

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE A PARTIR
DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA FUMAGEIRA

Glaiton Tuzzin

Caxias do Sul, 2015

Glaiton Tuzzin

**OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE A PARTIR
DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA FUMAGEIRA**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado por Prof. Dr. Marcelo Godinho e co-orientado por Prof. Dra. Aline Dettmer

Caxias do Sul, 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

T968o Tuzzin, Glaiton, 1981-
Obtenção de nanofibras de celulose a partir de resíduos da indústria fumageira / Glaiton Tuzzin. – 2015.
104 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2015.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Godinho ; coorientadora: Profa. Dra. Aline Dettmer.

1. Fumo - Indústria. 2. Nanofibras. 3. Resíduos industriais. 4. Celulose. I. Título.

CDU 2. ed.: 663.97

Índice para o catálogo sistemático:

1. Fumo - Indústria	663.97
2. Nanofibras	676.034.5-022.532
3. Resíduos industriais	628.4.034
4. Celulose	661.728.4

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Ana Guimarães Pereira – CRB 10/1460

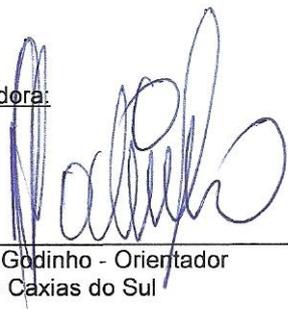
"OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE A PARTIR DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA
FUMAGEIRA."

Glaiton Tuzzin

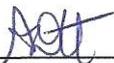
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 02 dezembro de 2015.

Banca Examinadora:



Dr. Dr. Marcelo Godinho - Orientador
Universidade de Caxias do Sul



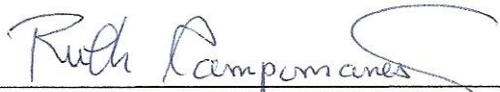
Dra. Aline Dettmer - Coorientadora
Universidade de Caxias do Sul



Dra. Camila Baldasso
Universidade de Caxias do Sul



Dra. Marli Camassola
Universidade de Caxias do Sul



Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus familiares pelo suporte sempre prestado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Godinho pelo acompanhamento nesta empreitada.

À minha co-orientadora, Prof. Dra. Aline Dettmer pelas suas contribuições sempre pertinentes e bem vindas.

Ao programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias-PGEPROTEC e a seu coordenador, Prof. Dr. Ademir José Zattera, pelo convite para realizar esta pós-graduação.

À técnica dos laboratórios de engenharia química, Julcimara Rossi (a “Ju”), pelos intermináveis empréstimos de equipamentos, assim como doações para o LEBIO. Os “pobres” agradecem.

Ao Julio Henz, da LTSA Ind. Ltda, por ter aceitado o desafio de construir o reator de explosão a vapor a partir de alguns desenhos e anotações em papel quadriculado. Também fico grato por ter transformado aqueles “rabiscos” em belos desenhos no Solid Works, assim como pela gentileza em cedê-los. E o melhor de tudo: o reator funciona!

Às colegas do LEBIO: Bianca “loira” Scopel, Daniele Perondi, Janaína Junges, Karina Berwig e Michele Botomé pela empatia e convívio diário, nos momentos de descontração e também durante as “choradeiras coletivas” regadas a café muitas vezes de gosto duvidoso. Momentos que vão deixar saudades.

Ao Ministério do Trabalho em Emprego, pelo apoio financeiro na forma de estágio.

Aos demais colegas, professores e a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado!

*“Toda vez que olho no espelho a minha cara,
eis que sou normal, e isso é coisa rara !”*

Raul Seixas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1	MATÉRIAS-PRIMAS FIBROSAS DE ORIGEM VEGETAL.....	18
3.2	COMPOSIÇÃO DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS	19
3.2.1	A parede celular dos vegetais	19
3.2.2	Celulose.....	21
3.2.3	Hemiceluloses.....	21
3.2.4	Lignina.....	22
3.2.5	Constituintes minoritários	23
3.3	PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE CELULOSE (POLPAÇÃO).....	23
3.3.1	Polpação mecânica	24
3.3.2	Polpação química.....	24
3.3.3	Outros processos de polpação	25
3.4	NANOCELULOSE	25
3.4.1	Nanocelulose Cristalina	26
3.4.2	Nanocelulose Bacteriana.....	27
3.4.3	Celulose Microfibrilada ou Nanofibrilada	28
3.4.4	Pré-tratamento para processos de polpação	30
3.4.4.1	<i>Explosão a Vapor.....</i>	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1	MATERIAIS	33
4.1.1	Resíduos da indústria fumageira	33
4.1.2	Reator de explosão a vapor.....	33
4.2	MÉTODOS.....	34
4.2.1	Caracterização dos talos de fumo quanto aos constituintes lignocelulósicos.....	36
4.2.2	Pré- extração	36
4.2.3	Planejamento experimental	37
4.2.4	Impregnação dos talos de fumo.....	38

4.2.5	Explosão a vapor	39
4.2.6	Caracterização das polpas obtidas.....	40
4.2.7	Branqueamento	41
4.2.8	Polpação em condições otimizadas determinadas estatisticamente.....	42
4.2.9	Refinação das fibras	42
4.2.10	Energia específica de refinação e resistência à drenagem das polpas	43
4.2.11	Análise no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	45
4.2.12	Análises Térmicas (TGA/DTG).....	45
4.2.13	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEVEC)	46
4.2.14	Difração de Raios-X (DRX).....	46
4.2.15	Determinação do poder calorífico do licor negro residual	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CONSTITUINTES LIGNOCELULÓSICOS DOS TALOS DE FUMO	49
5.2	EXPLOSÃO A VAPOR.....	50
5.2.1	Rendimentos bruto, total e na etapa de branqueamento.....	50
5.2.2	Lignina residual.....	53
5.2.3	Otimização do processo pela função perfis de desejabilidade.....	56
5.3	REFINAÇÃO DAS FIBRAS	59
5.3.1	Energia específica de refinação e resistência à drenagem das polpas	61
5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO	62
5.5	ANÁLISE NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	68
5.6	ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTG).....	70
5.7	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	72
5.8	DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO DO LICOR NEGRO.....	74
6	CONCLUSÕES	75
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
8	REFERÊNCIAS	78
	Apêndice A – Detalhes Construtivos do Reator de Explosão a Vapor	83
	Apêndice B – Metodologia de Caracterização para os Talos de Fumo segundo Normas TAPPI	97

Apêndice C – Determinação do grau de drenabilidade das polpas pelo método Schopper Riegler.	104
---	------------

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros utilizados para a realização dos ensaios.....	38
Tabela 2. Ordem de execução dos experimentos	38
Tabela 3. Teores dos constituintes principais dos talos de fumo	49
Tabela 4. Resultados obtidos para rendimentos, número kappa e α -celulose	50
Tabela 5. ANOVA para o rendimento bruto referente aos ensaios propostos no planejamento experimental	51
Tabela 6. Resultados para lignina residual e percentual de lignina removida durante os ensaios	53
Tabela 7. ANOVA para número kappa referente aos ensaios propostos no planejamento experimental	55
Tabela 8. Resultados obtidos para validação do ponto ótimo	58
Tabela 9. °SR e energia específica de refinação nos diferentes tempos de processamento ...	61
Tabela 10. Índices de cristalinidade celulose de talos de fumo e eucalipto nos tempos de 0 e 4 horas de refinação.....	72

