividindo momentos árdios e felizes ao longo desta caminhada.

Aos meus sobrinhos pelos momentos de distração, carinho, amor e afeto.

A minha avó Paulina e meu sobrinho Lucas que mesmo não estando mais aqui me dão força para continuar lutando.

Aos meus cunhados, em especial, a Soraia por ser também uma grande amiga e estar sempre torcendo por mim, dando apoio em todos os momentos em que precisei.

Ao meu orientador, Prof. Gilmar, que me deu a oportunidade e confiou a mim a realização deste trabalho. Agradeço pela sua amizade, por todo incentivo e compreensão, por todos os conhecimentos concedidos durante esta etapa da minha vida, muito obrigada.

A Ana Paula, muito obrigada por ter acreditado em mim durante toda minha jornada acadêmica. Quando crescer, quero ser igual a você!

A Sandra e a Solon, por serem meus companheiros e amigos de todas as horas.

Às amigas Thaise Carvalho e Tatiana Carvalho, pela amizade e pelo apoio que me deram durante todos estes anos que estamos juntas, muito obrigada!

Ao Prof. Eldésio, pelo apoio, carinho e atenção que sempre teve comigo.

Aos meus colegas que dividiram esses anos de luta, em especial a Katya, Clarice, Izabelle, Adna, Amanda, Raquel, Shirlene e Etmógenes que se transformaram em grandes amigos.

A Marcones, Moacir, Jardes, Talles e Kylvia pela amizade, companheirismo e colaboração durante esse trabalho, em especial a Janaína que me deu apoio em todos os momentos, estando sempre disponível para me ajudar.

Aos membros da Banca Examinadora, pela disposição e correções indispensáveis neste trabalho.

A Maricé, secretária da Coordenação da Pós-Graduação em Engenharia Química.

Aos meus amigos de longe, em especial a Daniella Godoy, Tâmiris Lázzari, Karina Perna, Cris Barufi, Ana Barbosa, Paulinho, Fernando, Athayde, Cristiane Maruyama, Viviani Sousa, Fabiani Lopes, Millena, Joelma, Teca e Carla Piolla, pelos momentos de descontração e pela alegria que me proporcionaram, mesmo não estando perto.

A José Adelino, produtor das fibras vegetais, pela colaboração indispensável.

A empresa de GRANTRIGO – Industria, Comercio e Representação de Alimentos Ltda. pela importante colaboração na doação do óleo usado no banho dos reatores.

A CAPES, pela bolsa de estudo concedida.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

Muito Obrigada!

*“Eu não conheço a chave para o sucesso, mas
a chave para o fracasso é tentar agradar a
todos”.*

“Bill Cosby”

RESUMO

A caracterização química e a cinética de deslignificação organossolve da fibra do Caroá, nativa do Nordeste Brasileiro, foram estudadas quanto ao seu potencial como matriz lignocelulósica. O detalhamento da composição química e o estudo físico químico da fibra do caroá são de fundamental importância, levando em consideração possíveis usos e aplicações atuais bem como o fornecimento de opções para novos estudos e produtos. O presente trabalho teve como objetivo estudar a cinética de deslignificação organossolve e caracterizar a fibra de caroá quanto às propriedades químicas e o seu comportamento cinético. O teor de extrativos totais da fibra foi 8,31%, 71,75,23% de celulose, 9,17 de polioses e o teor de cinzas obtido foi de 0,73%. O teor de lignina residual da espécie analisada foi de 14,67% . De acordo com os resultados obtidos, observa-se que as fibras do caroá têm composição química semelhante à de outras fibras lignocelulósicas. O comportamento cinético da polpação foram avaliados pela análise comparativa dos processos de deslignificação em função do tempo de polpação, no intervalo de temperatura de 140°C a 190°C. As constantes de velocidades dos processos de polpação foram determinadas a partir de ajustes lineares. As energias de ativação para a deslignificação foram comparadas com dados da literatura e relacionadas com os processos químicos de quebra de ligações α -O-4 e β -O-4 na lignina. Os resultados obtidos para deslignificação mostraram uma deslignificação de aproximadamente 66,7%. A seletividade dos processos foi analisada pela remoção relativa de componentes em função do rendimento de polpa e como seletividade instantânea.

Palavras-chave: fibras vegetais, *Neoglaziovia variegata*, polpação organossolve, deslignificação, caroá.

ABSTRACT

A study was made on the lignocellulosic matrix by chemical characterization and delignification kinetics of organosolve fiber of Caroá, a native plant of Northeast Brazil. The detailed chemical composition and the physicochemical study of Caroá fiber are essential, taking into consideration the possible uses and current applications as well as providing options for new studies and products. This work aimed to study the organosolve delignification kinetics and characterize the caroá fiber about its chemical properties and their kinetic behavior. The total extractive content of fiber was 8.31%, 71,75,23% cellulose, 9.17 polyoses and ash content obtained was 0.73%. The residual lignin content of the species analyzed was 14.67%. According to the results, it is observed that Caroá fiber have chemical composition similar to other lignocellulosic fibers. The kinetic behavior of pulping were evaluated by comparative analysis of the delignification processes as a function of pulping time, the temperature range was 140°C to 190°C. The velocity constants of pulping processes were determined from linear fits. The activation energies for delignification were compared with literature data and related with chemical processes of bond breaking α -O-4 e β -O-4 in lignine. The results showed a delignification of approximately 66.7%. The selectivity process was analyzed by the removal of components on a function of pulp yield and with a instantaneous selectivity.

KEY-WORDS: Plant fibers, *Neoglaziovia variegata*, organosolv pulping, delignification.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS.....	V
CAPÍTULO 1	1
1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1– Objetivos.....	4
1.1.1 - Objetivo Geral	4
1.1.2 - Objetivos Específicos	4
CAPÍTULO 2	5
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 - Fibras Vegetais	5
2.2 - Estrutura das fibras vegetais	6
2.3 - Composição química das biomassas lignocelulósicas.....	8
2.3.1- Celulose	10
2.3.2 - Polioses	11
2.3.3 – Lignina	12
2.3.4 - Extrativos e Cinzas	13
2.4 - A fibra de Caroá	14
2.4.1 - Extração da fibra de caroá	15
2.5 - Processos de polpação	15
2.6 - Os processos Organossolve	17
2.7 - Etapas cinéticas de processos de polpação	18
2.7.1 - Aspectos cinéticos da polpação	18
2.7.2 - Aspectos cinéticos da deslignificação	19
2.7.3 - Aspectos cinéticos da remoção de polissacarídeos.....	21

2.8 - Cálculos da energia de ativação	21
2.9 - Seletividade do Processo	22
CAPÍTULO 3	23
3 – PARTE EXPERIMENTAL.....	23
3.1 - Infra-estrutura	23
3.1 – Matéria-prima utilizada.....	23
3.2 - Procedimento para determinação da composição química da fibra.	24
3.2.1 - Determinação do teor de extrativos.....	24
3.2.2 - Determinação de lignina insolúvel e solúvel em meio ácido na fibra.....	26
3.2.3 - Determinação do teor de Holocelulose.....	27
3.2.4 - Determinação do teor de Celulose.....	28
3.2.5 - Determinação de polioses (ou hemicelulose).....	29
3.2.6 - Determinação do teor de cinzas na fibra.....	29
3.3 - Deslignificação da fibra de caroá em etanol-água.....	29
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 - Composição química da fibra de caroá	32
4.2 - Estudos cinéticos	34
4.2.1 Rendimento de polpa.....	34
4.2.2 Teor de lignina residual e deslignificação.....	36
4.2.3 – Velocidades das reações de polpação e de deslignificação.....	41
4.2.4 – Energia de ativação	44
4.2.5 – Seletividade nos processos de polpação e deslignificação.....	46
5 – CONCLUSÕES	51
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação genérica de fibras vegetais (FAGURY, 2005, p. 19) a) talo do algodão de onde são retiradas as fibras; b) corte transversal do talo de algodão; c) feixe de fibras-celulares de algodão; d) folhas de sisal onde são retiradas fibras; e) corte transversal da folha de sisal; f) feixe de fibras-celulares de sisal.	7
Figura 2 - Representação de uma fibra-celular onde estão presentes as paredes primárias, secundárias, terciárias, e suas constituições, o lúmen e o ângulo espiral. (Fonte: FAGURY, 2005).....	7
Figura 3 – Estrutura Química da Molécula da Celulose (FENGEL e WEGENER, 1989).	10
Figura 4 - Exemplar de <i>Neoglaziovia variegata</i> in natura.....	14
Figura 5 – Esquema de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica (Adaptado: BRAGATTO, 2010).....	16
Figura 6 – Quebra de ligações α -O-4, em meio ácido, pela formação do carbocátion intermediário.....	18
Figura 7 - Gráfico típico de uma cinética de um processo de deslignificação, onde são mostradas as três etapas: inicial, principal e residual (PEREZ, 1996).	20
Figura 8 - Fibras de Caroá (<i>Neoglaziovia variegata</i> .).....	24
Figura 9 - <i>Soxhlet</i> utilizado na determinação do teor de extrativos.....	25
Figura 10 - a) Hidrólise ácida da fibra b) Determinação da lignina Klason.....	26
Figura 11 - a) Banho termostático b) Filtração a vácuo da amostra.....	28
Figura 12 – Reator utilizado para a deslignificação.	30
Figura 13 – Variação do rendimento percentual de polpa em relação ao tempo de polpação da fibra de <i>Neoglaziovia variegata</i>	35
Figura 14 – Variação do teor de lignina residual na polpa em função do tempo de polpação da fibra de <i>Neoglaziovia variegata</i>	37
Figura 15 - Extensão de deslignificação da fibra de <i>Neoglaziovia variegata</i>	38
Figura 16 – Cinética da polpação da fibra de <i>Neoglaziovia variegata</i>	41
Figura 17 – Cinética de deslignificação da fibra de <i>Neoglaziovia variegata</i>	43
Figura 18 – Gráfico de Arrhenius para a reação de polpação da fibra de <i>Neoglaziovia variegata</i>	44
Figura 19 – Cinética de deslignificação da fibra de <i>Neoglaziovia variegata</i>	41

Figura 20 – Gráfico de Energia de Ativação para a reação de polpação da fibra de <i>Neoglaziovia variegata</i>	43
Figura 21 – Gráfico de Energia de Ativação para a reação de deslignificação da fibra de <i>Neoglaziovia variegata</i>	44
Figura 22 – Gráfico de componente solubilizado em função do rendimento percentual de polpa da fibra de <i>Neoglaziovia variegata</i>	46
Figura 23 – Gráfico de Arrhenius para a reação de deslignificação da fibra de <i>Neoglaziovia variegata</i>	45
Figura 24 – Gráfico de Arrhenius para a reação de deslignificação da fibra de <i>Neoglaziovia variegata</i>	45
Figura 25 – Gráfico de Arrhenius para a reação de deslignificação da fibra de <i>Neoglaziovia variegata</i>	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química média de folhosas.....	10
Tabela 2 - Composição química das fibras de caruá.	32
Tabela 3 - Comparação da composição química da <i>Neoglaziovia variegata</i> com a composição de algumas espécies de folhosas.....	33
Tabela 4 – Constante de velocidade de polpação da fibra de <i>Neoglaziovia variegata</i>	42
Tabela 5 - Constantes de velocidade do processo de deslignificação etanol/água para a <i>Neoglaziovia variegata</i> . Tratamento linear dos dados experimentais.....	43

1 - INTRODUÇÃO

Atualmente tem surgido um grande interesse mundial no desenvolvimento de tecnologias “verdes” que possibilitem a utilização de produtos de menor impacto ambiental (SILVA, 2009). A química “verde”, como um todo, implica no desenvolvimento de processos químicos e produtos que levem a um ambiente mais limpo, saudável e sustentável. O aumento exponencial de emissão de gases e o efeito climático causado pelo efeito estufa geram a necessidade de buscar novos materiais em substituição aos derivados do petróleo.

Na pela sustentabilidade, algumas pesquisas e trabalhos na área foram, e estão sendo realizados para garantir a preservação ambiental e proporcionar um melhor padrão de vida a sociedade como um todo, como por exemplo: desempenho e durabilidade de fibras vegetais modificadas superficialmente e submetidas a meios ácido e alcalino (LOPES, 2009).

Um grande destaque deve ser dado à utilização de fibras naturais de origem vegetal, em razão da enorme variedade de espécies passíveis de serem pesquisadas. Diversas fibras vegetais são produzidas em praticamente todos os países e usualmente são designadas como materiais lignocelulósicos (MARINELLI, 2008). Dentre os recursos renováveis que podem ser utilizados incluem-se as árvores de reflorestamento, as gramíneas, plantas anuais como cana-de-açúcar e os subprodutos da agricultura intensiva.

Esses vegetais, fonte universal de material lignocelulósico, podem também serem usados como fonte de obtenção de polpa celulósica para indústria papelreira e afins, como fonte de insumos de base aromática obtidas da lignina para produção de resinas fenol/formaldeído, ou como biomassa para uso na obtenção de biocombustível através da hidrólise dos polissacarídeos existentes (MARINELLI, 2008).

Diante desse contexto, a Assembléia Geral das Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação (FAO-ONU – *Food and Agriculture Organization of the United Nations*) declarou o ano de 2009 como o ano internacional das fibras naturais (FAO, 2009). Essa medida teve como objetivo conscientizar e estimular a utilização de fibras naturais, encorajando políticas governamentais de incentivo ao setor e às ações empresariais sustentáveis, para a exploração dessas matérias-primas.

Dentre as espécies fibrosas encontra-se o caroá (*Neoglazioviavariegata* (Arr. Cam.) Mez.) O caroá é uma espécie vegetal do grupo das bromeliáceas, endêmica da Caatinga, distribuída por todo o Semiárido do Nordeste brasileiro. Essa espécie já teve papel importante na economia nordestina, na primeira metade do século passado, pela produção de fibra por indústrias têxteis, porém sua exploração foi abandonada com o surgimento das fibras de sisal e depois das fibras sintéticas (RIBEIRO, 2007).

Essas fibras nunca deixaram de ser uma das principais fontes de emprego e renda para diversas famílias nordestinas, com a fabricação artesanal de chapéus, bolsas, entre outros produtos (SAMPAIO *et al.*, 2003). Logo, torna-se necessário o desenvolvimento de pesquisas que venham contribuir com o desenvolvimento de tecnologias que visem uma melhor agregação de valor comercial e industrial a essa fibra.

Devido aos danos ambientais, que começam a atingir níveis irreparáveis ao meio ambiente pelo uso do petróleo como combustível e insumo industrial, a comunidade científica começou a desenvolver produtos que busquem substituir essa fonte de energia e insumos não renovável e extremamente nociva a vida humana, por fontes de materiais renováveis que substituam total ou parcialmente os derivados do petróleo na indústria petroquímica e como combustível. A biomassa vegetal se destaca como um substituto renovável e limpo que tanto pode ser usado como matéria prima para produção de biocombustíveis como pode ser, também, fonte de insumos para a produção de plásticos e derivados. Nesse contexto o caroá, fibra nativa do semi-árido do Nordeste brasileiro, se apresenta como uma fonte potencial de uso ecologicamente correta e que contribuirá para o desenvolvimento dessa região gerando melhoria da qualidade de vida dos agricultores dessa região, fixando o homem no campo e aumentando sua renda.