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Resumos dos princípios das normas TAPPI para quantificação dos constituintes dos talos de fumo.....	36
--	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação das estruturas que formam a parede celular vegetal	19
Figura 2. Esquema estrutural simplificado das camadas que compõem a parede celular de um traqueídeo.....	20
Figura 3. Estrutura molecular da celulose	21
Figura 4. Principais monossacarídeos que compõem as hemiceluloses.....	22
Figura 5. Fórmula molecular dos alcoóis precursores da lignina.....	23
Figura 6. Esquema mostrando os principais processos de polpação utilizados industrialmente.	24
Figura 7. Aspecto visual da nanocelulose cristalina.....	27
Figura 8. a) Micrografias de bactérias do gênero <i>Gluconacetobacter</i> , com detalhes para o entrelaçamento entre as fibras; b) micrografias vistas de redes de BNC produzidas pelo microrganismo supracitados	28
Figura 9. a) Gel de MFC de eucalipto em uma concentração de 2% m/m; b) Micrografia de Eletrônica de Transmissão de microfibrilas celulósicas.....	29
Figura 10. Talos gerados como resíduos pela indústria fumageira, após cura da folha e remoção da nevura	33
Figura 11. Fotografia do reator de explosão a vapor.....	34
Figura 12. Fluxograma para a metodologia proposta.....	35
Figura 13. Esquematização do reator de explosão a vapor e seus componentes	39
Figura 14. Fluxograma das etapas utilizadas no branqueamento das polpas	41
Figura 15. Sistema de refinação utilizado para obtenção de nanofibras	43
Figura 16. Bomba calorimétrica utilizada para ensaios de poder calorífico	48
Figura 17. Gráficos de dois fatores para rendimento bruto em função do álcali ativo (a) e em função da fator de severidade (b)	52
Figura 18. Gráfico comparativo entre os rendimentos brutos, na etapa de branqueamento e total	53
Figura 19. Representação das principais ligações químicas encontradas na lignina.....	54
Figura 20. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para o número kappa.....	56
Figura 21. Gráficos obtidos para avaliação do processo de explosão a vapor de talos de fumo e otimização pela função desejabilidade	57
Figura 22. Aspecto da polpa obtida em diferentes estágios do processo	59

Figura 23. Comportamento em relação à aparência da polpa celulósica durante a refinação.	60
Figura 24. Aspecto de alguns hidrogéis de MFC.	60
Figura 25. Micrografias de fibras celulósicas não refinadas. Em a) fibras celulósicas de talos de fumo e em b), fibras celulósicas de eucalipto. Magnificação de 500x	62
Figura 26. Micrografias de fibras celulósicas não refinadas. Em a), fibras celulósicas de talos de fumo e em b), fibras celulósicas de eucalipto. Magnificação de 8.000x	63
Figura 27. Micrografias de fibras celulósicas de talos de fumo após 2 horas de refinação. Em a) 1.000x, b) 10.000x, c) 50.000x, d) 100.000x	64
Figura 28. Micrografias de fibras celulósicas de talos de fumo após 4 horas de refinação. Em a) 1.000x, b) 10.000x, c) 50.000x, d) 100.000x	65
Figura 29. Micrografias de fibras celulósicas de eucalipto após 2 horas de refinação. Em a) 1.000x, b) 10.000x, c) 50.000x, d) 100.000x	66
Figura 30. Micrografias de fibras celulósicas de eucalipto após 4 horas de refinação. Em a) 1.000x, b) 5.000x, c) 50.000x, d) 100.000x	67
Figura 31. Espectros de transmitância na região do infravermelho para amostras de talos brutos (TBR), pré-extraídos (TPE), livre de extrativos (TLE) e talos explodidos nas condições otimizadas (TEX).	68
Figura 32. Espectros de transmitância na região do infravermelho para as duas amostras de celulose não refinadas.....	69
Figura 33. TGA para os talos de fumo brutos, pré-extraídos e livre de extrativos.	70
Figura 34. Análise térmica das amostras de talos de fumo explodidas (TEX), explodidas e branqueadas (T0), celulose comercial de eucalipto (E0), nanofibras de talos de fumo após 4 horas de refinação (T4) e nanofibras de celulose comercial de eucalipto após 4 horas de refinação (E4)	71
Figura 35. Difratomogramas obtidos para as amostras T0, T4, E0 e E4	74

RESUMO

Na safra de 2013/14 o Brasil produziu 751 mil toneladas de folhas de tabaco, que após beneficiamento pela indústria de cigarros são gerados resíduos constituídos basicamente pelas nervuras centrais dessas folhas. A produção de tabaco reconstituído com este material não consome a totalidade do montante gerado, sendo que até 4% do peso total do tabaco curado é descartado, pois seu maior teor de celulose comparativamente à lâmina, gosto desagradável durante a queima. A caracterização do material mostrou elevados teores de extrativos em água quente e baixos teores de lignina. Visando reaproveitamento, estes resíduos lignocelulósicos foram submetidos à polpação soda-antraquinona por explosão a vapor para obtenção de nanofibras de celulose. Empregou-se análise estatística para determinação das melhores condições para polpação variando-se o tempo e o álcali ativo, em função do rendimento bruto e do número kappa. Tempos de 6,8 minutos de reação a 175°C (expressos em termos de índice de severidade) combinados com 16,25 % de álcali ativo, foram definidas estatisticamente como as melhores condições para a polpação. As polpas obtidas nas condições ótimas mostraram boa fibrilação e remoção de aproximadamente 50% da lignina inicial. Após branqueamento, foram refinadas em moinho Masuko Sangyo MKCA6-2 com energia específica de refinação de até 5067 kWh/ton (equivalente a 4 horas de processamento nas condições utilizadas) para obtenção de nanoceluloses. Comparativamente, fibras de celulose branqueada de eucalipto foram processadas nas mesmas condições. A celulose de talos de fumo apresentou aspecto gelatinoso (indicativo de fibrilação a nível nanométrico) após 1,5 horas de refinação, em contraste com as 3 horas requeridas para a celulose de eucalipto. Para 2 horas de refinação, análises de Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo mostraram maior presença de nanofibras para celulose de talos de fumo do que para de eucalipto, além de algumas fibras intactas para ambas. Para 4 horas de refinação, a celulose de talos de fumo mostrou elevada fibrilação, sendo que a celulose de eucalipto ainda apresentava fibras incólumes. Análises térmicas (TGA), de infravermelho (FTIR) e de Raios-X (DRX) foram conduzidas para caracterização da matéria prima e do produto obtido. Pela análise dos dados obtidos no trabalho, conclui-se que a produção de nanofibras de celulose a partir de talos de fumo pode ser uma importante alternativa para reaproveitamento destes resíduos.

Palavras chave: Tabaco, Resíduos, Explosão a vapor, Nanofibras de celulose, Análise Estatística.

ABSTRACT

In the 2013/14 harvest, Brazil produced 751,000 tons of tobacco leaves. Tobacco industry employs tobacco leaves for cigarette and cigar production. About 4% of the tobacco leaves processed become a waste, which is basically constituted of tobacco stems (leaves midribs) and dust from processing. Since cellulose confers an unpleasant taste when burnt, tobacco stems are not directly used in cigar and cigarette production. In order to allow tobacco stem use, it is laminated and turned into reconstituted tobacco. However, this process do not consumes all the waste produced. The characterization of tobacco stems showed high amounts of hot water extractives and low lignin contents. Aiming to reuse, tobacco stems were submitted to soda-anthraquinone pulping by steam explosion to obtain cellulose nanofibers. Statistical analysis was employed to determine the optimum conditions for pulping process. The independent variables tested were active alkali and severity index. Kappa number and raw yield were evaluated as dependent variables. Time of 6.8 minutes at 175 °C (expressed as severity index) combined with 16.25% of active alkali, was statistically defined as the optimum pulping condition. The pulps obtained in optimum condition had good fibrillation and extraction of about 50% of lignin. After bleaching, these pulps were refined in a Masuko Sangyo MKCA6-2 grinder using specific energy of up to 5067 kWh/ton for nanocelulose production. For comparative purposes, eucalyptus kraft pulp was refined in the same conditions. Tobacco stems pulp presented gel-like behavior after 1.5 hours of refining, while eucalyptus kraft pulp took 3 hours to present this behavior. For 2 hours of refining, FE-SEM analysis showed greater levels of nanofibers for tobacco stems pulp than for eucalyptus kraft pulp. In these conditions, some intact fibers were observed for both pulps. For 4 hours of refining tobacco stems pulp revealed high fibrillation and eucalyptus pulp still had undamaged fibers. Thermal analysis (TGA), infrared spectra (FTIR) and X-ray (XRD) were performed in order to characterize the raw material and the final product. After analisys of all data obtained in the study, it was concluded that production of cellulose nanofibers from tobacco stems may be an important alternative for the reuse of these residues.

Keywords: Tobacco, Waste, Steam explosion, Cellulose nanofibers, Statistical analysis.

1 INTRODUÇÃO

A crescente expansão demográfica e econômica mundial vem demandando cada vez mais por recursos do planeta. Não obstante, a geração de resíduos cresce, tornando-se uma grande ameaça ao equilíbrio ecológico e conseqüentemente à sobrevivência humana.

O capitalismo trouxe notáveis progressos tecnológicos e sociais, mas também criou uma sociedade consumista, que após extrair recursos naturais e manufaturá-los, de forma geral descarta os excedentes produtivos (resíduos) de maneira inapropriada e em áreas inadequadas, causando impacto ao meio ambiente. Em geral estes resíduos poderiam ser reutilizados ou reaproveitados em outro processo produtivo, mas são desvalorizados em sua prematura e inadequada disposição final.

Na indústria fumageira, a produção de tabaco supre a demanda de folhas para confecção de cigarros (PESEVSKI *et al.*, 2010). Segundo dados da Associação dos Fumicultores do Brasil (AFUBRA, 2014), o país produziu 751 mil toneladas de tabaco na safra 2013/14, sendo que após o beneficiamento das folhas, cerca de 4% deste total torna-se resíduo, que é basicamente constituído de talos (nervuras centrais das folhas) e poeira oriunda do processamento.

Os referidos talos correspondem a aproximadamente 20% da massa total das folhas de fumo (BROWNE, 1990), e apresentam maior teor de celulose que a lâmina (até 23% em massa) (WAKEHAM E SILBERMAN, 1966; LEFFINGWELL, 2001). Esta característica impossibilita o uso direto dos talos na confecção de cigarros, já que a celulose confere gosto desagradável durante a queima (LEFFINGWELL, 2001). Uma alternativa para uso destes resíduos tem sido a produção de tabaco reconstituído, onde os talos são laminados formando uma estrutura semelhante a uma folha de papel, que pode receber adição de flavorizantes e umectantes para permitir seu consumo (BROWNE, 1990). Contudo, o uso do tabaco reconstituído está restrito à mistura em cigarros menos nobres, não consumindo a totalidade do montante de resíduos gerados (PESEVSKI *et al.*, 2010). Os caules do fumo são descartados nas lavouras, e podem conter até 40% em massa de celulose, tornando interessante sua utilização para a produção de papel ou derivados diversos de celulose (SHAKHES *et al.*, 2011; AGRUPIS *et al.*, 2000).

Quanto aos derivados de celulose, um vem despertando grande interesse atualmente: a nanocelulose. As fibras de nanocelulose destacam-se por serem oriundas de recursos renováveis, além de apresentarem elevada razão área/volume, elevado módulo de elasticidade, biodegradabilidade e atoxicidade, além de outras propriedades físico-químicas desejáveis

(FLAUSINO NETO *et al.*, 2013). As nanoceluloses encontram aplicações diversas, como em cargas para nanocompósitos, em dispositivos eletrônicos, cosméticos, membranas e na medicina, dentre outras (EICHHORN *et al.*, 2010). Para obtenção destas fibras em escala nanométrica, alguns processos apresentam boa eficiência: hidrólise ácida (KLEMM *et al.*, 2011; JOHAR *et al.*, 2012) e a nanocelulose bacteriana (DUFRESNE, 2013; KLEMM *et al.*, 2011). A hidrólise ácida gera grande quantidade de efluentes, enquanto a nanocelulose bacteriana é um processo de elevado custo. Uma forma menos onerosa de obter nanofibras é aplicar um pré-tratamento por explosão a vapor no material lignocelulósico. Este tratamento consiste em submeter as fibras (com pouca ou nenhuma adição de produtos químicos) à ação da pressão de vapor d'água, seguido de descompressão rápida. Como resultado dessa descompressão, ocorre elevada desfibrilação do material e este pode ser processado mecanicamente para obtenção das nanofibras, reduzindo assim o consumo energético nesta etapa do processo (KUMAR *et al.*, 2009; JEDVERT *et al.*, 2012).

Baseado nesse contexto, este trabalho propõe a utilização de resíduos da indústria fumageira (talos de fumo) como fonte de celulose para produção de nanofibras. Empregando um pré-tratamento por explosão a vapor seguido de branqueamento e refinação, espera-se obter uma destinação final mais apropriada aos resíduos, agregando-lhes maior interesse comercial.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obtenção de nanofibras de celulose a partir de resíduos (talos de fumo) da indústria fumageira, empregando pré-tratamento por explosão a vapor.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Projetar um reator de explosão a vapor para a realização dos ensaios;
- b) Caracterizar os talos de fumo oriundos de uma indústria do setor fumageiro da região de Santa Cruz do Sul quanto a seus constituintes principais;
- c) Verificar as condições operacionais (solução química de deslignificação e tempo de reação) mais adequadas do reator de explosão a vapor em função do rendimento e da qualidade (alfa-celulose e teor de lignina residual) da polpa;
- d) Obter nanofibras de celulose com auxílio de moinho micronizador;
- e) Comparar as nanofibras de celulose obtidas no processo com fibras celulósicas comerciais, mediante caracterização química, térmica e morfológica.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS FIBROSAS DE ORIGEM VEGETAL

Os processos que utilizam fontes renováveis de matérias-primas vêm sendo os que mais apresentam crescimento e aceitação perante o mundo moderno. Para obtenção da polpa celulósica, as fibras de madeira do grupo das folhosas (porosas, duras ou “hardwood”) e coníferas (não porosas, moles ou “softwood”) são preferencialmente utilizadas. Embora a maior parte destas fibras de celulose seja proveniente do tronco de árvores, elas também podem derivar das folhas (sisal, cânhamo, fórmio, etc.) e dos frutos (línter de algodão, palha de coco, etc.) de outras espécies (KOGA, 1988; KLOCK *et al.*, 2005).

Segundo D’Almeida (1988), do ponto de vista tecnológico, qualquer matéria-prima fibrosa vegetal é passível de ser utilizada na produção de celulose. Porém, quando analisada sob o aspecto econômico, uma série de fatores deve ser levada em consideração: o percentual de fibras; as características anatômicas, morfológicas, físicas e químicas; disponibilidade, possibilidade de regeneração em curto prazo, custos relativos à extração e mercado para o tipo de celulose produzida.

Em regiões onde há uma redução dos recursos florestais, tanto devido às limitações geográficas ou climáticas quanto ao consumo crescente, fontes de fibras celulósicas de espécies não madeiras têm sido estudadas (SHAKHES *et al.*, 2011; AGRUPIS *et al.*; 2000). Em algumas destas regiões, caules de fumo gerados como resíduos pela indústria fumageira após a colheita das folhas, podem representar uma interessante alternativa para obtenção de fibras celulósicas. Os caules contêm de 30 a 40% (m/m) de celulose (SHAKHES *et al.*, 2011; KULIĆ e RADOJIČIĆ, 2011; SRBINOSKA *et al.*, 2012). Os caules foram submetidos à polpação química pela primeira vez na década de 1960 e a celulose obtida apresentou propriedades semelhantes àsquelas oriundas de espécies madeiras (AGRUPIS *et al.*, 2000). Posteriormente, novas condições de polpação foram estudadas, como o processo soda-antraquinona (SHAKHES *et al.*, 2011) e o sulfito seguido de explosão a vapor (AGRUPIS *et al.*, 2000). Em ambos os casos, os resultados corroboraram com os obtidos pioneiramente.

Em relação aos talos de fumo (nervuras das folhas), não foram encontrados dados na literatura referentes à extração e utilização da celulose presente neste material.

3.2 COMPOSIÇÃO DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Os materiais lignocelulósicos são compostos basicamente por componentes macromoleculares (celulose/hemicelulose/lignina) e constituintes minoritários (extrativos e não extrativos), sendo que os seus teores variam entre as espécies, podendo variar também entre exemplares da mesma espécie quando provenientes de diferentes regiões. A célula vegetal é composta em sua maior parte por cadeias de celulose, que se agrupam formando micelas. Estas micelas se agregam em microfibrilas, que entremeadas por hemiceluloses e lignina formam as macrofibrilas, dando origem à parede celular (D'ALMEIDA, 1988; SANTOS *et al.*, 2012). A Figura 1 mostra a representação esquemática da formação da parede celular vegetal.