Desta forma, o presente trabalho visa avaliar a utilização desta espécie como fonte de material lignocelulósico, e o seu comportamento cinético quando submetido a uma polpação organossolve tendo com agentes de deslignificação a solução de etanol/água, pela análise comparativa nos processos de polpação em várias isotermas, da extensão da deslignificação e da preservação dos polissacarídeos em função do tempo de polpação. As constantes de velocidades dos processos de polpação foram determinadas a partir de ajustes lineares e as energias de ativação obtidas foram menores quando comparadas com dados encontrados na literatura para outras espécies vegetais, o que vem indicar a viabilidade do uso da espécie como insumo industrial, e que a sua utilização contribuirá para o desenvolvimento de

processos que induzam o uso dessa matéria-prima regional, ou especificamente, o aproveitamento dessas fibras vegetais para a obtenção de materiais lignocelulósicos.

1.1 – Objetivos

1.1.1 - Objetivo Geral

Estudar os parâmetros cinéticos de polpação e deslignificação em solução etanol/água (1:1/v:v) de fibras de caroá visando a aplicação da fibra para produção de polpa celulósica destinada a indústria.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Identificar as etapas cinéticas dos processos de polpação e de deslignificação no processo organossolve (etanol/água) para o caroá;
- ✓ Determinar os parâmetros cinéticos: constantes de velocidade de deslignificação e as respectivas energias de ativação para as diversas etapas dos processos dentro de um modelo cinético proposto.
- ✓ Avaliar a seletividade entre a deslignificação e a degradação de polissacarídeos no processo organossolve.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Fibras Vegetais

As fibras vegetais são estruturas alongadas de secção transversal vazada e arredondadas, são distribuídas por o todo vegetal podendo ser classificadas de acordo com a origem anatômica como fibras de caule, fibras de folha, fibras de lenho e fibras de superfície. As fibras de talo ocorrem no floema que fica na entrecasca do talo, por exemplo, as fibras de juta, rami, linho, algodão, e piaçava. As fibras de folha são extraídas das folhas dos vegetais, podemos citar as de sisal, curauá, abacaxi, banana e palma. As fibras de lenho são obtidas do lenho como no caso as fibras de bambu e as fibras de bagaço de cana. As fibras de superfície formam uma camada protetora de caules, folhas, frutos e sementes das plantas, como as fibras de açai, coco e as fibras de algodão (FAGURY, 2005).

As fibras vegetais são agrupadas em cinco tipos, dependendo da parte e do tipo de vegetal do qual foi retirada, podem ser classificadas como (ANNUNCIADO,2005):

- a) Fibras de Gramíneas: retiradas das hastes das plantas monocotiledôneas, tendo como exemplo os cereais (trigo, aveia, cevada, arroz e outros). Junco, bambu e bagaço-de-cana.
- b) Fibras de Folhas: retiradas ao longo do comprimento das folhas, exemplos típicos incluem o abacá, sisal e henequém.
- c) Fibras de Caule: São de maços retirados do interior da casca (caule) de hastes de plantas, tendo como exemplos, linho, Juta, cânhamo e kenaf.
- d) Fibras de Sementes e Frutos: Os exemplos mais comuns são o algodão, a paina e a esponja de Luffa cilíndrica.

e) Fibras de Madeiras: São fibras provenientes do xilema de vegetais (angiospermas e gimnospermas). Exemplos incluem os eucaliptus, abetuos, pinus, entre outros.

2.2 - Estrutura das fibras vegetais

Botanicamente, as “fibras” são células vegetais esclerenquimatosas de forma tipicamente prosenquimatosas, isto é, apresentam comprimento excessivamente maior que a largura (FAGURY, 2005, p. 18) estes comprimentos são muito variados. Fibras de lenho de coníferas podem chegar a 5 mm e das dicotiledôneas não ultrapassam 1,5 mm. Essa classificação botânica de fibra doravante será tratada como fibra-celular. Comercialmente, fibras são os filamentos constituídos de feixes de fibras-celulares. As fibras-celulares individuais são unidas entre si e com as partes vizinhas da planta por pectina. Na Figura 1 estão esquematizadas estruturas de celulose, lignina e pectina.

A Figura 1 mostra à esquerda o esquema das plantas de sisal e linho, no centro o esquema das seções transversais do caule de sisal e da folha de linho, e à direita feixes de fibras celulares. Das folhas de sisal são obtidos três tipos de fibras: fibras extraídas mecanicamente da periferia das folhas, fibras em tiras contendo cavidades vasculares extraídas do centro das folhas, e fibras de xilema, que são as mais irregulares. As fibras mecânicas de sisal têm comprimento entre 1 e 1,5 m, e espessuras de 100 a 300 μm . As fibras comerciais de linho têm comprimento entre 40 e 70 cm e espessura de 20 a 25 μm (FAGURY, 2005).

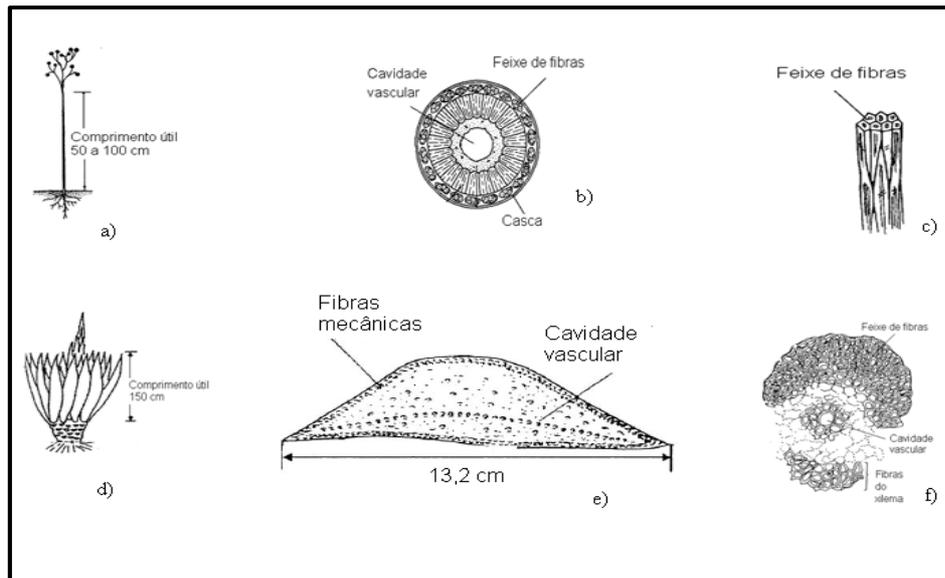


Figura 1 - Representação genérica de fibras vegetais a) talo do algodão de onde são retiradas as fibras; b) corte transversal do caule de algodão; c) feixe de fibras-celulares de algodão; d) folhas de sisal onde são retiradas fibras; e) corte transversal da folha de sisal; f) feixe de fibras-celulares de sisal (FAGURY, 2005, p. 19).

Cada fibra-celular individual tem estrutura complexa formada por paredes celulares que circundam o lúmen. Essas paredes recebem denominações sucessivas da parte externa para interna: primária, secundária, e assim por diante.

As paredes são constituídas de camadas formadas por feixes de microfibrilas que crescem no vegetal em forma de espiral, com diferentes orientações angulares. A Figura 2 é representativa de uma fibra-celular, a qual pode conter regiões de seção transversal circular, oval ou achatada.

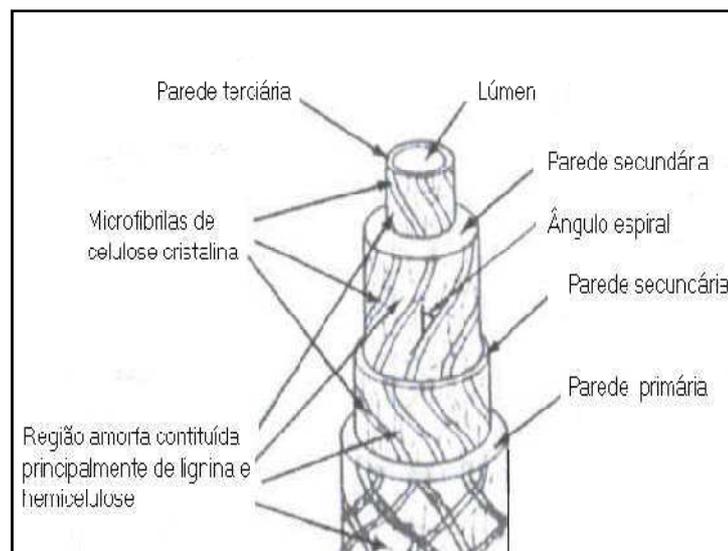


Figura 2 - Representação de uma fibra-celular onde estão presentes as paredes primárias, secundárias, terciárias, e suas constituições, o lúmen e o ângulo espiral. (Fonte: FAGURY, 2005).

O principal componente das microfibrilas é a celulose, as microfibrilas de celulose estão interligadas por uma rede de moléculas de hemicelulose. A rede celulose-hemicelulose é permeada por pectinas. Outro importante constituinte das paredes é a lignina, substância hidrofóbica impregnada principalmente nas camadas próximas à superfície, e que tem função de sustentação (FAGURY, 2005).

As microfibrilas são compostas por micelas as quais são cristais de moléculas de celulose na ordem de Angstroms, ordenadas paralelamente em diferentes estruturas alotrópicas.

2.3 - Composição química das biomassas lignocelulósicas

Segundo Omachi et. al. (2004) a biomassa vegetal é todo material orgânico, não fóssil que tenha conteúdo de energia química no seu interior, isso inclui todas as vegetações aquáticas ou terrestres, árvores, resíduos agrícolas, resíduos agroindustriais, etc.

A biomassa lignocelulósica representa a fração mais significativa da biomassa vegetal, e compõem a maior fonte de compostos orgânicos da biosfera (LEE, 1977). A biomassa vegetal terrestre é constituída por materiais lignocelulósicos que são compostos, basicamente, por celulose, lignina e hemicelulose, que são macromoléculas e, em menor proporção, por componentes de baixa massa molar, classificados como compostos orgânicos ou extrativos, tais como: terpenos, ceras, flavonóides, ácidos graxos, gorduras, hidrocarbonetos, esteróides e constituintes inorgânicos ou substâncias minerais: sulfatos, fosfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, de potássio, de magnésio, entre outros (FERREIRA, 2009).

A percentagem de todos estes componentes na biomassa sofre influência de uma série de fatores tais como espécie, idade, origem e parte da planta de onde são extraídos; tipo de solo, temperatura, entre outros (D' ALMEIDA, 1988). A

Tabela 1 mostra a composição química aproximada dos constituintes de madeira de folhosas, coníferas e gramíneas.

Tabela 1 – Composição química aproximada dos constituintes de madeiras de coníferas, folhosas e gramíneas

Constituinte	Coníferas (%)	Folhosas (%)	Gramíneas (%)
Celulose	42 ± 2	45 ± 2	36 ± 5
Hemicelulose	27 ± 2	30 ± 5	27 ± 3
Lignina	28 ± 3	20 ± 4	11 ± 3
Extrativos	3 ± 2	3 ± 2	26 ± 5

FONTE: (IRANMAHBOOB, 2002)

De maneira simplificada pode-se dizer que a biomassa vegetal nada mais é do que um conjunto de cadeias de celulose, unidas por pontes de hidrogênio, formando as micelas. Estas micelas se unem formando as microfibrilas que juntas com as polioses e a lignina formam a macrofibrila. São as microfibrilas que compõem a parede celular na formação das fibras vegetais (MORAIS *et al.*, 1994).

2.3.1- Celulose

A celulose, considerada o principal constituinte dos organismos vivos é um polímero linear formado por unidades de celobiose (estrutura formada por moléculas de β -D-glicopirranose). Suas cadeias se juntam na constituição da estrutura vegetal formando regiões cristalinas, devido à formação de pontes de hidrogênio intra e intermoleculares (gerando rigidez e arranjo tridimensional organizado às cadeias), intercaladas por regiões amorfas. O alinhamento das moléculas leva à formação das micelas, que se unem para formar as microfibrilas. As microfibrilas se unem formando as macrofibrilas que juntas com as polioses e a lignina formam a parede celular.

A celulose é o componente majoritário, perfazendo aproximadamente a metade das madeiras tanto coníferas como folhosas. A celulose pode ser caracterizada como um polímero de alta massa molar. A Figura 3 mostra a estrutura química da molécula da celulose.

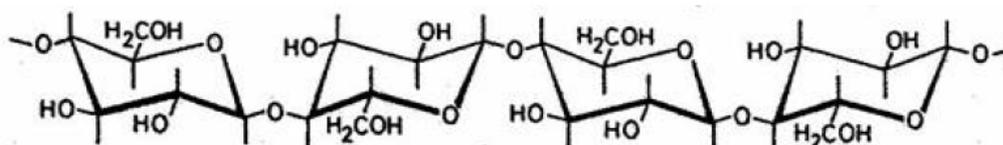


Figura 3 – Estrutura Química da Molécula da Celulose (FENGEL e WEGENER, 1989).

A celulose é considerada a matéria-prima vegetal mais importante em termos industriais. Com ela se fabrica fibras de viscose (raion), acetatos de celulose, carboximetilcelulose, nitrato de celulose e outros derivados (ARAÚJO, 2000).

2.3.2 - Polioses

O termo polioses refere-se a uma mistura de polímeros polissacarídeos e baixa massa molecular, os quais estão intimamente associados com a celulose os tecidos das plantas como ilustra esquematicamente a Figura 4. Enquanto a celulose, como substância química, contém exclusivamente a D-glucose como unidade fundamental, as polioses são polímeros, em cuja composição podem parecer, condensados em proporções variadas, as seguintes unidades de açúcar: xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucourônico e ácido metilglucourônico (WASTOWSKI, 2009).

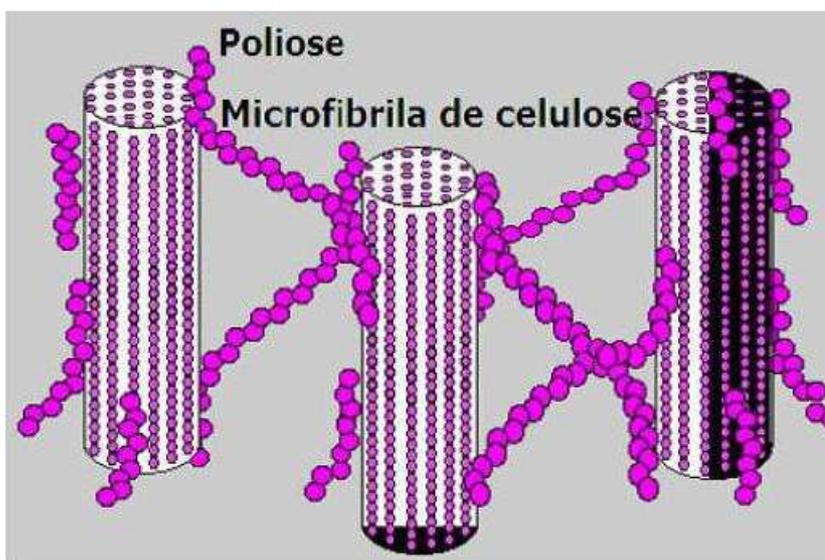


Figura 4 - Ligações Polioses (Hemiceluloses) com Celulose (microfibrilas) (WASTOWSKI, 2009).