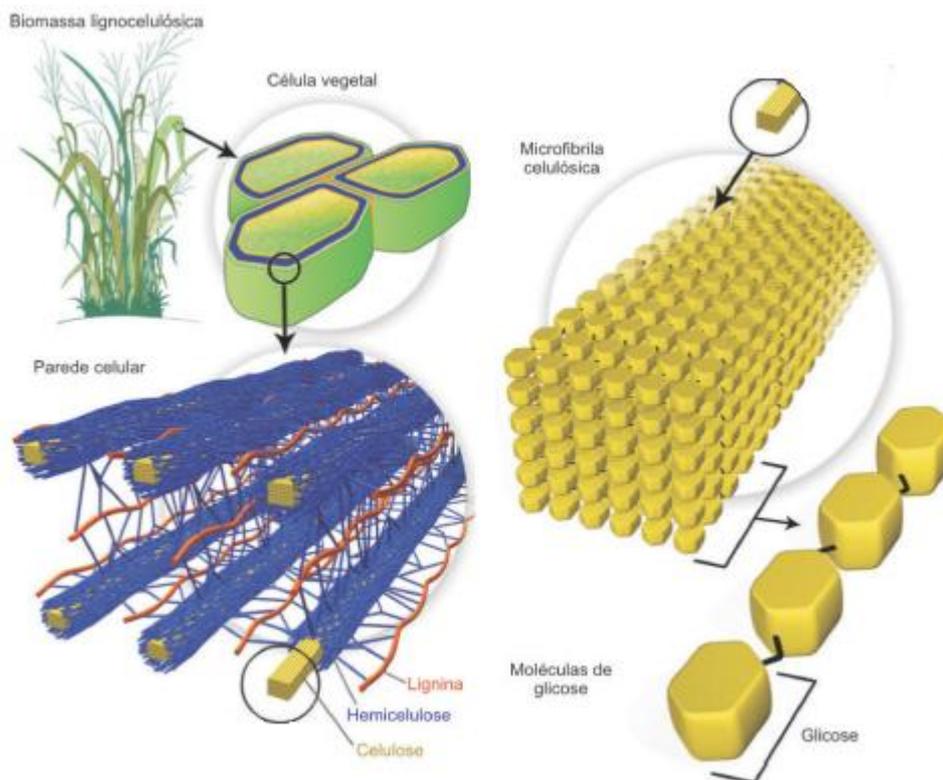


Figura 1. Representação das estruturas que formam a parede celular vegetal (adaptado de Santos *et al.*, 2012).

3.2.1 A parede celular dos vegetais

Os vegetais possuem células de tipos variados, classificadas de acordo com seu formato e função. Além disso, a frequência de distribuição destas células varia entre as espécies, localização na planta e local de cultivo, dentre outros fatores (D'ALMEIDA, 1988).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

As células mais comuns da madeira são denominadas traqueídeos (especialmente em coníferas). Em fibras de madeira do grupo das folhosas a célula correspondente é chamada fibra, sendo que os traqueídeos nas folhosas são responsáveis pela condução de seiva, seguidas pelos vasos (ou elementos de vaso) e as células de parênquima (SIXTA, 2006; DANIEL, 2009).

Os traqueídeos, células mais abundantes e que crescem no sentido axial das plantas, tem sua estrutura formada pela sobreposição de camadas de microfibrilas, sendo estas assim denominadas: parede primária (P), parede secundária (podendo conter as camadas S1, S2 e S3) e a camada central (W - *warty layer*, que preenche o lúmen da célula. Esta camada central nem sempre se faz presente). Os traqueídeos são unidos entre si, ou a outras células, através da lamela média (ML) (DANIEL, 2009). A distribuição destas camadas pode ser vista esquematicamente Figura 2.

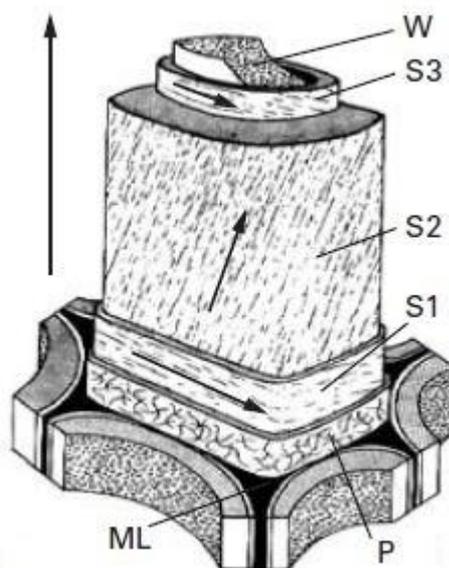


Figura 2. Esquema estrutural simplificado das camadas que compõem a parede celular de um traqueídeo. P – Parede primária; S1, S2 e S3 – Parede secundária; W – Camada central; ML – Lamela média. As setas indicam orientações preferenciais dos arranjos de microfibrilas (adaptado de Daniel, 2009).

Quanto à composição das camadas, a lamela média é composta majoritariamente por lignina, além de pequenas quantidades de pectinas. A parede primária é bastante fina e contém essencialmente pectinas, além de lignina e hemiceluloses. A pouca celulose presente nesta camada está arranjada na forma de microfibrilas entrelaçadas. A camada S1 é mais rica em celulose que a parede primária, e possui microfibrilas de celulose agrupadas no sentido radial. A camada S2 apresenta a maior quantidade de celulose do traqueídeo, enquanto a S3

3 REFERENCIAL TEÓRICO

(quando existente), apresenta características semelhantes à camada S1 (SIXTA, 2006; DANIEL, 2009).

3.2.2 Celulose

A celulose é um polissacarídeo linear formado por unidades glucopiranosídicos ($C_6H_{10}O_5$), que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4 formando uma cadeia polimérica, conforme pode ser visto na Figura 3. O comprimento da cadeia de celulose pode ser descrito em termos de grau de polimerização - GP (DP, em inglês). O grau de polimerização de uma molécula de celulose é o número de unidades do monossacarídeo β -D-glucose presentes nesta, usualmente situando-se na faixa de 1000 a 15000. Além do grau de polimerização, o teor de celulose varia de acordo com o tipo de material lignocelulósico, ficando em torno de 50% (m/m) para madeira de árvores e podendo chegar até a 85 % no línter de algodão (D'ALMEIDA, 1988; PETERSEN, 1984).

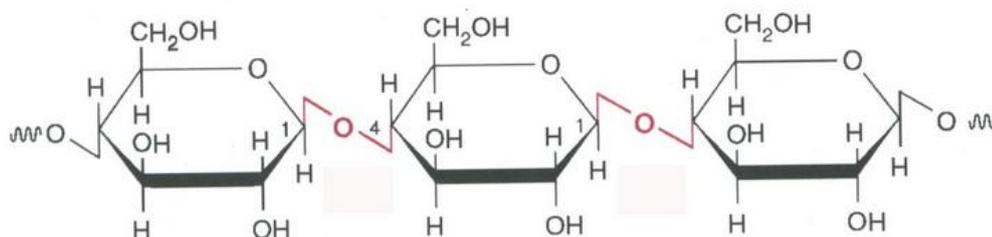


Figura 3. Estrutura molecular da celulose (adaptado de Petersen, 1984)

3.2.3 Hemiceluloses

As hemiceluloses, também chamadas de polioses, referem-se a uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molar (xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucourônico, ácido metilglucourônico, dentre outros) que estão intimamente associados com a celulose nos tecidos das plantas (D'ALMEIDA, 1988; KLOCK *et. al*, 2005). Estes polímeros são formados por diversas variedades de açúcares, sendo que esta quantidade varia entre as espécies. As hemiceluloses formam estruturas amorfas e com baixo grau de polimerização. São solúveis em álcali e facilmente hidrolisadas por ácidos (PETERSEN, 1984). A estrutura molecular destes açúcares é apresentada na Figura 4.

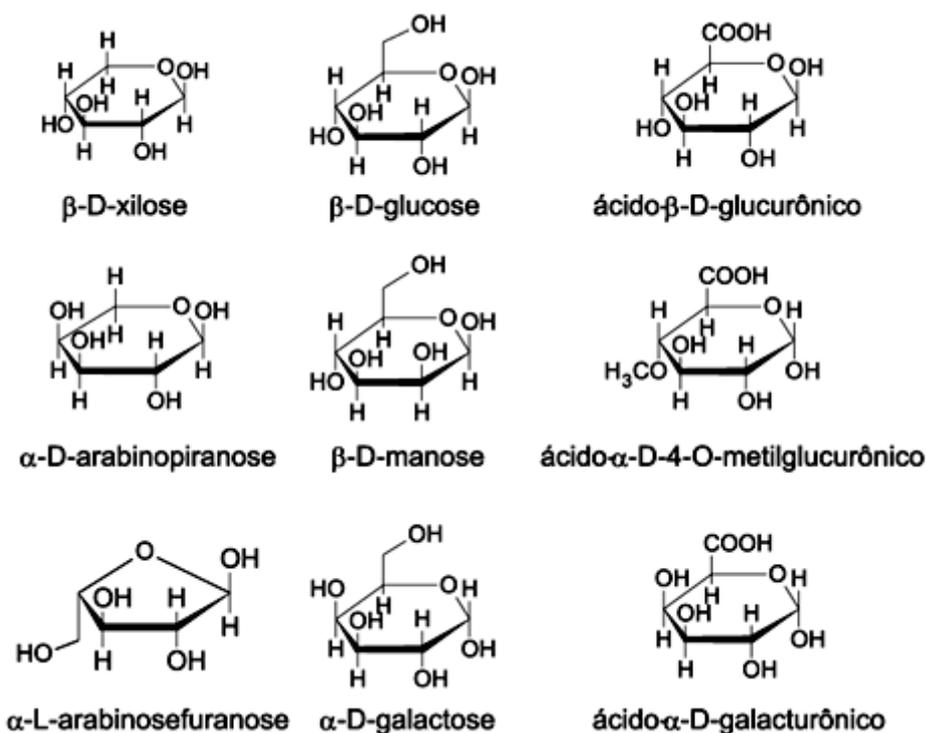


Figura 4. Principais monossacarídeos que compõem as hemiceluloses (adaptado de Klock *et al.*, 2005).

3.2.4 Lignina

A lignina é uma substância química que confere rigidez à parede das células vegetais, agindo como agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra. Além disso, a lignina tem atuação importante no transporte interno de água, nutrientes e metabólitos através dos tecidos condutores da planta (D'ALMEIDA, 1988). A lignina é um polímero natural derivado do fenil-propano, cujos precursores primários são: álcool trans-coniferílico; álcool trans-sinapílico e álcool trans-para-cumárico, conforme pode ser visto na Figura 5 (PETERSEN, 1984, SANTOS *et al.* 2012). Apresentam-se sempre associadas com as hemiceluloses, através de interações físicas e ligações covalentes, e não possuem estrutura química definida. Na madeira de eucalipto, por exemplo, a lignina é geralmente formada pelas unidades siringila e guaiacila (lignina S-G), enquanto em coníferas é formada por unidades guaiacila e p-hidroxifenila (lignina G-H) (D'ALMEIDA, 1988; SIXTA, 2006).

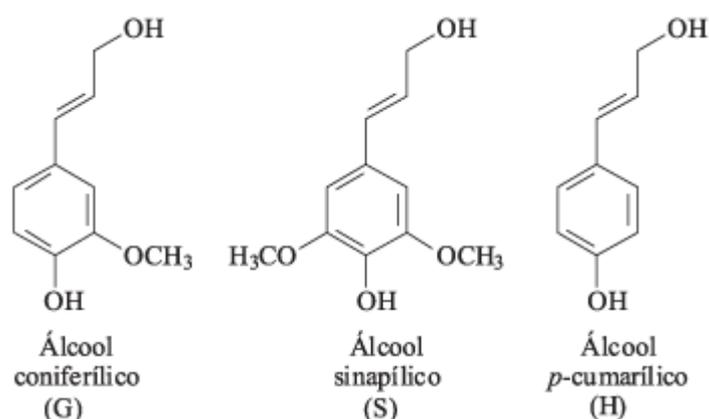


Figura 5. Fórmula molecular dos alcoóis precursores da lignina (adaptado de D'Almeida, 1988)

3.2.5 Constituintes minoritários

Além da celulose, lignina e hemiceluloses, existem nas plantas alguns compostos em pequenas quantidades. Estes constituintes minoritários incluem os mais diversos compostos orgânicos, cuja predominância é resultado de condições genéticas e ecológicas. Dividem-se basicamente em duas classes: extrativos e não extrativos. Os extrativos, como o nome sugere, são substâncias extraíveis em solventes variados, tanto orgânicos, neutros ou água. São responsáveis por determinadas características da planta, como cheiro, cor e resistência natural. Dentre os extrativos mais comuns estão os terpenos, as graxas, as ceras e as pectinas. Entre os não extrativos estão alguns compostos inorgânicos (D'ALMEIDA, 1988; PETTERSEN, 1984).

3.3 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE CELULOSE (POLPAÇÃO)

Desde que se começou a utilizar madeira e outros materiais lignocelulósicos para obtenção de celulose, foram desenvolvidos diversos processos, todos viáveis do ponto de vista técnico-econômico. Estes processos podem ser classificados de acordo com o tipo de energia empregada para a polpação, como pode ser visto na Figura 6 (ASSUMPCÃO *et al.*, 1988).

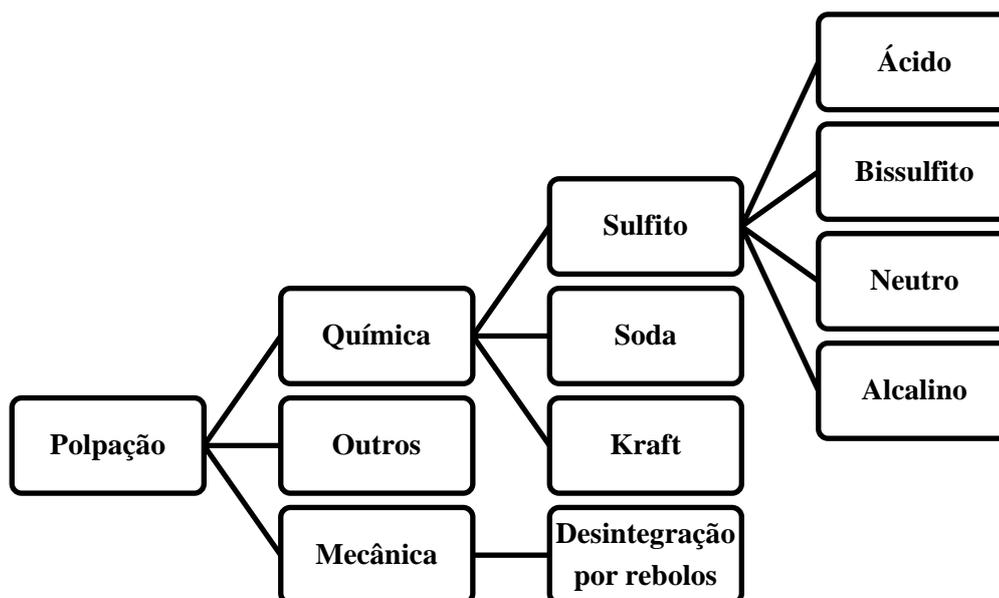


Figura 6. Esquema mostrando os principais processos de polpação utilizados industrialmente (adaptado de Assumpção *et al.*, 1988).

3.3.1 Polpação mecânica

A polpação mecânica utiliza energia mecânica para obtenção da pasta celulósica. A desintegração da madeira ocorre na presença de água, em equipamentos denominados rebolos (*grinders*), ou então transformada em cavacos, que em seguida são submetidos à ação de moinhos ou refinadores de discos metálicos (ASSUMPÇÃO *et al.*, 1988). A polpa obtida apresenta elevado teor de fibras destruídas, e conseqüentemente apresenta baixa resistência mecânica. A grande vantagem do processo é o seu rendimento, que gira em torno de 95% em massa (SIXTA, 2006).