As polioses são estruturas formadas por unidades de pentoses (pentosanas) e hexoses (hexosanas). Estas unidades de monossacarídeos podem ser divididas, basicamente, em quatro grupos: as pentoses, as hexoses, os ácidos hexurônicos e as desoxihexoses (FENGEL e WEGENER, 1984). As xilanas são as polioses típicas das folhosas. As polioses, apesar de apresentarem estruturas semelhantes a da celulose, apresentam diferenças importantes de

reatividade. Estas diferenças são provocadas, basicamente, pela constituição física amorfa das polioses, enquanto que a celulose apresenta regiões cristalinas.

As polioses podem ser utilizadas para obtenção de xilitol, pela redução da xilose e de furfural, pela desidratação ácida. A presença de grupos acetila nas polioses pode levar a produção de ácido acético, ou acetatos, por serem facilmente hidrolisáveis.

2.3.3 Lignina

A lignina está presente na madeira em cerca de 20% a 30%, agindo como material adesivo, como agente de enrijecimento e como barreira contra degradação enzimática e/ou microbiana da parede celular (MARTINS, 2005).

As ligninas são macromoléculas com estruturas muito complexas, multifuncionais, ricas em estruturas aromáticas, amorfa, muito ramificadas e, há vários anos vem sendo objeto de estudos, em face de suas características químicas e potencialidades em termos de futuras aplicações (CURVELO *et al.*, 1995). Existem basicamente três precursores primários para a biossíntese de ligninas cujas nomenclaturas estão associadas, percentualmente, aos substituintes em unidades de fenilpropano (consideradas unidades básicas da macromolécula): *p*-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S) (SANTOS, 2001).

As madeiras duras, ou angiospermas, contêm ligninas formadas principalmente de unidades G e S. As madeiras moles, ou gimnospermas, possuem ligninas formadas fundamentalmente de unidades G. Ligninas de gramíneas compreendem unidades G-S-H. Existem, no entanto, ligninas de certas espécies de gimnospermas e de gramíneas que apresentam abundância de unidades G e S. O grupo metoxílico é considerado um grupo funcional característico de ligninas e seus derivados (BUDZIAK *et al.*, 2004).

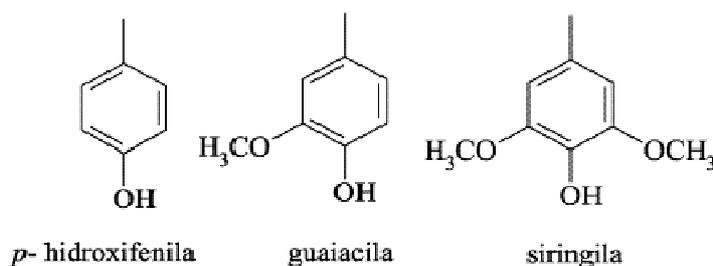


Figura 5 - Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina (SANTOS, 2001)

A lignina é um polímero de constituição difícil de ser estabelecida, por causa não somente da complexidade de sua formação, baseada em unidades fenilpropanóides interligadas por diferentes tipos de ligações, como também porque sofre modificações estruturais durante seu isolamento das paredes celulares (MORAIS *et al.*, 1994). As propostas de frequência de ligações entre os diversos fragmentos de lignina (FENGEL e WEGENER, 1984) mostram que, para cada 100 unidades de C₉ (fenilpropano), a proporção de ligações α -O-4: β -O-4 é de aproximadamente 1: 6.

A lignina vem despontando como uma fonte promissora de materiais fenólicos, principalmente a obtida por processos organossolve (que preserva mais a sua estrutura que processos como o Kraft). Ela vem sendo objeto de estudos visando seu emprego na fabricação de resinas (SANTOS, 1996).

2.3.4 - Extrativos e Cinzas

São considerados extrativos os compostos orgânicos (terpenóides, ácidos graxos, flavonóides, esteróides e outros compostos aromáticos) que não fazem parte da parede celular lignocelulósica. São chamados de extrativos devido à sua facilidade de serem extraídos com água, solventes orgânicos neutros, ou volatilizados a vapor. Na sua maioria, esses materiais podem ser separados da porção lignocelulósica por extração com solventes orgânicos e água. Esses constituintes são frequentemente responsáveis por determinadas características da planta como: cor, sabor, cheiro e resistência natural ao apodrecimento (LEWIN e GOLDENSTEIN, 1991).

Os extrativos compõem uma extraordinária diversidade de compostos e sua ocorrência varia de acordo com a espécie vegetal, ocorrendo nas cascas, folhas, frutos e sementes em quantidades variáveis, porém, quase sempre superiores às encontradas na fibra. O teor de extrativos nas fibras varia de 3 a 10% (SJÖSTRÖM, 1993).

De acordo com Morais *et al.* (2005), os extrativos ao contrário da maioria dos polissacarídeos e da lignina, podem ser extraídos por solventes orgânicos, tais como etanol, acetona, diclorometano, éter etílico e tetracloreto de carbono.

As cinzas são compostos inorgânicos encontrados na forma de sais, sendo os mais significativos os compostos de silício, cálcio e magnésio (RAMOS, 2003).

Normalmente o teor de cinzas em fibras é de cerca de 0,5%, embora valores consideravelmente mais altos podem ocorrer em algumas espécies como na palha do arroz. A determinação do teor de cinzas é sempre feita por incineração para a remoção dos compostos orgânicos, podendo ocorrer perda de alguns compostos voláteis, como por exemplo cloretos, se a cinza for de caráter essencialmente ácido. A amônia, quando combinada na forma de sais, é volatilizada quase completamente durante a ignição (RAMOS *et al.*, 1993).

A separação dos componentes da fibra ou a transformação destes em produtos com maior valor agregado tem sido obtida através de diferentes processos, tais como: polpação, carbonização (pirólise), liquefação/hidrogenação, gaseificação, hidrólise, fermentação e outros.

2.4 - A fibra de Caroá

A *Neoglaziovia variegata* (Figura 4), conhecida vulgarmente como caroá, é uma bromeliácea endêmica da Caatinga, distribuída por todo o Semiárido do Nordeste brasileiro que segundo Ribeiro (2007). Atualmente, essas fibras são utilizadas na indústria automobilística.



Figura 4 - Exemplo de *Neoglaziovia variegata* in natura

O Estado do Ceará é considerado o maior produtor dessa fibra. Sua produção já foi maior, mas foi sendo substituída, primeiro, pelo agave e depois pelas fibras sintéticas. Desde a década de 1980 a produção está estabilizada (SAMPAIO *et al.*, 2003).

Em geral, referências a respeito da cultura do caroá são escassas, principalmente quando se aborda temas mais atuais, portanto, a revisão a cerca desta cultura foi baseada em outras lignocelulósicas que apresentam características semelhantes.

2.4.1 Extração da fibra de caroá

O ciclo de transformação do caroá em fios naturais tem início aos 3 anos de vida da planta, ou quando suas folhas atingem até cerca de 140 cm de comprimento que podem resultar em fibras de 90 a 120 cm. As fibras representam apenas 4 a 5% da massa bruta da folha do sisal. As folhas são cortadas a cada 6 meses durante toda vida útil da planta que é de 6/7 anos. Ao final do período é gerada uma haste, a flecha, onde surgem as sementes de uma nova planta.

O caroá pode ser colhido durante todo o ano. É uma planta resistente á aridez e ao sol intenso do sertão nordestino.

2.5 - Processos de polpação

A presença de altas concentrações de lignina e hemicelulose na matriz lignocelulósica limitam a utilização integral das moléculas de celulose para a produção de glicose por processos de hidrólise ácida, logo são necessárias etapas que removam eficientemente estes interferentes. Tanto a lignina como o furfural, que é o produto final da hidrólise ácida das pentoses presentes na hemicelulose, inibem um processo fermentativo da glicose por fungos.

A Figura 5 apresenta o esquema da desestruturação que sofre a biomassa lignocelulósica durante o pré-tratamento. Neste processo ocorrem alterações na estrutura da parece celular, com significativos aumentos na área superficial da celulose. Pré-tratamentos

que combinam princípios físicos e químicos são mais eficientes e representam as melhores opções para o processo de fracionamento da biomassa lignocelulósica (RAMOS, 2003).

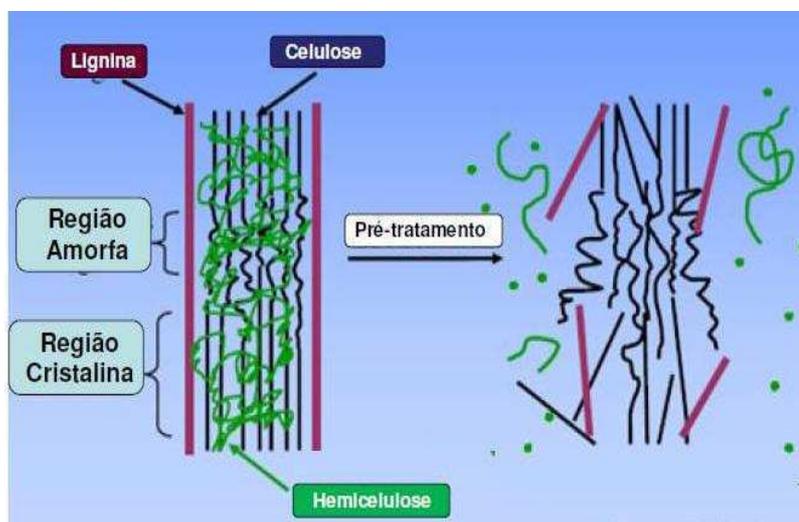


Figura 5 – Esquema de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica (Adaptado por BRAGATTO, 2010).

Um processo de polpação pode ser definido como a separação das fibras de materiais lignocelulósicos por ação química, física ou pela associação dos dois processos. Segundo Araújo (2000), eles podem ser classificados de acordo com o rendimento percentual de polpa em: mecânico (95 – 98), termomecânico e quimimecânico (85 – 95), semiquímico (65 – 85), químico de alto rendimento (50 – 65), químico (40 – 50) e químico para polpa solúvel (30 – 40). De acordo com o pH utilizado pelo processo eles podem se classificar em: ácido (1,0 – 3,0), organossolve – autocatalisado (4,0), bissulfito (4,5), neutro (6,0 – 8,0) e alcalino (11,0 – 14,0).

O processo mecânico clássico provoca o rompimento das ligações entre as fibras do caroá, pela ação de forças mecânicas de cisalhamento. Caracteriza-se por apresentar um alto rendimento de polpa. Os processos semiquímico e quimimecânico, são processos que associam uma ação inicial de reagentes químicos com uma ação mecânica final. Ocorrem com alguma remoção de lignina e poliose.

A polpação química é mais extensivamente utilizada para a produção de diferentes tipos de polpas. Nos processos químicos ocorre uma alta taxa de deslignificação e de solubilização de polioses, além de alguma degradação de celulose. O conhecimento destes processos de remoção dos vários componentes da fibra é importante para um controle mais

eficiente da qualidade da polpa (SANSÍGOLO e CURVELO, 1995) e dos produtos resultantes.

Os processos químicos soda, kraft e sulfito são processos que utilizam água como solvente e requerem o uso de reagentes inorgânicos em altas concentrações para a quebra de ligações e conseqüente remoção da lignina, além de serem realizados a elevadas pressões e temperaturas (ARAÚJO, 1995). Estes reagentes inorgânicos são de difícil recuperação.

Os processos de polpação do tipo organossolve têm sido largamente investigados como fonte alternativa para uma produção de polpa de papel ambientalmente limpa. Geralmente associam água e um solvente orgânico e utilizam catalisadores ácidos. Uma das grandes vantagens destes processos reside no fato da recuperação dos reagentes químicos, por um processo simples como destilação.

2.6 - Processos de polpação organossolve

Processos que empregam uma mistura de solvente orgânico associado à água e a um catalisador ácido (externo ou autocatalisado), visando um aproveitamento integral da biomassa vegetal (AZIZ E SARKANEN, 1989). Nestes processos a água atua como nucleófilo nos centros ativados da lignina, enquanto o solvente orgânico solubiliza os fragmentos de lignina produzidos. Dentre estes solventes incluem álcoois, aldeídos, cetonas, fenóis, éteres, ácidos carboxílicos, tiocompostos e aminas, em proporções variadas de água e solvente orgânico (McDONOUGH, 1993).

Nos processos organossolves as ligações α -O-4 das estruturas da lignina são quebradas pela ação do próton formando um carbocátion como intermediário, que pode reagir com a água formando um álcool, ou com o solvente (álcool) formando éter ou outro nucleófilo (Figura 6). A clivagem das ligações β -O-4 tem sido proposta como uma importante via inicial de degradação da lignina (NASCIMENTO, 1998).

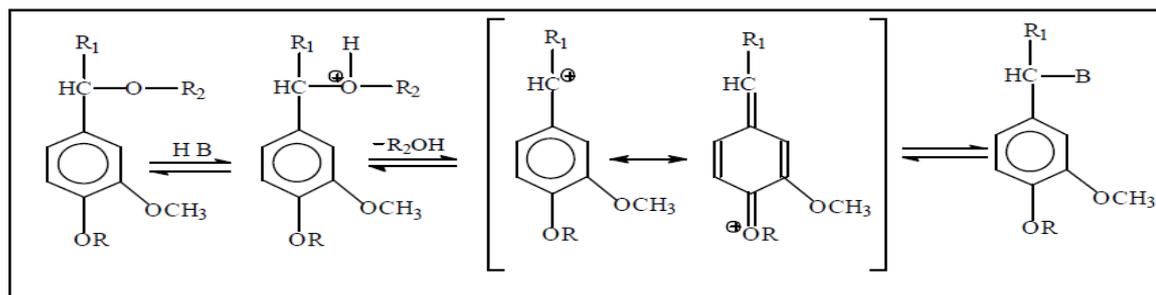


Figura 6 – Quebra de ligações α -O-4, em meio ácido, pela formação do carbocátion intermediário (ARAÚJO, 2000).

As ligações α -O-4 são quebradas em duas etapas (SARKANEN & LUDWIG, 1971). Primeiro, o próton ataca a hidroxila da posição α desidratando a estrutura e formando uma estrutura enol-éter. Depois, a entrada de água e a saída do grupamento fenólico levam à formação das cetonas de Hibbert (FENGEL E WEGENER, 1984).