3.3.2 Polpação química

Os materiais lignocelulósicos são formados por fibras em múltiplas camadas, ligadas entre si por forças interfibrilares e pela lignina que age como ligante. Para separação destas fibras, unidas por forças coesivas intermoleculares, é necessário prover certa quantidade de energia. Deste modo, pode-se definir o processo de polpação química como sendo um processo de separação (deslignificação) destas fibras mediante a utilização de energia química. Os três principais processos de polpação química são o *kraft*, soda e o sulfito (SIXTA, 2006).

O processo *kraft* é o processo de polpação alcalina mais conhecido e utilizado mundialmente, que utiliza como reagentes de deslignificação o hidróxido de sódio e o sulfeto de sódio. O processo soda utiliza hidróxido de sódio para a deslignificação, e pode receber adição de antraquinona (AQ) como catalisador. O processo sulfito utiliza íons sulfito, podendo estes serem oriundos do cálcio, sódio, magnésio ou amônio (ASSUMPCÃO *et al.* 1988; SIXTA, 2006).

Para a realização da polpação química, faz-se uso de um equipamento chamado digestor, que pode ser do tipo contínuo ou em bateladas. Para operação em bateladas, inicialmente o digestor é alimentado com cavacos de madeira e licor (solução de reagentes químicos de deslignificação). Após este procedimento, o digestor é aquecido por contato direto com vapor d'água ou por circulação forçada do licor, mediante emprego de um trocador de calor. A temperatura de cozimento (em torno de 170°C para processos *kraft* ou soda) é atingida em aproximadamente 1,5 horas depois do início do processo, mantendo-se por até 2 horas para que ocorra a máxima deslignificação. Em seguida os cavacos são descarregados em tanques ou desfibradores, onde ocorre a separação das fibras. Este material é encaminhado para um sistema de lavadores a vácuo, onde o licor resultante do cozimento (licor negro) é removido das fibras, e enviado para o sistema de recuperação. As fibras obtidas podem ser submetidas à operação de branqueamento, quando requerido (ASSUMPCÃO *et al.*, 1988).

3.3.3 Outros processos de polpação

Estes processos correspondem a variações do processo químico e mecânico, dentre os quais se destacam o termomecânico, o quimtermomecânico e o semi-químico. A diferença reside na utilização de energia térmica e/ou impregnação com soluções diluídas de reagentes químicos visando facilitar a separação das fibras. Assim, preserva-se a integridade de parte das fibras e a resistência física das pastas produzidas são superiores à da pasta mecânica. Por outro lado, apresenta coloração escura (ASSUMPCÃO *et al.*, 1988).

3.4 NANOCELULOSE

O termo nanocelulose designa genericamente a celulose em escala nanométrica, na qual incluem-se as microfibrilas ou nanofibrilas de celulose (*Microfibrillated Cellulose* – MFC ou *Nanofibrillated Cellulose* – NFC, com 5 a 60 nm de diâmetro), os nanocristais de celulose ou *whiskers* (*Nanocrystalline Cellulose* – NCC, com 5 a 70 nm de diâmetro) e a

nanocelulose bacteriana (*Bacterial Nanocellulose* – BNC, com 2 a 100 nm de diâmetro). Estas diferentes variedades podem ser obtidas de acordo com a fonte de matéria-prima utilizada, bem como através do método empregado para sua obtenção (KLEMM *et al.*, 2011, EICHHORN *et al.*, 2010).

Entre as diversas aplicações das nanoceluloses que têm sido investigadas e/ou implementadas, destacam-se em alimentos e bebidas, agentes de reforço em nanocompósitos e papel, papéis transparentes para dispositivos eletrônicos, recobrimentos especiais, filmes biodegradáveis, barreiras em embalagens, agentes texturizantes em cosméticos, estabilizantes em dispersões de filmes e membranas, produtos para cuidados médicos (como curativos, implantes bioartificiais e bioativos) (EICHHORN *et al.*, 2010; DUFRESNE, 2013). Aliado à escala de tamanho reduzida, as nanoceluloses despertam interesse também pelas diversas fontes de matéria-prima em potencial, inclusive resíduos agroindustriais. Um exemplo disso é a possibilidade de obtenção de nanoceluloses a partir de casca de soja (FLAUSINO NETO *et al.*, 2013), de casca de arroz (JOHAR *et al.*, 2012) e de palha de trigo (KAUSHIK e SINGH, 2010).

3.4.1 Nanocelulose Cristalina

De acordo com Silva *et al.* (2011), o polímero de celulose é linear e os três grupos hidroxilas livres do monômero D-glucose ligados, respectivamente, aos carbonos C2, C3 e C6, interagem de modo intra e intermolecular, por meio de ligações de hidrogênio, resultando na formação de estruturas sucessivas que dão origem à parede celular da fibra: micelas, microfibrilas e fibrilas ou macrofibrilas. Estas microfibrilas, resultantes do arranjo das moléculas de celulose, são constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (desordenadas). As regiões cristalinas resultam da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose comandada por processos enzimáticos. As regiões amorfas são resultados da má formação da estrutura devido à alteração no processo de cristalização. Os domínios cristalinos isolados das fibras celulósicas apresentam cristais de celulose em dimensões nanométricas, que são conhecidos como nanocristais de celulose ou *whiskers* de celulose (DUFRESNE, 2013). A nanocelulose cristalina desperta interesse devido à sua estrutura altamente ordenada, conferindo-lhes alta resistência à tração, elevado módulo de elasticidade, propriedades elétricas, ópticas (transparência) e magnéticas distintas da celulose macroscópica, além da biodegradabilidade e das propriedades intrínsecas que os nanomateriais

3 REFERENCIAL TEÓRICO

apresentam, como elevada área específica (FLAUSINO NETO *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2009).

O processo empregado para obtenção de nanocelulose cristalina é a hidrólise ácida. O referido processo é baseado no princípio de que as regiões amorfas das fibras celulósicas são solúveis em ácidos (sulfúrico ou clorídrico) em concentrações acerca de 60% (m/m), enquanto que as regiões cristalinas são insolúveis nestas condições. Assim, a suspensão de celulose tratada com ácido passa por processos de filtração a vácuo, sucessivas lavagens com água destilada e centrifugação, onde os nanocristais são separados, e o sobrenadante recolhido. Após essa etapa, os nanocristais são dispersos por ultrasonificação, e a suspensão é submetida à diálise até que se alcance pH neutro (SILVA *et al.*, 2009; KLEMM *et al.*, 2011; JOHAR *et al.*, 2012; AZIZI SAMIR *et al.*, 2005). A Figura 7 mostra o aspecto de uma solução aquosa contendo nanocristais de celulose, bem como uma micrografia de alguns *whiskers*.

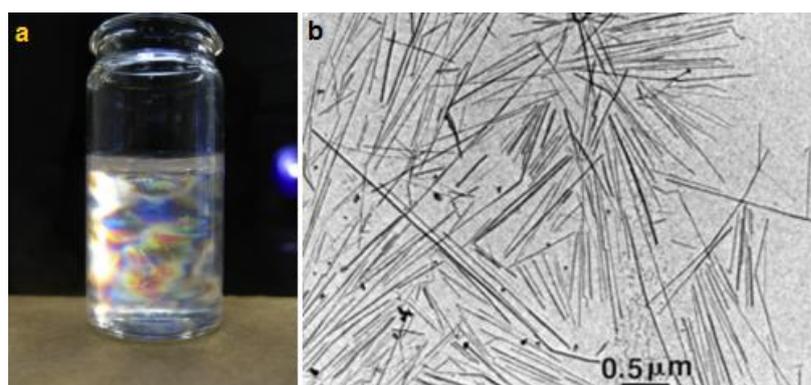


Figura 7. Aspecto visual da nanocelulose cristalina. a) solução aquosa de *whiskers* de celulose de capim dourado, mostrando a formação de domínios birrefringentes; b) micrografia eletrônica de transmissão de nanocristais de tunicina (adptado de Dufresne, 2013)

3.4.2 Nanocelulose Bacteriana

As nanoceluloses bacterianas são produzidas por bactérias do gênero *Gluconacetobacter*, por meio do consumo controlado de açúcares de baixa massa molar. O produto obtido pode apresentar estrutura fibrosa, semelhante às nanofibrilas, ou esferoidal, variando conforme as condições de cultivo. As propriedades desta celulose diferenciam-se das oriundas de fontes vegetais, possuindo grande pureza, GP elevado, cristalinidade superior (80 a 90%), alta capacidade de absorção de água, alta resistência mecânica, durabilidade e biocompatibilidade. As características das nanofibras obtidas são decorrentes da linhagem das bactérias e das condições do meio de cultivo, podendo-se obter redes fibrosas de estruturas

variadas (KLEMM *et al.*, 2011). O aspecto destes microrganismos, bem como de algumas redes de nanocelulose bacteriana podem ser vistos na Figura 8.