2.7 - Etapas cinéticas de processos de polpação

Os processos de polpação/deslignificação podem ser considerados como reações heterogêneas bifásicas, sendo a biomassa a fase sólida e o licor a fase líquida. Segundo WILDER e DALEWKI (1965), o processo pode ser dividido em várias etapas físicas e químicas: transporte dos reagentes para o interior da biomassa, adsorção dos reagentes pela superfície do sólido, reação química propriamente dita, dessorção dos produtos de reação da superfície sólida e, transporte dos produtos da reação para o exterior da biomassa.

2.7.1 - Aspectos cinéticos da polpação

A polpação pode ser tratada como uma reação de pseudo-primeira ordem pelo estudo da variação do rendimento de polpa como uma função do tempo de polpação. Apesar de ser alvo de muitas críticas, pois as ligações químicas que são quebradas durante o processo pelo agente ativo no licor apresentam forças diferentes e a deterioração da matriz sólida dificulta uma abordagem tradicional, considera-se que o processo apresenta três etapas: inicial, principal e residual.

2.7.2 - Aspectos cinéticos da deslignificação

Tradicionalmente a deslignificação é tratada como uma reação de pseudo-primeira ordem que ocorre em três fases: inicial, principal e residual (Figura 2.5). Normalmente cada fase é tratada individualmente, por linearização individual.

Matematicamente a equação cinética pode ser descrita por:

$$-d[L]/dt = K_{obs}[L] \quad (1)$$

Integrando a equação (1) isotermicamente e, considerando que a $t=0$, a concentração $[L]_t = [L]_0$, teremos:

$$\ln[L]_t = -k_{obs}t + \ln[L]_0 + C \quad (2)$$

Onde L é a concentração da lignina residual (base fibra), L_0 é o teor de lignina na fibra, K_{obs} é a constante de velocidade observada e, C é a constante de integração.

Logo o gráfico de $\ln [L]t$ versus o tempo de polpação apresentará comportamento gráfico aproximado ao descrito pela Figura 7.

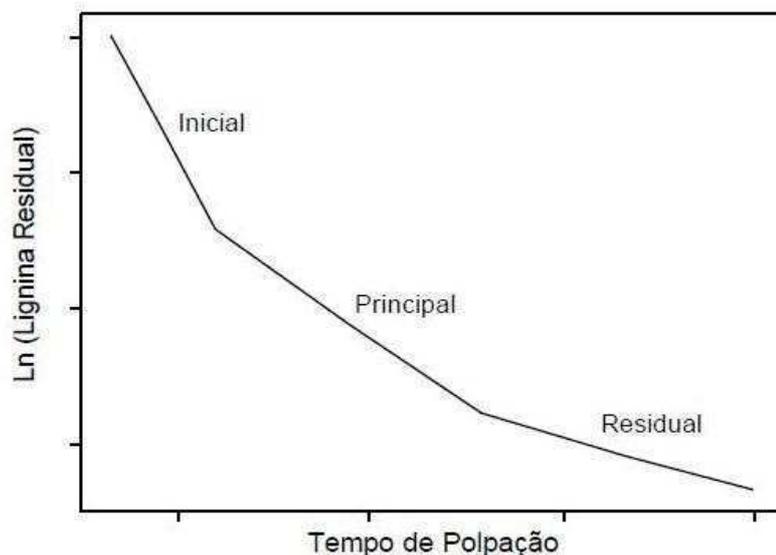


Figura 7 - Gráfico típico de uma cinética de um processo de deslignificação, onde são mostradas as três etapas: inicial, principal e residual (PEREZ, 1996).

Em termos práticos as fases principais e residuais são comumente observadas, principalmente em temperaturas mais elevadas. As temperaturas mais baixas não permitem, normalmente, que o processo atinja a fase residual de deslignificação.

A etapa inicial, teoricamente, se caracteriza por uma baixa deslignificação e uma grande saída de polissacarídeos. Nesta etapa, ocorre basicamente a difusão dos reagentes que é um das mais importantes fases para o processo de deslignificação onde é observada uma elevada retirada de polissacarídeos e, em alguns casos a remoção de extrativos.

A deslignificação ocorre realmente na fase principal, principalmente porque é nesta fase que a maior parte das clivagens de ligações α -O-4 e β -O-4 acontecem. Na fase inicial é observada uma elevada retirada de polissacarídeos e, em alguns casos a remoção de extrativos, favorecendo assim a difusão dos reagentes. Na etapa residual o processo de deslignificação é mais lento. Nesta etapa, ocorre um aumento substancial na degradação dos polissacarídeos e pode ocorrer também, condensação de lignina do licor sobre a matriz sólida (ARAÚJO, 2000).

Na etapa residual o processo de deslignificação é mais lento. Nesta etapa, ocorre um aumento substancial na degradação dos polissacarídeos e pode ocorrer também, condensação de lignina do licor sobre a matriz sólida.

1.7.3 - Aspectos cinéticos da remoção de polissacarídeos

A tendência natural num processo de polpação é a de se tentar remover o máximo de lignina preservando-se a maior quantidade possível de polissacarídeos. Logo a remoção de polissacarídeos durante o processo é industrialmente indesejável, mas inevitável.

A cinética de degradação de polissacarídeos, como também os processos de pré-hidrólise, têm sido tratadas como dois processos, um rápido e um lento, de pseudo-primeira ordem e consecutivos (VÁZQUEZ *et al.*, 1995). Duas hipóteses tentam explicar a existência dos dois processos (PEREZ, 1996), a primeira supõe que a etapa rápida é devida a hidrólise de xilanas existentes entre a celulose e a lignina, enquanto que a lenta deve-se à hidrólise de complexos de lignina-carboidratos. A segunda considera a etapa rápida como degradação de polioses em geral, enquanto que a lenta é devido à degradação de celulose, especialmente da fração amorfa.

2.8 - Cálculos da energia de ativação

A análise dos dados cinéticos tanto para a deslignificação como para a degradação de polissacarídeos, em cada temperatura, conduz a obtenção das constantes de velocidade e, através do uso da equação de Arrhenius, a determinação da energia envolvida em cada um dos processos. Finalmente para determinar a energia envolvida em cada um dos processos faz-se uso da equação de Arrhenius:

$$k = k_0(-E_a/RT) \quad (3)$$

A equação de Arrhenius (SANSÍGOLO e CURVELO, 1995) quando tratada na forma de logaritmo natural assumirá um comportamento linear cuja inclinação fornecerá a Energia de Ativação (E_a/R) envolvida no processo (Equação 3).

2.9 - Seletividade do Processo

O estudo da seletividade de um processo de polpação química tem como objetivo a determinação de pontos de máxima remoção de lignina, com mínima degradação de polissacarídeos, pois o ideal de um processo de deslignificação e obtenção de polpa de celulose é uma máxima retirada de lignina associado a uma mínima degradação dos polissacarídeos presentes.

Quando se tenta analisar a relação existente entre todos os componentes removidos e o rendimento de polpa, independente da temperatura, juntando todos numa única escala, tem-se uma visão geral de todo o processo e uma idéia qualitativa do comportamento com relação à solubilização da lignina e à preservação dos polissacarídeos, a cada valor de rendimento de polpa.

Se submetidos a ajustes polinomiais dentro de critérios estatísticos, tem-se matematicamente, uma correlação entre a remoção de componentes e o rendimento de polpa, a qualquer instante do processo.

A derivada primeira da equação do ajuste nos dá os pontos de máximo e de mínimo caracterizando o instante da mudança de tendência e, por conseguinte as mudanças de fases do processo.

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Infra-estrutura

O trabalho foi realizado no Laboratório de Química e Biomassa e Recuperação de Resíduos Sólidos, pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química - UAEQ, localizada na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, no Centro de Ciências e Tecnologia – CCT, da cidade de Campina Grande, no Estado da Paraíba, Brasil.

A pesquisa compreendeu atividades assim distribuídas: i) caracterização dos materiais; ii) realização do processo de polpação; iii) determinação do teor de lignina residual; e iv) análise dos dados.

3.1 – Matéria-prima utilizada

Para o desenvolvimento dos experimentos, foram utilizadas as fibras do caroá (Figura 8) que foram coletadas no ano de 2010. As coletas foram realizadas na cidade de Olivedos/PB, onde se localiza a unidade de beneficiamento da fibra.

As fibras coletadas foram pré-beneficiadas, submetidas apenas ao processo de desfibramento mecânico por meio de dois rotores raspadores, que de forma automática extraem as fibras das folhas do caroá.



Figura 8 - Fibras de Caroá (*Neoglaziovia variegata*.)

Antes da realização do processo de polpação/deslignificação, as fibras foram lavadas em água a temperatura ambiente e posteriormente em água morna ($\pm 60^{\circ}\text{C}$), e secas em estufa até peso constante para remoção de areia, pó da fibra, pedras, ou seja, qualquer material residual do beneficiamento presente em sua superfície.

Em todos os procedimentos descritos neste capítulo, as amostras de fibra utilizadas tiveram seus teores de umidade determinados e os valores utilizados para a determinação da massa seca.

3.2 - Procedimento para determinação da composição química da fibra.

3.2.1 - Determinação do teor de extrativos

O objetivo desse experimento foi determinar o teor de extrativos que devem ser removidos antes de qualquer análise química, para se evitar a formação da condensação de produtos com a lignina durante os procedimentos de isolamento. Uma amostra de aproximadamente 15g da fibra foi submetida a dois tratamentos, em um extrator Soxhlet (Figura 9):

1 - Extração com etanol/água (1/1:v/v) por aproximadamente 48 horas. Após este período foi submetida a uma lavagem com etanol, seca em estufa a 105⁰C e pesada até massa constante. O etanol/água extrai graxas, óleos, gorduras, ceras, compostos insolúveis em éter etílico, algumas resinas e, possivelmente, algumas gomas (KLOCK e MUÑIZ, 1999).

2 - Após a primeira extração, o procedimento anterior foi repetido, tendo como solvente a água destilada, por aproximadamente 36 horas. A água quente foi usada para extrair taninos, gomas, açúcares, amido e pigmentos (KLOCK e MUÑIZ, 1999). A fibra foi submetida à secagem e pesagem, nas mesmas condições citadas anteriormente.

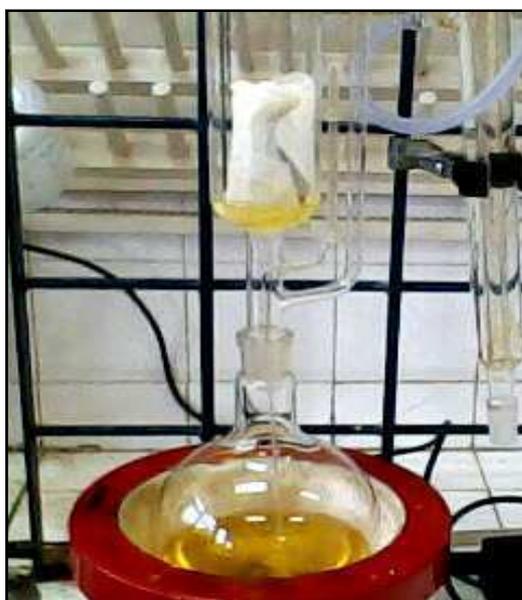


Figura 9 - Soxhlet utilizado na determinação do teor de extrativos

A porcentagem de extrativos foi determinada com base na diferença de massa conforme:

$$\% \text{ Extrativos} = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

M_i = Massa inicial

M_f = Massa final

3.2.2 - Determinação de lignina insolúvel e solúvel em meio ácido na fibra

A lignina se caracteriza pela sua relativa resistência a agentes oxidantes e susceptibilidade a hidrólise alcalina. No método de determinação da lignina Klason insolúvel (ROCHA *et al.*, 1993), os carboidratos da amostra livre de extrativos são hidrolisados por ácido sulfúrico (H₂SO₄) a 72%, e a lignina no ácido é filtrada, e posteriormente seca e pesada. Uma amostra de aproximadamente 1,0g de fibras secas e livres de extrativos foram adicionados 15 ml de ácido sulfúrico a 72%, conforme Figura 10 (a), após 24h à temperatura ambiente adicionou-se 560 ml de água destilada e levou-se o sistema a refluxo por 8h. A lignina no ácido foi filtrada em funil de vidro sintetizado, previamente tarado, e lavada várias vezes com água destilada.

A percentagem de lignina insolúvel na amostra foi determinada pela diferença de peso com aproximação de 0,1% pela expressão:

$$\% \text{Lignina} = \frac{M_{\text{lignina}}}{M_{\text{fibra}}} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

M_{lignina} = massa de lignina (peso do filtro com o produto da filtragem secos – peso do filtro seco) (g)

M_{fibras} = massa inicial da amostra de fibras secas (g)



Figura 10 - a) Hidrólise ácida da fibra

b) Determinação da lignina Klason insolúvel

A concentração de lignina solúvel seguiu o método *Lignina Klason Solúvel* (SARKANEN & LUDWIG, 1971), em que o filtrado da hidrólise ácida foi analisado através de espectroscopia na região UV/VIS. Foram medidas as absorvâncias a 215 e 280 nm, tomando como branco uma solução de ácido sulfúrico diluído nas mesmas proporções. A concentração de lignina solúvel, em gramas por litro, foi calculada pela Equação 6:

$$Lignina_{solúvel} = \frac{4,53 (Abs_{215} - Abs_{280})}{300 \times M_{fibra}} \quad (6)$$

Sendo Abs_{215} e Abs_{280} os valores de absorvância em 215 e 280 nm.

O teor de lignina total na fibra foi determinado pelo somatório dos teores de lignina insolúvel e solúvel.

3.2.3 - Determinação do teor de Holocelulose

A holocelulose corresponde à fração de celulose e hemicelulose juntas. Neste trabalho para a determinação da hemicelulose foi utilizado o método descrito na norma TAPPI T19 om-54. Em um erlenmeyer de 250mL, adicionou-se cerca de $3,0g \pm 0,1mg$ de amostra triturada e seca em estufa (com teor de umidade conhecido), 120 ml de água destilada, 1 ml de ácido acético glacial e 2,5g de clorito de sódio. O erlenmeyer foi tampado com outro erlenmeyer de 25 ml invertido e o conjunto foi colocado em um banho termostático a $70 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante. A adição de 1,0 ml ácido acético e 2,5g clorito de sódio foi repetida após 60 e 120 min, como mostra a Figura 11 (a). Ao fim desta etapa, a amostra foi resfriada em um banho de água gelada (abaixo de 10°C), e em seguida filtrada em funil de vidro sintetizado previamente tarado, como mostra a Figura 11 (b). O resíduo sólido (holocelulose) foi lavado com água destilada até o filtrado sair incolor, e em seguida novamente lavada por três vezes com metanol. O resíduo foi seco em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ e resfriado em dessecador.

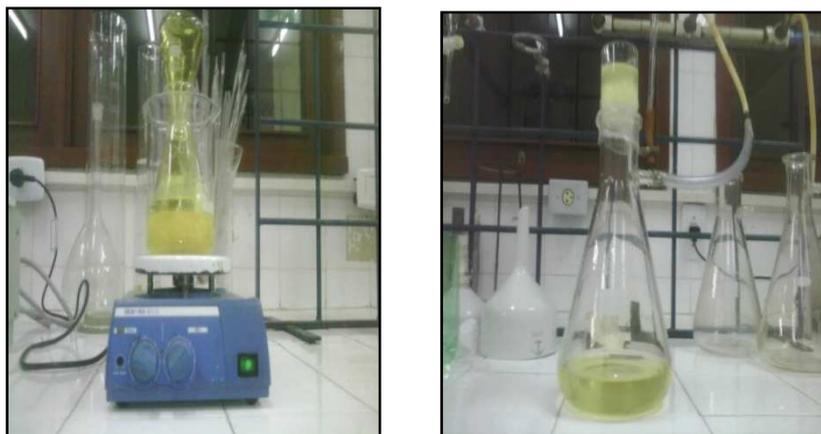


Figura 11 - a) Banho termostático

b) Filtração a vácuo da amostra

A percentagem de holocelulose foi obtida pela Equação 7.

$$\% \text{ Holocelulose} = (m_{hol} / m_{fibra}) \times 100 \quad (7)$$

Onde:

m_{hol} = massa de holocelulose seca obtida (g)

m_{fibra} = massa de fibras secas inicial (g)

3.2.4 - Determinação do teor de Celulose

Pesou-se $1,0\text{g} \pm 0,1\text{mg}$ de holocelulose em um béquer e acrescentou-se 15,0ml de solução de hidróxido de potássio a 24%. Deixou-se a mistura por 15 horas sob agitação, em seguida a mistura foi filtrada em funil de vidro sintetizado nº 1, previamente tarado, lavando o precipitado com água destilada até a neutralidade. Depois, lavou-se com ácido acético 1,0% e, por último, com etanol comercial. Secou-se a celulose obtida em estufa a $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min, resfriando-se em dessecador. A percentagem de celulose foi obtida pela Equação 8.

$$\% \text{ Celulose} = (m_{cel} / m_{hol}) \times 100 \quad (8)$$

Onde:

m_{cel} = massa de celulose seca (g);

m_{hol} = massa de holocelulose seca (g).

3.2.5 - Determinação de polioses (ou hemicelulose)

O teor de polioses na amostra foi calculado pela diferença da porcentagem de holocelulose em relação à celulose. Este é a porcentagem de polioses na amostra.

3.2.6 - Determinação do teor de cinzas na fibra

A determinação de componentes inorgânicos (K, Ca, Si e Mg), reportada como teor de cinzas, pode ser aplicada para todos tipos de madeiras e fibras.

Uma amostra de cerca de 5 gramas de fibra (com precisão de 0,1 mg), seca por 12 horas a 105^o C, foi calcinada em um cadinho previamente queimado e tarado a 600^oC por 4 horas. Após a queima, o cadinho foi esfriado, em dessecador, até massa constante (TAPPI T211 om-80). O teor de cinzas foi determinado pela diferença de massas com aproximação de 0,01%, conforme a Equação 9.

$$\%Cinzas = (m_{inicial} - m_{final})/m_{fibra} \times 100 \quad (9)$$

Onde:

$m_{inicial}$ = massa (cadinho + amostra) final (g);

m_{final} = massa (cadinho + amostra) inicial (g);

m_{fibra} = massa amostra fibra (g).

3.3 - Deslignificação da fibra de caroá em etanol-água.

As reações foram realizadas em um sistema formado por 06 (seis) reatores cilíndricos de aço inoxidável 316L com capacidade individual de 120 mL, com tampas roscáveis em aço 316L em uma das extremidades e, por um banho de óleo com controle de aquecimento, como mostra a Figura 12.



Figura 12 – Reator utilizado para a deslignificação.

Cada reator foi carregado com aproximadamente 5,0 gramas de fibra de caroá seca pré-extraída e 150 mL de uma mistura etanol-água (1/1:v/v), proporção de solvente/fibra (na ordem de 10/1: v/v) para garantir um excesso de solvente necessário para ocupar um volume no reator suficiente para não permitir uma grande variação na concentração da mistura deslignificante e, proporção necessária para o estudo cinético.

Após a carga, os reatores foram imersos no banho de óleo pré-aquecido com uma temperatura um pouco acima da temperatura de trabalho, para facilitar o equilíbrio na temperatura de operação.

As deslignificações em cada temperatura foram realizadas em vários tempos. As temperaturas de operação foram 140, 150, 160, 170, 180 e 190⁰C, escolhidas através de informações da literatura para outras espécies de biomassa. Após atingir os tempos pré-estabelecidos, os reatores foram retirados do banho de óleo e resfriados em água corrente.

A desintegração da polpa resultante com o licor de cada reator em etanol-água (1/1:v/v) foi feita sob agitação mecânica por 10 minutos. Após este tempo, a suspensão foi filtrada e lavada com etanol-água, na mesma proporção anterior, em funil de Buchner, separando a polpa do licor negro.

Foi determinado o rendimento final de polpa (resíduo da polpação) de celulose para cada ponto (Equação 10) e depois determinado o teor de lignina residual total para cada um dos pontos, conforme procedimento descrito no item 3.2.2.

Os rendimentos de polpa foram determinados a partir da seguinte expressão:

$$R_p = Mr/Ma * 100 \quad (10)$$

Onde:

R_p = rendimento percentual de polpa;

Mr = massa do resíduo de polpação (g)

Ma = massa seca da amostra (g)

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Composição química da fibra de caroá

A composição química dos materiais lignocelulósicos pode fornecer informações importantes a respeito da qualidade da biomassa para a produção de diversos produtos. Assim, o teor de açúcares ou polissacarídeos totais, ou seja, a hemicelulose (polioses) e a celulose encontrada na espécie em estudo, chamado de holocelulose foi de 80,92% ou seja, α -celulose mais hemiceluloses.. O teor de lignina encontrado foi de 14,64 % e o de extrativos de 8,31%. Os valores de holocelulose e de lignina são relacionados à madeira livre de extrativos. A composição química da espécie em estudo pode ser observada na Tabela 2.

Para o teor de extrativos, a mistura etanol/água (1:1, v/v) extrai da fibra, além dos compostos solúveis, outros compostos insolúveis, como carboidratos de baixa massa molecular, sais e outras substâncias solúveis em água. Os componentes da fibra solúveis em água incluem sais orgânicos, açúcares, polissacarídeos e algumas substâncias fenólicas. O teor de extrativos na fibra do caroá, apresentados na Tabela 2 estão bem próximos dos resultados encontrados por Lopes (2009) para as espécies de bromeliáceas (Tabela 3).

Tabela 2 - Composição química das fibras de caroá.

Composição química	(%)
Extrativos	8,31 \pm 0,72
Celulose	71,75 \pm 3,31
Polioses	9,17 \pm 0,51
Lignina	14,67 \pm 1,25
Cinzas	0,73 \pm 0,03

Numa comparação entre a composição do caroá com as de espécies de bromeliáceas, Tabela 3, pode-se observar que as suas fibras são caracterizadas pelo alto teor de holocelulose e, principalmente de lignina, bem maior que algumas fibras não madeiráveis como o sisal (6,0%), o curauá (7,5) e a cana de açúcar (4,10). Esse elevado valor de lignina indica a

necessidade de um tratamento efetivo de deslignificação, caso o caroá venha a ser utilizado como fonte de polpa celulósica para a indústria papelreira e/ou química ou, como fonte de açúcar por hidrólise da holocelulose para indústria alcooleira.

O valor médio de 0,73% encontrado para o teor de cinzas indica que esta possui um teor de compostos inorgânico semelhante ao teor de cinzas do curauá (0,7%) e inferior ao do sisal (2,0%). A literatura apresenta um teor de cinzas em torno de 0,5% nas madeiras em geral (FENGEL e WEGENER, 1989).

Tabela 3 - Comparação da composição química do caroá com a composição de algumas espécies de gramíneas.

Componente	Sisal	Curauá	Cana-de-açúcar	Caroá
Extrativos*	6,0	7,5	4,10	8,31
Celulose*	74,00	74,0	46,84	71,75
Polioses**	13,5	16,4	27,50	9,17
Lignina	9,5	4,9	26,27	14,67
Cinzas*	2,0	0,7	1,61	0,73

* Determinação realizada em relação às fibras livre de umidade

** Determinação entre a diferença entre a holocelulose e a celulose.

Como observado por Lopes (2009), para outras fibras lignocelulósicas obtidas também das folhas de bromeliáceas como o sisal e o curauá, no caroá (Tabela 2) a celulose foi o composto mais abundante. Os valores relativos ao conteúdo de celulose, lignina e cinzas presentes nas fibras de caroá encontrados por Lopes (2009), foram bem similares ao obtido nesse estudo. O conteúdo de holocelulose se mostra semelhante ao das espécies sisal e curauá e superior ao da cana-de açúcar, espécie largamente utilizada industrialmente. O teor de lignina, porém, mostra-se superior a das espécies sisal e curauá, mas praticamente metade do teor de lignina da cana-de-açúcar.

4.2 Estudos cinéticos

O entendimento teórico de processos extremamente heterogêneos como a polpação da fibra é necessário para um total controle de todas as etapas e, por conseguinte, da qualidade e gerenciamento energético envolvido neste processo. Logo o estudo cinético de pseudo-primeira ordem dos diversos tipos de polpação é importante para se determinar, com maior segurança, os parâmetros necessários para tal controle, tanto do ponto de vista de energia quanto de seletividade.

Este tipo de controle poderá levar a determinação da importância do uso de espécies como a *Neoglaziovia variegata*, fornecendo parâmetros químicos e físico-químicos que ajudem a avaliar a utilização de espécies nativas na produção de insumos industriais.

O uso de espécies nativas cultivadas, além de não agredir o ecossistema das regiões semi-áridas, possibilitaria a formação de pequenos pólos industriais encarregados de realizarem parte da etapa de obtenção de insumos como de polpa celulósica não branqueada destinada a produção de papel, ou usada para obtenção de glicose (hexose) para a produção de etanol combustível, de pentoses obtidas das polioses usadas na produção de xilitol, furfural, etc.; e ainda de lignina que, devido a sua rica disponibilidade de estruturas aromáticas, poderá ser aplicada como fonte destas estruturas fenólicas para indústrias químicas (ARAÚJO, 2000).

Logo, além de fornecer material renovável, geraria emprego e, incentivaria o reflorestamento nativo destas regiões, ajudando a reverter o processo de desertificação acelerada de tais regiões.

4.2.1 *Rendimento de polpa*

O processo de polpação ou de obtenção de polpa vegetal é fortemente influenciado pela composição química da fibra, a qual é de grande importância para a eficiência do processo, influenciando no consumo de reagentes, no rendimento da celulose e na quantidade de sólidos gerados. Os extrativos e a lignina são constituintes considerados como subprodutos no processo de produção de polpas celulósicas químicas, sendo suas corretas determinações

indicativos que podem propiciar, indiretamente, estimativas sobre rendimento de processo e consumo de reagentes durante a polpação.

As deslignificações em cada temperatura foram realizadas a vários tempos. As temperaturas de operação foram 140, 150, 160, 170, 180 e 190°C, escolhidas através de informações da literatura para outras espécies de madeiras e planejamento fatorial.

Um processo de polpação química de biomassa caracteriza-se pela afluência de duas etapas básicas, que ocorrem paralelamente e estão interligadas, porém interdependentes. A primeira etapa relaciona-se à máxima solubilização da matriz lignocelulósica com a penetração do licor branco (solução de polpação) e a sua difusão por toda matriz. Nesta etapa espera-se a ocorrência de uma severa solubilização dos diferentes tipos de hemicelulose como arabinogalactana, galactoglicomanana, glicomanana e arabinosilana, normalmente ligadas a fragmentos de lignina de baixa massa molar. Essa é a etapa inicial do processo. Na segunda etapa corresponde à degradação da macromolécula de lignina na matriz lignocelulósica, o que para fins de produção de polpa celulósica é a principal etapa do processo.

Buscando essas informações os resultados das polpações das fibras de *Neoglaziovia variegata*, nas condições experimentais empregadas nesse trabalho, serão mostrados sob a forma gráfica, em função do tempo de cozimento na Figura 13.

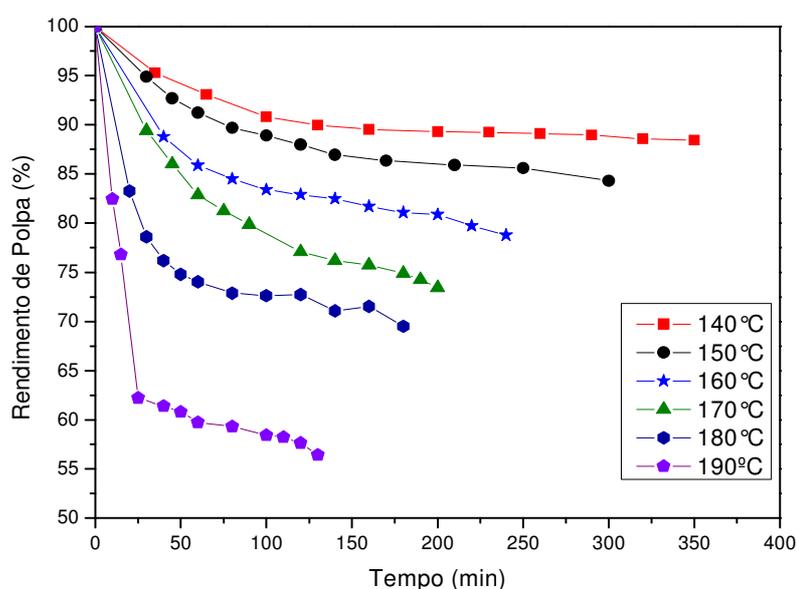


Figura 13 – Variação do rendimento percentual de polpa em relação ao tempo de polpação da fibra de *Neoglaziovia variegata*.

Nas condições experimentais empregadas obteve-se uma variação de rendimento de polpa entre 95%, para o menor tempo de polpação na isoterma 140°C e 54% para o maior tempo de polpação na isoterma 190°C, num processo organossolve onde se associou o etanol com a água como agentes de deslignificação.

O que se deseja em um processo de polpação é uma polpa rica em celulose. Como o teor de celulose na fibra do caroá é de aproximadamente 74%, de acordo com a composição química (Tabela 2), o rendimento desejável seria próximo a esse valor, com teores muito baixos de lignina residual e de polioses. Porém quando se analisa a Figura 13, observa-se que com o aumento da temperatura há uma diminuição no rendimento, isso se deve ao aumento da temperatura que degrada a fibra pela solubilização da parte amorfa da celulose, a partir da hidrólise causada pela acidez do meio que ataca a ponta redutora presente na estrutura glicolítica da celobiose.

O sistema e o método empregado para a realização da cinética permitiram atingir a temperatura desejada num tempo de aproximadamente 3 minutos (aproximadamente o mesmo tempo empregado para o resfriamento), o que não influenciará nos tratamentos cinéticos realizados nos próximos itens deste trabalho. Tal procedimento já foi usado em trabalhos anteriores (ARAÚJO, 2000).