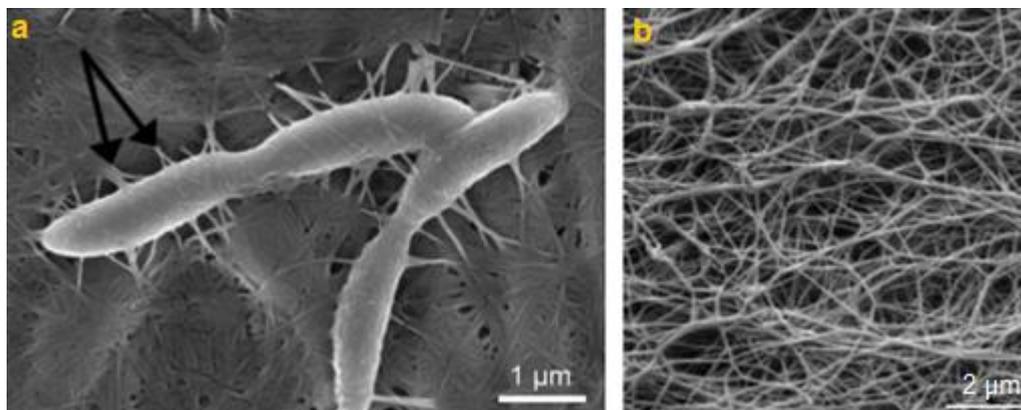


Figura 8. a) Micrografias de bactérias do gênero *Gluconacetobacter*, com detalhes para o entrelaçamento entre as fibras; b) micrografias vistas de redes de BNC produzidas pelo microrganismo supracitado (adaptado de Klemm *et al.*, 2011)

3.4.3 Celulose Microfibrilada ou Nanofibrilada

As microfibrilas de celulose são formadas a partir de combinações de várias cadeias de celulose, possuem perfil longo (de fibra) e flexível, e são formadas por regiões alternadas de cadeias amorfas e cristalinas de celulose. São também chamadas de nanofibrilas de celulose, já que podem apresentar pelo menos uma de suas dimensões (normalmente o diâmetro) em escala manométrica (EICHHORN *et al.*, 2010; KLEMM *et al.*, 2011). Elas foram obtidas de modo pioneiro no ano de 1979 por pesquisadores da *ITT Rayonier*, a partir da pasta celulósica sulfito mediante emprego de homogeneizadores de alta pressão, obtendo-se assim nanofibrilas com aspecto de polpa gelatinosa (KLEMM *et al.*, 2011; Lavoine *et al.* 2012).

Segundo Klemm *et al.* (2011), os métodos que usam energia mecânica para promover a separação e corte das fibras de celulose, são comumente usados para obtenção de MFC. Um exemplo é o método precursor para obtenção de celulose microfibrilada, que fazia uso de homogeneizadores, onde as fibras são impelidas sob alta pressão através de uma pequena fenda entre uma sede e uma válvula homogeneizadora. Esta ação faz com que ocorra uma delaminação das fibras, separando-as e diminuindo seu tamanho, obtendo-se uma polpa em forma de gel. Um processo semelhante é o bombeamento sob alta pressão através de pequenas fendas tortuosas de microfluidizadores.

Outro método bastante empregado é a moagem ou refinação (KLEMM *et al.*, 2011, DUFRESNE, 2013). A refinação, extensivamente empregada na indústria papelreira, consiste

3 REFERENCIAL TEÓRICO

em submeter às fibras de celulose a uma ação de corte, esmagamento ou fibrilação. A fibrilação aumenta a superfície da fibra em contato com o meio aquoso e, sendo a celulose um material higroscópico, esta irá reter em sua superfície tanto mais água quanto mais for refinada. A refinação é realizada em equipamentos chamados refinadores, que podem ser cônicos ou de discos paralelos. Normalmente feitos de aço inoxidável, os discos se apresentam em jogos fixos, chamado estatores, e rotativos, chamados rotores. O rotor gira pressionado contra o estator e a polpa celulósica passa entre os dois, onde ocorre o processo de refinação (corte, fibrilação e hidratação) (VOITH, 2014). Nyström *et al.* (2010) fizeram uso de um refinador cônico em escala laboratorial, modelo Escher-Wyss para auxiliar na obtenção de MFC em forma de gel, empregando pré-tratamentos enzimáticos, seguido de processamento das fibras em microfluidizadores.

Com o passar dos anos, diversos tratamentos foram sendo testados para obtenção de MFC, através de combinações de alguns já existentes, além de moagem criogênica, moagem com moinho de bolas e ultrassonificação (KAUSHIK e SINGH, 2010; KLEMM *et al.*, 2011). A escolha de um destes métodos deve levar sempre em conta sua eficiência energética, já que estes processamentos mecânicos consomem elevada quantidade de energia (cerca de 27 000 kWh/ton de MFC). Além disso, a extensão de delaminação ou fibrilação precisa ser observada, para que tanto a cristalinidade da celulose quanto seu grau de polimerização não sejam extensivamente prejudicados devido à introdução demasiada de energia, podendo resultar em nanofibrilas de baixa qualidade (KLEMM *et al.*, 2011).

O aspecto visual de um hidrogel de MFC, bem como o aspecto microscópico de algumas destas fibras são apresentados na Figura 9.

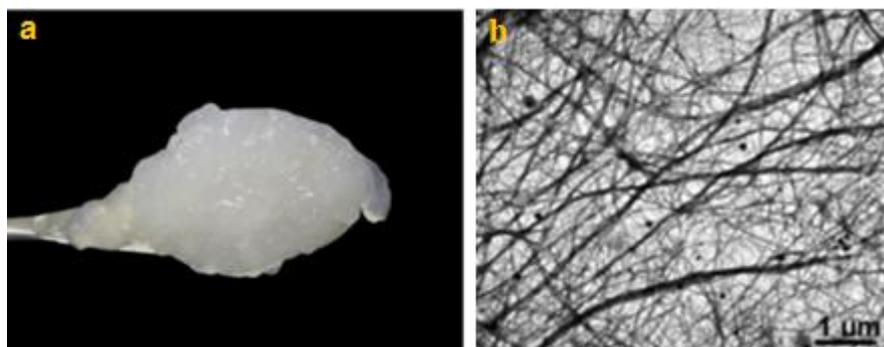


Figura 9. a) Gel de MFC de eucalipto em uma concentração de 2% m/m (adaptado de Dufresne, 2013); b) Micrografia de Eletrônica de Transmissão de microfibrilas celulósicas (adaptado de Klemm et al., 2011).

Embora tais hidrogéis possam apresentar fibrilas celulósicas em nível nanométrico, não há uma definição na literatura sobre o uso dos termos *Microfibrillated Cellulose* – MFC ou *Nanofibrillated Cellulose* – NFC em relação ao grau de fibrilação da celulose. De acordo com Klemm *et al.*, (2011), o termo *Microfibrillated Cellulose* foi originalmente cunhado pelos pesquisadores precursores em sua obtenção, sendo largamente utilizado na literatura científica e também comercialmente. Os autores relatam que com o decorrer do tempo, a tendência é de que o uso da terminologia *Nanofibrillated Cellulose* prevaleça.