Dada a heterogeneidade das reações envolvidas na separação do complexo celulose-poliose-lignina, torna-se difícil associar os parâmetros cinéticos, determinados pelo tratamento, com a perda de massa do material, representada pelo rendimento de polpa, pois o material remanescente não representa simplesmente a concentração da polpa. Logo a velocidade medida para o processo será a velocidade de perda de massa da matriz lignocelulósica e não a velocidade de decaimento da concentração do sistema homogêneo.

4.2.2 Teor de lignina residual e deslignificação

O processo de deslignificação inicia-se com a fragmentação da lignina, por meio de uma hidrólise aquosa. Posteriormente há a solubilização dos fragmentos da lignina pelo solvente. Sendo assim, a etapa determinante na porcentagem de deslignificação é a hidrólise da lignina, em que a água atua como agente nucleofílico e com o aumento da temperatura há o

aumento da permeabilidade da água nas fibras, permitindo uma maior extensão de deslignificação e conseqüentemente um menor teor de lignina.

Observa-se que com o aumento da temperatura diminui o teor de lignina residual, o que é vantajoso para o processo de polpação, pois a polpa obtida terá um menor teor de lignina e, praticamente, toda hemicelulose é solubilizada da matriz lignocelulósica. É no processo de deslignificação que se associa de maneira mais efetiva o aumento da temperatura com a extensão da deslignificação da reação (Figura 14), podendo-se assim prever as diversas fases do processo de deslignificação.

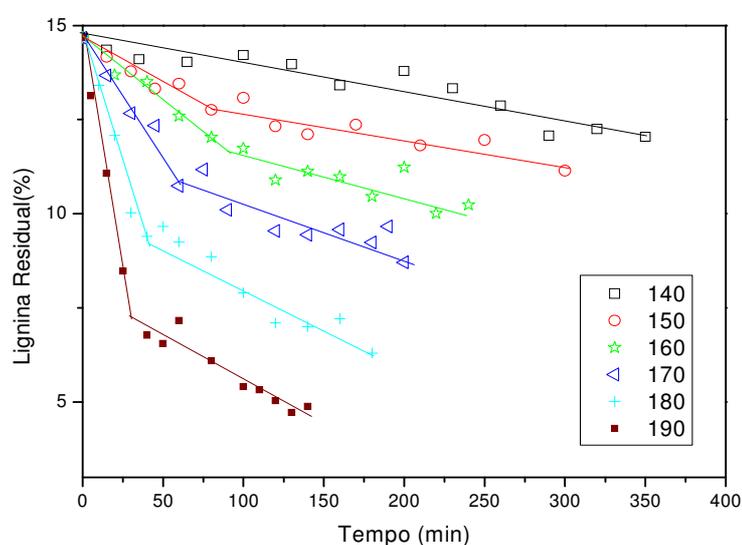


Figura 14 – Variação do teor de lignina residual na polpa em função do tempo de polpação da fibra de *Neoglaziovia variegata*

Esse efeito da deslignificação pode ser também verificado na Figura 15, onde pode-se observar a solubilização da lignina nas diversas temperaturas do processo, nos tempos observados.

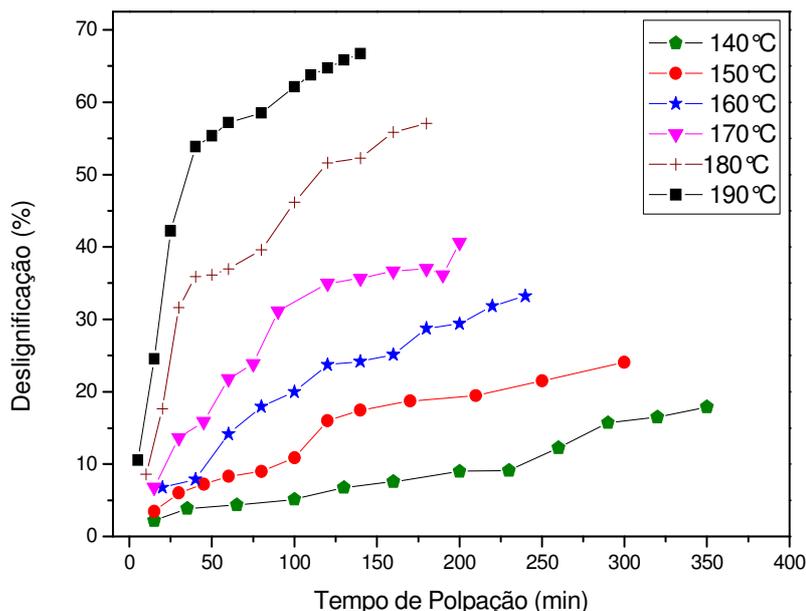


Figura 15 - Extensão de deslignificação da fibra de *Neoglaziovia variegata*

Sabe-se que a polpação hidrotrópica envolve fragmentação da lignina por meio de uma hidrólise aquosa seguida da solubilização dos fragmentos da lignina no solvente hidrotrópico. Contudo o aumento da temperatura para esta polpação ocasiona também a degradação da matriz celulósica por meio da hidrólise de polissacarídeos celulósicos, normalmente presente na parte amorfa da fibra e essa hidrólise compete com a hidrólise da lignina ocasionando a diminuição da extensão de deslignificação. Pois, como a deslignificação é relativa à quantidade de polpa celulósica, com a degradação da matriz celulósica há um aumento na percentagem de lignina na mesma.

Nos processos de polpação em geral, o objetivo é remover a lignina do material lignocelulósico, para o aproveitamento das fibras de celulose. Assim, a comparação das quantidades de polissacarídeos dissolvidos nos diferentes tempo e temperaturas de polpação pode trazer informações importantes sobre o processo.

Uma matriz lignocelulósica é formada por microfibrilas de celulose envolvidas por polioses e agregadas por camadas de lignina. Para que se consiga, em uma polpação, uma deslignificação eficiente, é necessário passar por um estágio de degradação de polissacarídeos, visando à separação da estrutura lignina do restante do complexo. Logo, um processo de polpação caracteriza-se tanto pela deslignificação como pela remoção de

polissacarídeos, apesar de ser desejável a obtenção de uma polpa com elevados teores de polissacarídeos.

A extensão percentual de solubilização de polissacarídeos está representada graficamente na Figura 16.

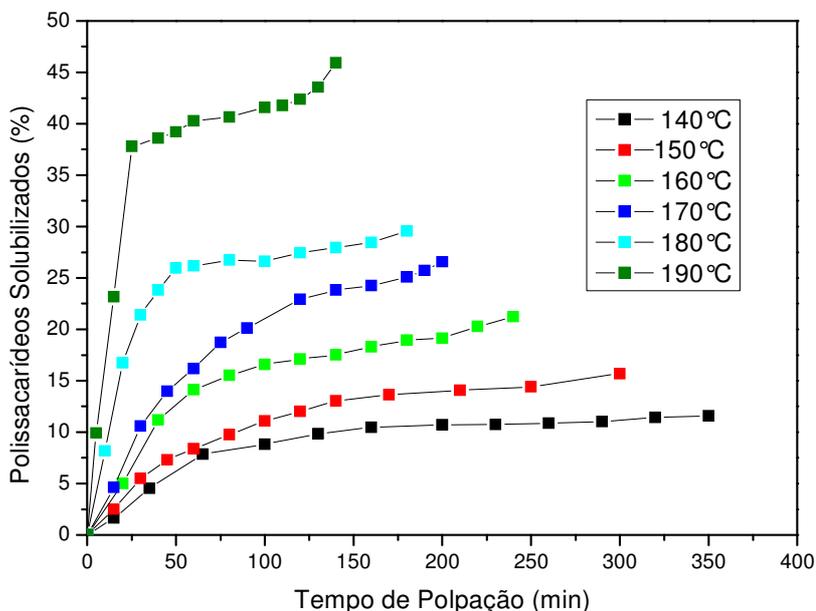


Figura 16 – Polissacarídeos degradados em função do tempo de polpação

A remoção de polissacarídeos se dá em toda a extensão da reação de polpação. A extensão da degradação dos polissacarídeos foi de aproximadamente 47% no final do processo de polpação (nos maiores tempos de reação para a isoterma de maior temperatura).

Com o aumento da temperatura, observa-se um aumento da extensão de degradação das polioses de aproximadamente 13% (140 °C) para 47,5% (190° C). Logo, os valores da extensão da degradação de polissacarídeos começarão a atuar mais fortemente na degradação da β -celulose, uma vez que as polioses presentes na matriz já foram, teoricamente, extensivamente degradadas.

Nas temperaturas inferiores a 160⁰C, mesmo há tempos muito elevados de reação, a degradação dos polissacarídeos mal ultrapassa os 20%. Acima de 160⁰C, a eficiência química dos reagentes é bastante aumentada, possivelmente, devido à boa difusão dos reagentes pela matriz e, conseqüentemente, leva a uma maior capacidade de ação hidrolítica pela exposição de um maior número possível de oxigênio glicosídico e, também, devido o aumento da

temperatura que acelera a velocidade da hidrólise em toda a sua extensão, como proposto por Fengel e Wegener (1984).

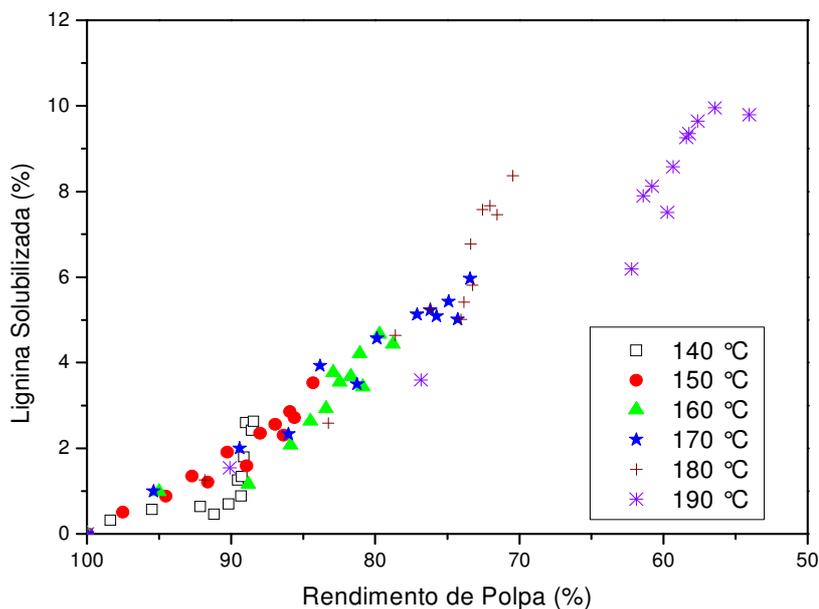


Figura 17 – Lignina solubilizados em relação ao rendimento de polpa na fibra

Na Figura 17, o gráfico da lignina solubilizada em função do tempo permite uma avaliação do processo em relação ao conteúdo original de lignina na madeira pré-extraída.

Analisando a extensão do processo de polpação pode se observar que, independente da isoterma quando o rendimento de polpa atinge cerca de 80% só se atingiu aproximadamente 4% de solubilização de lignina.

É possível observar nos gráficos de solubilização de lignina (Figura 16) e de polissacarídeos (Figura 17) que em uma extensão de aproximadamente de 28% de teor de lignina presente na matriz, 10% de extensão de deslignificação contra 14% na extensão da degradação de polissacarídeos no tempo de polpação de até 50 minutos a degradação de polissacarídeos é praticamente constante, o que mostra que de 140°C até 170°C, no tempo de 50 minutos o processo encontra-se na fase inicial ocorrendo: a difusão da solução deslignificante na matriz, uma forte solubilização da hemicelulose e o início da deslignificação, onde se tem prioritariamente a retirada de fragmentos de macromolécula de lignina de menor massa molar, ligados aos açúcares solubilizados.

O teor de lignina na fibra é de 14, 67% (Tabela 2), ao analisar os valores finais da deslignificação do caroá, observa-se que o teor de lignina residual presente no final do processo é 4,8%, o que corresponde a uma extensão de deslignificação de aproximadamente

67%, sendo um teor de lignina residual semelhante ao obtido por Araújo (1995) para a madeira de *Eucalyptus globulus*, que em condições semelhantes obteve um teor de lignina residual de 3%.

4.2.3 – Velocidades das reações de polpação e de deslignificação

Como descrito anteriormente, a velocidade em cada etapa da polpação e deslignificação pode ser descrita matematicamente como uma reação de pseudo-primeira ordem. Portanto, a linearização do processo é obtida quando se grafa o logaritmo natural do rendimento de polpa ou da lignina residual em função do tempo de polpação. As constantes de velocidade (k_{obs}), para a polpação e deslignificação, podem ser calculadas pelos coeficientes angulares das retas, obtidas através dos gráficos dos logaritmos em função do tempo.

A cinética das reações de polpação organossolve do caroá é mostrada na Figura 18.

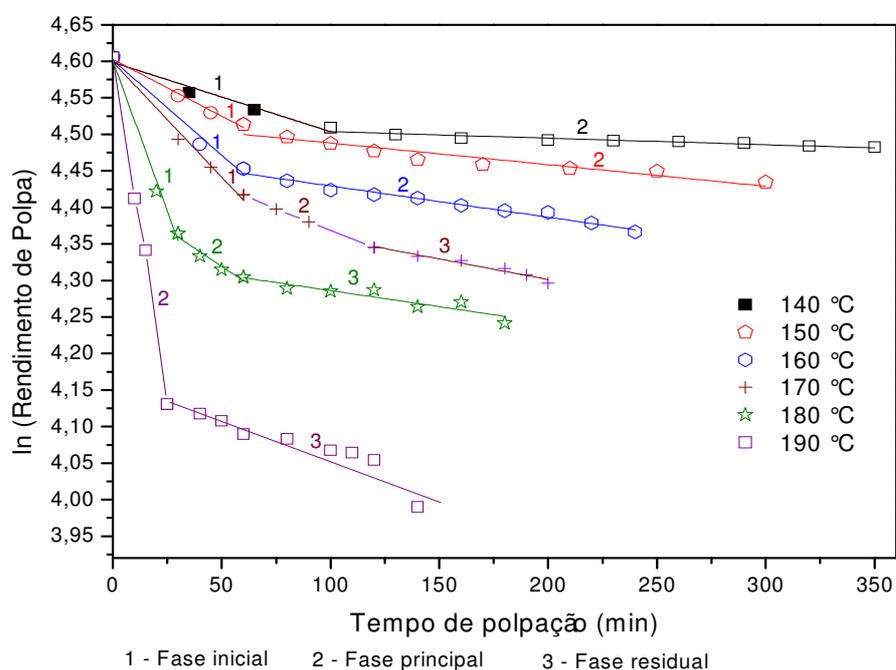


Figura 18 – Cinética da polpação da fibra de caroá em etanol-água

As condições experimentais empregadas neste estudo levaram a obtenção de dados cinéticos correspondentes às três etapas do processo de polpação para a fibra em estudo. Na

isoterma de 140°C foram observadas a etapa inicial até cerca de 100 minutos e a etapa principal de 100°C até 350°C. Comportamento semelhante pôde ser observado nas isotermas a 150 e 160°C. Para as isotermas 170 e 180°C observam-se as três fases do processo de polpação: inicial, principal e residual. Para a isoterma de 190°C só foram observadas as fases principal e residual. Nessa isoterma a fase inicial foi incorporada pela fase principal. Isso vem mostrar que essa temperatura é muito alta levando a uma rápida deslignificação e a uma degradação muito intensa da polpa obtida comprometendo assim o rendimento final.

As constantes de velocidade obtidas a partir da Figura 18, pelo ajuste linear das curvas, são apresentadas na Tabela 4, nas diferentes temperaturas estudadas. As constantes de velocidade de polpação referem-se a todas as reações de solubilização dos componentes químicos da fibra (deslignificação e hidrólise de polissacarídeos).

Tabela 4 – Constante de velocidade de polpação da fibra de *Neoglaziovia variegata*

Constante de velocidade de polpação				
T (°C)	k_i ($\text{min}^{-1} \cdot 10^{-3}$)	k_p ($\text{min}^{-1} \cdot 10^{-3}$)	K_r ($\text{min}^{-1} \cdot 10^{-3}$)	Rendimento de Polpa (%)
140	0,21	0,089	-	95 - 84
150	1,06	0,259	-	94 - 83
160	2,1	0,428	-	88 - 78
170	3,15	1,2	0,565	87 - 73
180	8,19	1,99	0,611	83 - 69
190	-	18,79	0,989	82 - 54

k_i = fase inicial; k_p = fase principal e k_r =fase residual

A cinética de deslignificação durante o processo de polpação, em função do tempo de cozimento, é mostrada na Figura 19.

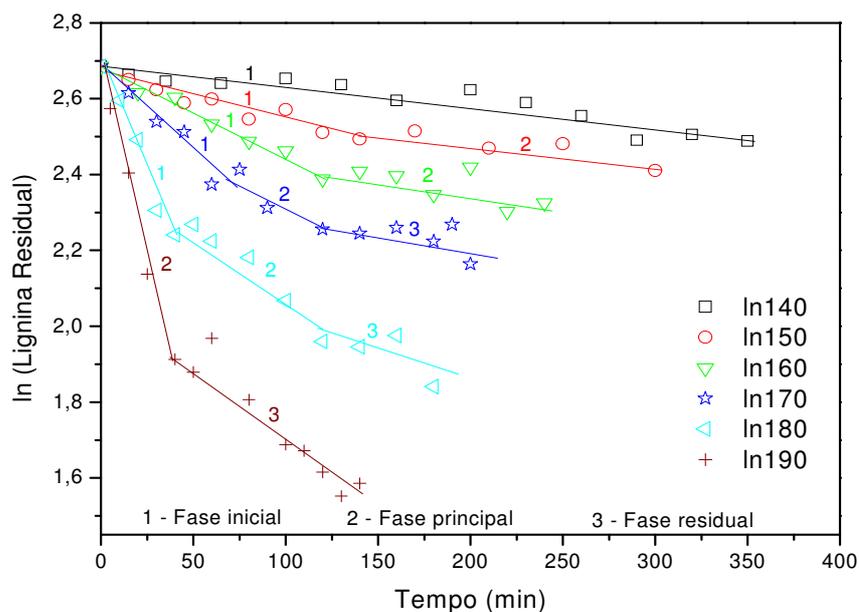


Figura 19 – Cinética de deslignificação da fibra de *Neoglaziovia variegata*

Diferente do processo de polpação, para a deslignificação se observa na temperatura de 140°C apenas uma fase cinética, a fase inicial. Para as isotermas 150 e 160°C pode-se identificar as fases iniciais e principais dos processos. Nas isotermas 170 e 180°C observam-se as três fases da deslignificação inicial, principal e residual, porém para a isoterma 190°C, semelhante a polpação, a velocidade de deslignificação é tão grande que a etapa inicial foi incorporada pela etapa principal.

Os valores das constantes de velocidades do processo de deslignificação são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Constantes de velocidade do processo de deslignificação etanol/água para a *Neoglaziovia variegata*. Tratamento linear dos dados experimentais.

Constante de velocidade de deslignificação				
T (°C)	k_i ($\text{min}^{-1} \cdot 10^{-3}$)	k_p ($\text{min}^{-1} \cdot 10^{-3}$)	K_r ($\text{min}^{-1} \cdot 10^{-3}$)	Deslignificação (%)
140	0,30	-	-	2,2 – 17,9
150	1,23	0,56	-	3,4 – 24,0
160	2,44	0,84	-	6,7 – 30,2
170	4,84	2,03	0,87	6,8 – 40,6
180	11,81	3,05	2,19	8,6 – 57,1
190	-	19,68	4,04	10,5 – 66,7

k_i = fase inicial; k_p = fase principal e k_r =fase residual

Como esperado, as constantes de velocidade de deslignificação apresentam valores maiores quando comparados com os valores das constantes de polpação (Tabela 5). Este comportamento é consequência da estabilidade química da lignina, onde a energia envolvida para a sua quebra e solubilização é muito maior que a envolvida para a obtenção da polpa, visto que a matriz lignocelulósica é bastante heterogênea.

4.2.4 – Energia de ativação

As constantes de velocidade obtidas nos processos (polpação e deslignificação) foram aplicadas para determinar as correspondentes energias de ativação para a etapa inicial, principal e residual do processo estudado.

A energia de ativação foi calculada utilizando a equação de Arrhenius (Equação 3). O logaritmo natural da constante de velocidade, quando plotado contra o inverso da temperatura absoluta fornece, por determinação da inclinação da curva, a energia de ativação do processo (Figura 20). Quanto menor o valor da inclinação da reta, menor será a energia de ativação calculada.

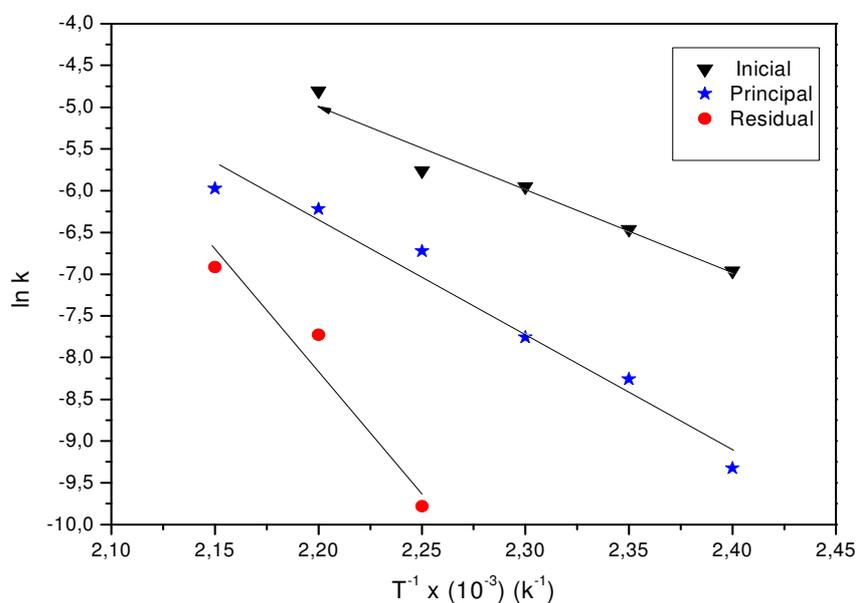


Figura 16 – Gráfico de Energia de Ativação para a reação de polpação da fibra de Neoglaziovia variegata.

A energia de ativação determinada para a reação de polpação, que corresponde à solubilização de lignina e de polissacarídeos, foi de 83,33 kJ/mol na etapa inicial, 105 kJ/mol

na etapa principal e 123 kJ/mol na etapa residual, sendo coerente com o encontrado para a etapa principal das fibras de piaçava (185 kJ/mol) e ubuçu (180,2 kJ/mol), de acordo com D'Almeida (2007). Como pode se observar pela energia de ativação da fase principal, comparando os valores encontrados por D'Almeida para a espécie fibrosas como a piaçava e o ubuçu com os valores encontrados por para a etapa principal do caroá, o valor para o caroá foi aproximadamente 43% e 42% menor, respectivamente. Isso mostra a viabilidade potencial do uso do caroá para obtenção de polpa celulósica pelo baixo consumo de energia para o processo de solubilização dos polissacarídeos e deslignificação por um processo como o organossolve, que se mostra menos agressivo a matriz lignocelulósica e, pela facilidade de recuperação dos componentes da solução de deslignificação, muito menos agressivo ao meio ambiente.

A Figura 21 representa o gráfico de Arrhenius para a reação de deslignificação da fibra em estudo.

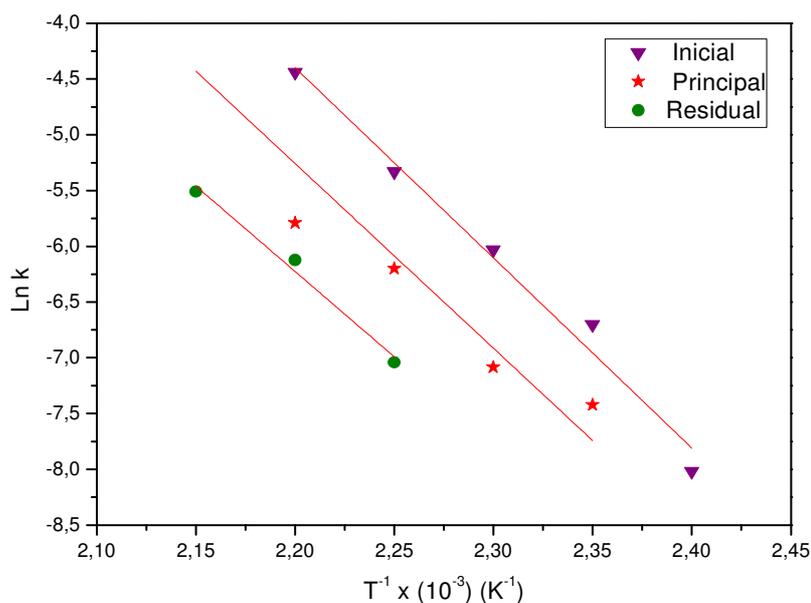


Figura 21 – Gráfico de Energia de Ativação para a reação de deslignificação da fibra de *Neoglaziovia variegata*

Os valores encontrados para a energia de ativação na reação de deslignificação, que corresponde à solubilização da lignina, foram de 79,91, 93,7 e 115,16 kJ/mol para a fase inicial, principal e residual, respectivamente.

Esses valores de energia de ativação, apresentam-se menores em relação aos valores encontrados por Araujo (2000) nas etapas inicial, principal e residual da madeira de *Mimosa hostilis* que foi de 105,4, 123,7 e 85,3 kJ/mol, e por Araújo (1995) para a polpação e

deslignificação do *Eucalyptus globulus* na etapa principal que foi de 105,6 kJ/mol e 108,4 kJ/mol. Esses parâmetros encontrados vêm confirmar a indicação da potencialidade do uso industrial da espécie caroá como a fonte de materiais lignocelulósicos tradicionais, como é o caso de espécies como o *Eucalyptus* e *Pinus*, pois nas três etapas do processo de deslignificação a energia de ativação envolvida para a quebra das ligações da estrutura molecular da lignina apresentou valores menores, indicando uma maior facilidade na quebra das ligações α -O-4 e β -O-4 e na solubilização dos fragmentos de lignina resultante, possivelmente devido a morfologia da espécie bromeliácea em estudo que é diferente das espécies coníferas ou folhosas comumente empregadas nas indústrias de polpa de celulose.

4.2.5 – Seletividade nos processos de polpação/deslignificação.

A seletividade de um processo de polpação/deslignificação pode ser definida como sendo a capacidade do processo remover a maior quantidade de lignina do material lignocelulósico, com o mínimo de degradação de polissacarídeos, preservando principalmente a celulose, considerada industrialmente o componente mais nobre para fins de produção de uma polpa de qualidade. Assim quanto maior a dissolução da lignina e menor a solubilização dos polissacarídeos, mais seletivo será o processo.

Para avaliar a seletividade do processo, deve-se analisar comparativamente a remoção dos componentes lignina e polissacarídeos (principalmente os presentes na hemicelulose) em função do rendimento de polpa e, compará-la com os dados cinéticos da deslignificação e da degradação de polissacarídeos. E através desta análise, determinar as melhores isothermas e, a melhor condição de tempo de polpação/rendimento, onde se obtenha a menor quantidade de lignina residual na polpa, associada à maior quantidade de polissacarídeos. A Figura 22 relaciona a porcentagem de componente solubilizado em função do rendimento percentual de polpa.

Quando se compara o comportamento da solubilização da lignina com a degradação de polissacarídeos, observa-se que o processo organossolve etanol/água (1:1/v:v) é agressivo na degradação dos polissacarídeos. Esse fato é esperado pelo fato do ataque do próton, gerado pelo meio ácido da solução de polpação (licor branco), a ligação glicosídica β (1-4) que se

mostra quimicamente mais polarizada negativamente que as ligações α -O-4 e β -O-4 presente na estrutura da macromolécula de lignina.

Analisando a Figura 22 pode-se observar que o máximo de solubilização de lignina gira em torno dos 10%, independente da isoterma, resultando numa lignina residual de cerca de 4%, enquanto que a degradação dos polissacarídeos chega a atingir valores superiores a 45%, mostrando que um aumento da temperatura de polpação provoca um aumento mais consistente da degradação dos polissacarídeos chegando a degradar um percentual muito alto de celulose, cerca de 25%.

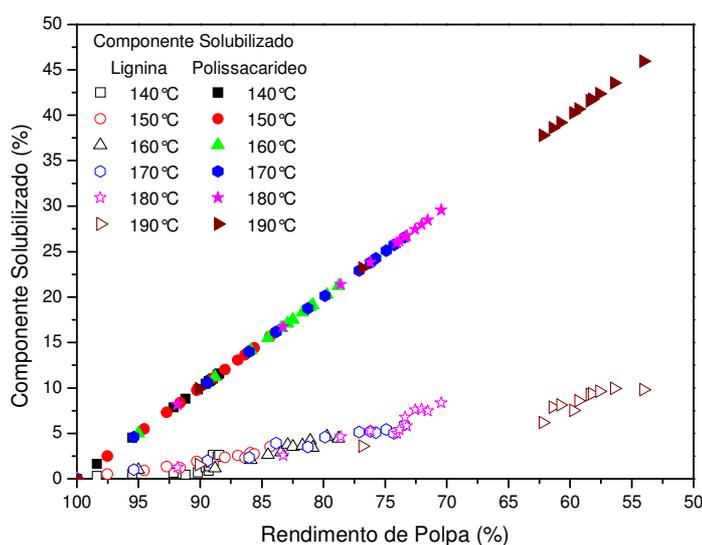


Figura 22 – Gráfico de componente solubilizado em função do rendimento percentual de polpa da fibra de *Neoglaziovia variegata*

Na etapa inicial com rendimentos próximos a 90%, solubilização de cerca de 10% de polissacarídeos e 3% de lignina, ocorre remoção quase que exclusivamente de polissacarídeos. Uma maior extensão de deslignificação tende a ocorrer nas etapas principal e residual, porém a seletividade é menor, pois há uma forte degradação de celulose devido ao aumento de temperatura. A deslignificação na etapa principal mostrou-se mais seletiva, pois ocorre uma maior remoção de lignina e uma menor remoção relativa de polissacarídeos.

Como a degradação dos polissacarídeos tem um comportamento que se pode considerar linearizado, uma análise do comportamento da lignina solubilizada, independente da isoterma, *versus* o rendimento percentual de polpa, torna-se necessário para que se estabeleçam pontos de máxima solubilização desses componentes. O ajuste estatístico mais

adequado ao processo de solubilização da lignina foi uma polinomial de quarto grau, onde obteve-se um coeficiente de determinação (R^2) de 0,95, mostrando que existem pontos de máxima e mínima solubilidade (Figura 23).

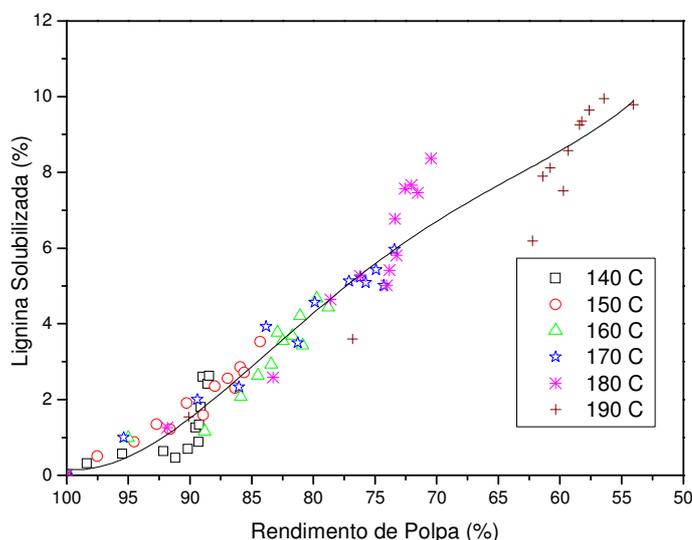


Figura 23 – Gráfico do percentual de lignina solubilizada em função do rendimento percentual de polpa da fibra de *Neoglaziovia variegata*.

Torna-se necessário então se determinar a taxa de remoção de lignina solubilizada pela diferencial da curva polinomial obtida para a solubilização da lignina (Figura 24). Nesta figura observa-se que no início da polpação ocorre uma diminuição da solubilização da lignina. Isso vem corroborar com a hipótese da forte solubilização inicial das hemiceluloses na etapa inicial da polpação, retirando os fragmentos de lignina de baixa massa molar. Isso ocorre na extensão de 100% até cerca de 85% de rendimento de polpa. Dos 85% até cerca de 65% observa-se um processo crescente de deslignificação, correspondente a etapa principal do processo de solubilização. Após esse ponto observa-se novamente uma diminuição da solubilização da lignina presente na matriz lignocelulósica, indicando a etapa final do processo.

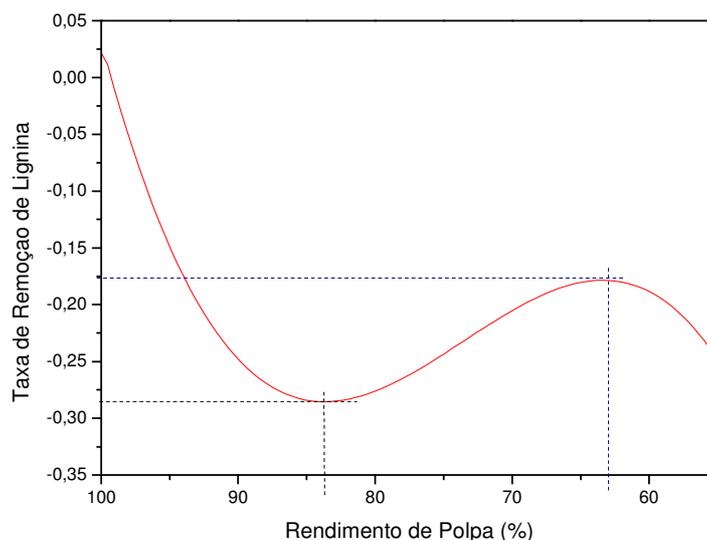


Figura 24 – Taxa de remoção de lignina solubilizada em função do rendimento percentual de polpa da fibra de *Neoglaziovia variegata*

Esse comportamento pode ser confirmado pela análise da Figura 25, onde se plotou a razão polissacarídeos solubilizados/lignina solubilizada *versus* rendimento de polpa, em que foi observada uma tendência de máxima extração de hemicelulose e, por conseguinte, uma maior degradação de polissacarídeos comparado com a solubilização de lignina em torno dos 90% do rendimento de polpa. A máxima solubilização de lignina, com uma relativa preservação dos polissacarídeos pode ser observada num rendimento percentual de polpa próximo de 70%.

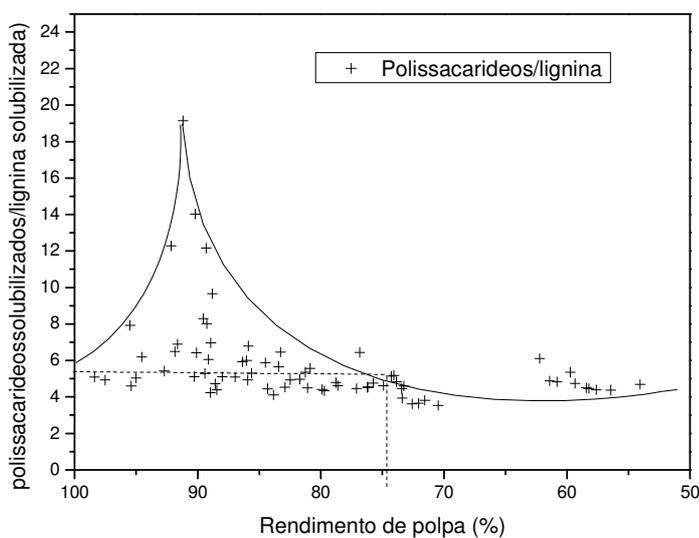


Figura 25 - Variação do percentual de lignina e polissacarídeos solubilizados em função do rendimento de polpa.

Comparando com as curvas isotermas de rendimento de polpa, observa-se que a temperatura que corresponde a faixa de melhor seletividade é 180°C, num tempo superior a 100 minutos.

5 – CONCLUSÕES

1. O processo organossolve etanol-água para a fibra de caroá apresenta um comportamento cinético coerente com os reportados na literatura, relativo às etapas cinéticas (inicial, principal e residual) e valores de energia de ativação, que indicam que a espécie se mostra mais quimicamente susceptível a este processo que fontes atualmente usadas, apresentando um teor de lignina residual industrialmente aceitável, o que a viabiliza para uso industrial, como fonte de polpa celulósica, particularmente se comparado ao eucalipto
2. Os dados cinéticos correspondentes ao teor de lignina e ao processo de deslignificação mostraram que o menor teor de lignina (4,88%) e o maior valor de deslignificação (66,7%) da fibra foram obtidos na temperatura de 190°C e tempo polpação de 140 min. O aumento da temperatura diminui o teor de lignina residual, o que é vantajoso para o processo. E no processo de deslignificação, quanto maior a temperatura maior é a deslignificação obtida.
3. Os valores de energia de ativação encontrados para as diferentes fases dos processos de polpação e de deslignificação podem ser comparadas de maneira satisfatória ao valor médio de energia de ativação encontrado para modelos de ligninas, para a quebra das ligações α -O-4 e β -O-4.
4. As etapas iniciais e residuais do processo não foram seletivos na remoção de lignina na fibra do caroá, a inicial porque houve pouca deslignificação e a residual uma alta taxa de degradação dos polissacarídeos.
5. A máxima solubilização de lignina, com uma relativa preservação dos polissacarídeos foi observada num rendimento percentual de polpa de 70%.
6. A faixa de melhor seletividade ocorre na temperatura de 180°C num tempo superior a 100 minutos.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM METHODS. **Standard test methods for lignin in wood**. p. 271-48, 1956.

ANNUNCIADO, T, L. **Estudo da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor do petróleo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.

ARAÚJO, E. S. **Cinética de polpação organossolve**. Dissertação de Mestrado. USP/ Instituto de Química. São Carlos, 1995.

ARAÚJO, G.T. **Estudo Químico e Físico-Químico da *Mimosa hostilis* Benth.**. Tese de Doutorado. USP/São Carlos. São Carlos, 2000.

AZIZ, S. ; SARKANEN, K. V. Organosolv pulping – a review. **TAPPI Journal**, p.169, 1989.

BRAGATTO, JULIANO. Avaliação do potencial da casca de *Eucalyptus* ssp. para a produção de bioetanol. Tese de doutorado. USP/Piracicaba. Piracicaba, 2010.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MAIA, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Quim. Nova**, São Paulo, Vol. 27, p. 399-403, 2004.

D'ALMEIDA, J.R.M; D'ALMEIDA, A.L.F.S; CARVALHO, L. H. Mechanical, Morphological, and structural characterization of caroá (*Neoglaziovia variegata*) Fibres. **Polymers and Polymer Composite**, v. 16, n. 9, 2007, p. 589-595.

FAGURY, R. V. G. **Avaliação de fibras naturais para a fabricação de compósitos: Açaí, Coco e Juta**. Dissertação de Mestrado. UFPA/ Belém. Belém, 2005.

FAO. Ano Internacional das Fibras Naturais. 2009. Disponível em: <http://www.naturalfibres2009.org/es/index.html>. Acesso em: 17 de Set. 2010.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. New York, Walter de Gruyter, 613 p,1984.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Walter de Gruyter, 2^{Ed}.USA, p. 66-100, 1989.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. C. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422009000300007&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 09 de Mar. 2011.

IRANMAHBOOB, J.; NADIM, F.; MONEMI, S. Optimizing acid-hydrolysis: a critical step for production of ethanol from mixed wood chips. **Biomass and Bioenergy**, v. 22, p. 401-404, 2002.

KLOCK, H & MUNIZ, G. I. B. Química da Madeira . Série Didática da FUPEF/PR, 2^a. Edição. Curitiba- PR, 1998.

LEE, J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. **Journal of Biotechnology**, Amsterdam, v.56, p. 1-24, 1997. Disponível em: http://www.revistaanalytica.com.br/analytica/revista_digital/artigos_analytica_44.pdf. Acesso em: 22 de Dez. de 2010.

LEWIN, M.; GOLDENSTEIN, I. Wood structure and composition. **Internacional fiber science and technology series**. USA: Marcel Dekker, v. 11, 1991.

LOPES, F. F. M. **Desempenho e durabilidade de fibras vegetais modificadas superficialmente e submetidas a meios ácido e alcalino**. Tese de Doutorado. UFCG/ Campina Grande. Campina Grande, 2009.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros**, São Carlos, v. 18, n. 2, Jun. 2008.

MARTINS, L. F. **Caracterização do complexo celulósico de *P. Echinulatum***. Dissertação de Mestrado. UFPR/ Curitiba. Curitiba, 2005.

McDONOUGH, T.J. The chemistry of organosolv delignification. **TAPPI Journal**, v.186, p.103-9, 1993.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C de. Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Rev. Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 3, Jun, 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010067622005000300014&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 11 de Mar. 2011.

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

NASCIMENTO, Evandro A. *et al* . Ozonólise das ligninas organossolve e kraft eucalipto. Parte II: cinética nos meios ácido e básico. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 21, n. 5, Out. 1998 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421998000500009>. Acesso em: 09 Mar. 2011.

OMACHI, I. H.; RODRIGUES, L. G.; STOLF, M.; CANNAVAL, R. & SOBREIRO, R. Produção de biomassa florestal para exportação: O caso da Amcel. **Revista Biomassa & Energia**, v. 1, n. 1, jan./mar, Viçosa-MG, 2004, p. 29-36.

PEREZ, D. S.. **Estudo Cinético da Deslignificação Acetona-Água do Eucalyptus urograndis**. Dissertação de Mestrado. USP/Instituto de Química. São Carlos, 1996.

RAMOS, Luiz Pereira. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 26, n. 6, Dec. 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=s0100-40422003000600015>. Acesso: 17 Dez. 2010.

RAMOS, L. P.; NAZHAD, M. M.; SADDLER, J. N. Effect of enximatic hydrolysis on the morphology and fine structure of pretreated cellulosic residuos. **Enzyme microb. Technol.**, v. 15, p 821-831, 1993.

RIBEIRO, M.B. Fibrocultura: o Semi-Árido é o paraíso das fibras vegetais. In: RIBEIRO, M.B. (Ed.). **A potencialidade do semi-árido brasileiro**. Brasília: Revan, 2007. p.121-136.

ROCHA, G. J. M.; SILVA, F. T. & SCHUCHARDT, U. Improvement of a rapid UV spectrophotometric method for determination of lignin in alka-line solutions. **3th**.

Brazilian. Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components. Belo Horizonte, MG, Programe and Abstracts, p. 7. 1993.

SAMPAIO, E. V. S. B., GAMARRA-ROJAS, C. F. L. G., ARAÚJO, M. S. B. **Especificalização do uso da vegetação nativa no semi-árido nordestino.** IX Seminário sobre a Viabilização do Semi-Árido. UFPE/SEBRAE, 2003.

SANTOS, H. F. Análise conformacional de modelos de lignina. **Quím. Nova**, São Paulo, Vol. 24, n. 4, 480-490, 2001.

SANTOS, F. **Utilização de lignossulfonatos na preparação de resinas fenólicas tipo novolaca e pós de moldagem fenólicos.** Dissertação Mestrado. USP/Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, 1996.

SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. Lignins: Occurrence, Formation. **Structure and Reactions.** New York, Wiley Intercience, 1971.

SILVA, R. *et al.* Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, pag. 661, 2009.

SJÖTRÖM, E. Wood Chemistry. **Fundamentals and Applications**, Academic Press, 2nd. Edition. San Diego, p. 204-222, 1993.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. Test methods. Atlanta: TAPPI Press, 1999. 573 p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. Acid-insoluble Lignin in Wood and Pulp. Atlanta, 1998/1999 (**T222 om-88**).

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. Pentosans in Wood. Atlanta, 1996 (**T19 om-54**).

VÁZQUEZ, G.; ANTORRENA, G.; GONZÁLEZ, J. Kinetics of Polysaccharide Hydrolysis in the Acid-Catalysed Delignification of Eucalyptus globulus wood by acetic acid. **Wood Science and Technology**, v.30, p.31-38, 1995.b.

WASTOWSKI, A. D. Química da madeira. Apostila do Curso de Engenharia Florestal. DEF/UFMS, Santa Maria, 2009.

WILDER, H. D. & DALEWKI, E. J.. Kraft pulping kinetics. I. literature review and research program, **TAPPI Jornal**, v.47. n.5, p.270-5, Mai. 1965.