3.4.4 Pré-tratamento para processos de polpação

A polpação química de materiais lignocelulósicos tem a finalidade de separar as fibras de sua organização compacta, pela solubilização de seus constituintes indesejados (lignina/hemiceluloses/materiais pécticos). Com a finalidade de se obter uma polpa celulósica homogênea, é preciso prover tratamento químico e térmico idêntico à todas as fibras. Isto só é possível se os reagentes de deslignificação forem transportados de forma adequada para o interior das fibras, especialmente até a lamela média (local de reação), removendo o ar ou a água presentes nos espaços vazios. Os mecanismos responsáveis pelo transporte dos reagentes de deslignificação são a penetração por gradiente de pressão hidrostática e a difusão por gradiente de concentração (ASSUMPCÃO *et al.*, 1988).

De acordo com Assumpção *et al.* (1988), as condições do pré-tratamento utilizado devem ser cuidadosamente controladas, principalmente nos processos que utilizam vapor, pois altas temperaturas podem provocar a hidrólise excessiva dos carboidratos e reduzir a reatividade da lignina, prejudicando a qualidade final da pasta celulósica.

Em relação à produção de nanocelulose, os pré-tratamentos visam facilitar seu processo de obtenção, reduzindo o tempo consumido no processo, o número de procedimentos operacionais e os custos energéticos (DUFRESNE, 2013). Alguns dos pré-tratamentos empregados para a obtenção de nanoceluloses são: hidrólise ácida, hidrólise enzimática (PÄÄKÖ *et al.*, 2007), ultrassom e micro-ondas (LU *et al.*, 2013) e explosão a vapor (ABRAHAM *et al.*, 2011; DEEPA *et al.* 2011; CHERIAN *et al.*, 2010).

3.4.4.1 Explosão a Vapor

O processo de explosão a vapor consiste em submeter cavacos de madeira ou outros materiais lignocelulósicos, à ação da pressão de vapor d'água dentro de um reator apropriado,

de modo que a pressão possa ser rapidamente liberada. A redução da pressão promove a expansão instantânea da água presente no interior das fibras, e conseqüentemente a sua mudança de fase (líquido para vapor), rompe parte da estrutura lignocelulósica, hidrolisando parcialmente as hemiceluloses e permitindo acesso às fibras celulósicas (KUMAR *et al.*, 2009; JEDVERT *et al.*; 2012).

A técnica de explosão a vapor para pré-tratamento de materiais lignocelulósicos foi inicialmente desenvolvida e introduzida por William H. Mason na forma de duas patentes, em 1928 e 1932. O primeiro método descrevia o tratamento de cavacos de pinus com vapor saturado a 218 e 262°C, por até dois minutos, sendo então o vapor descarregado. O produto resultante passava então por uma extração aquosa e os açúcares presentes no extrato podiam ser fermentados (JEDVERT *et al.*, 2012). Na segunda patente, descreve-se um método para ser usado na produção de placas de Masonite® (aglomerados de madeira) com pressões de 3,5 a 7,0 MPa e descarga do material do reator através de um orifício especialmente desenvolvido para este fim (KOKTA e AHMED, 1988). Devido à baixa (ou nenhuma necessidade) de adição de produtos químicos e dependendo das condições empregadas (TURN *et al.*, 1988), a explosão a vapor mostrou ser uma técnica ambientalmente atrativa para obtenção de polpa celulósica (KOKTA e AHMED, 1998), como pré-tratamento para facilitar a hidrólise enzimática da biomassa na produção de etanol (VERARDI *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2012) e como pré-tratamento para peletização de cavacos de madeira, visando aumentar a densidade, o poder calorífico e a hidrofobicidade (TABIL *et al.*, 2011).

Como método de pré-tratamento para obtenção de nanocelulose, a explosão a vapor também vem encontrando aplicações. Cherian *et al.* (2010) empregaram o processo de explosão à vapor para obtenção de nanofibras celulósicas de folhas de abacaxi, destinando seu uso como carga em nanocompósitos. Inicialmente as folhas foram cortadas em pedaços de 10 cm e tratadas com uma solução contendo 2% (m/v) de NaOH, na proporção de biomassa/licor de 1:10, sendo mantidas em autoclave sob pressão de 20 psi, por aproximadamente 1 hora. Após este período, a pressão foi rapidamente liberada e as fibras recém-explodidas foram lavadas até a completa eliminação do álcali residual. Na sequência, foi realizado o branqueamento das fibras utilizando soluções de hidróxido de sódio, ácido acético e hipoclorito de sódio, seguidas de nova lavagem. As fibras branqueadas foram então tratadas com uma solução de ácido oxálico 11% (m/v) e levadas novamente até a autoclave, onde foram realizadas 8 novos ciclos de explosões, cada um com tempo de residência de 15 minutos à pressão de 20 psi. Uma nova lavagem foi realizada e as fibras foram mantidas em

suspensão de água destilada com auxílio de um agitador, operando a 8000 rpm por 4 horas, até completa dispersão das fibras.

A aplicação do referido método (explosão a vapor das fibras combinada com o tratamento alcalino) resultou na redução do teor de lignina (de 3,46 para 2,08 % (m/m)). O branqueamento permitiu remover a lignina e a hemicelulose remanescentes, elevando assim o teor de α -celulose. O tratamento ácido combinado permitiu uma eficiente desfibrilação do material e a individualização das nanofibras (sem degradação excessiva), mantendo um elevado teor de *whiskers* presentes e uma distribuição uniforme de tamanho das nanofibras (acima de 80% com tamanho entre 5 e 45nm).

Deepa *et al.* (2010) empregaram a mesma metodologia para obtenção de nanofibras do pseudocaule de bananeira. Os resultados indicaram comportamento semelhante às folhas de abacaxi, havendo redução no teor de lignina de 4,9 para 3,6 % (m/m) .

Abraham *et al.* (2011) obtiveram nanofibras de pseudo-caule de bananeira, de folhas de abacaxi e juta. Cada material lignocelulósico foi parcialmente mercerizado e mantido em uma solução de NaOH a 2% (m/v) por 6 horas. A explosão foi realizada em autoclave, mantendo-se o material por 1 hora a 20 psi. Após a remoção da autoclave, foi realizada a lavagem e o branqueamento com dióxido de cloro (originado da decomposição do NaClO₂). A seguir foi realizada uma hidrólise ácida na presença de uma solução de ácido oxálico 5% (m/v), e nova explosão a vapor (1 hora a 20 psi). Para obtenção das nanofibras, o material foi novamente mercerizado, seguido de ultrassonificação.

Os autores citados neste item ressaltam que os métodos combinados de explosão a vapor com tratamentos químicos, além de resultar em nanofibras de boa qualidade, são menos agressivos às fibras, geram menos resíduos e consomem pouca energia quando comparados aos tradicionais. Aliando isto à possibilidade de utilizar resíduos de materiais lignocelulósicos provenientes das mais variadas fontes, tornam a explosão a vapor um processo bastante atrativo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Resíduos da indústria fumageira

Os resíduos utilizados são provenientes de uma empresa de processamento de tabaco situada na região do Vale do Rio Pardo-RS. Os referidos resíduos são gerados após o beneficiamento de folhas de tabaco curadas (safra 2013/14), constituindo-se das nervuras centrais destas folhas, comumente denominadas “talos”, conforme mostrado na Figura 10.



Figura 10. Talos gerados como resíduos pela indústria fumageira, após cura da folha e remoção da nervura (o autor)

4.1.2 Reator de explosão a vapor

Para a realização dos ensaios foi desenvolvido um reator experimental de explosão a vapor, conforme pode ser visto na Figura 11. O reator possui os seguintes componentes principais: gerador de vapor saturado (1); digestor (2), válvula de descarga (3) e tanque de descarga (4). O controle de temperatura reator é feito por um sistema microprocessado (5). Seus componentes são construídos em aço inoxidável, suportados por uma estrutura de aço carbono pintada. A pressão máxima de trabalho é de 10 bar a uma temperatura de 180°C. Os detalhes construtivos do reator são descritos no Apêndice A.



Figura 11. Fotografia do reator de explosão a vapor. (1) Boiler; (2) digestor; (3) válvula de descarga; (4) tanque de descarga; (5) painel de controle (o autor).

4.2 MÉTODOS

A metodologia proposta para o processo de obtenção de nanofibras de celulose a partir de talos de fumo é apresentada, de forma esquematizada, no fluxograma da Figura 12. Nos itens que seguem, é apresentada a metodologia detalhada.

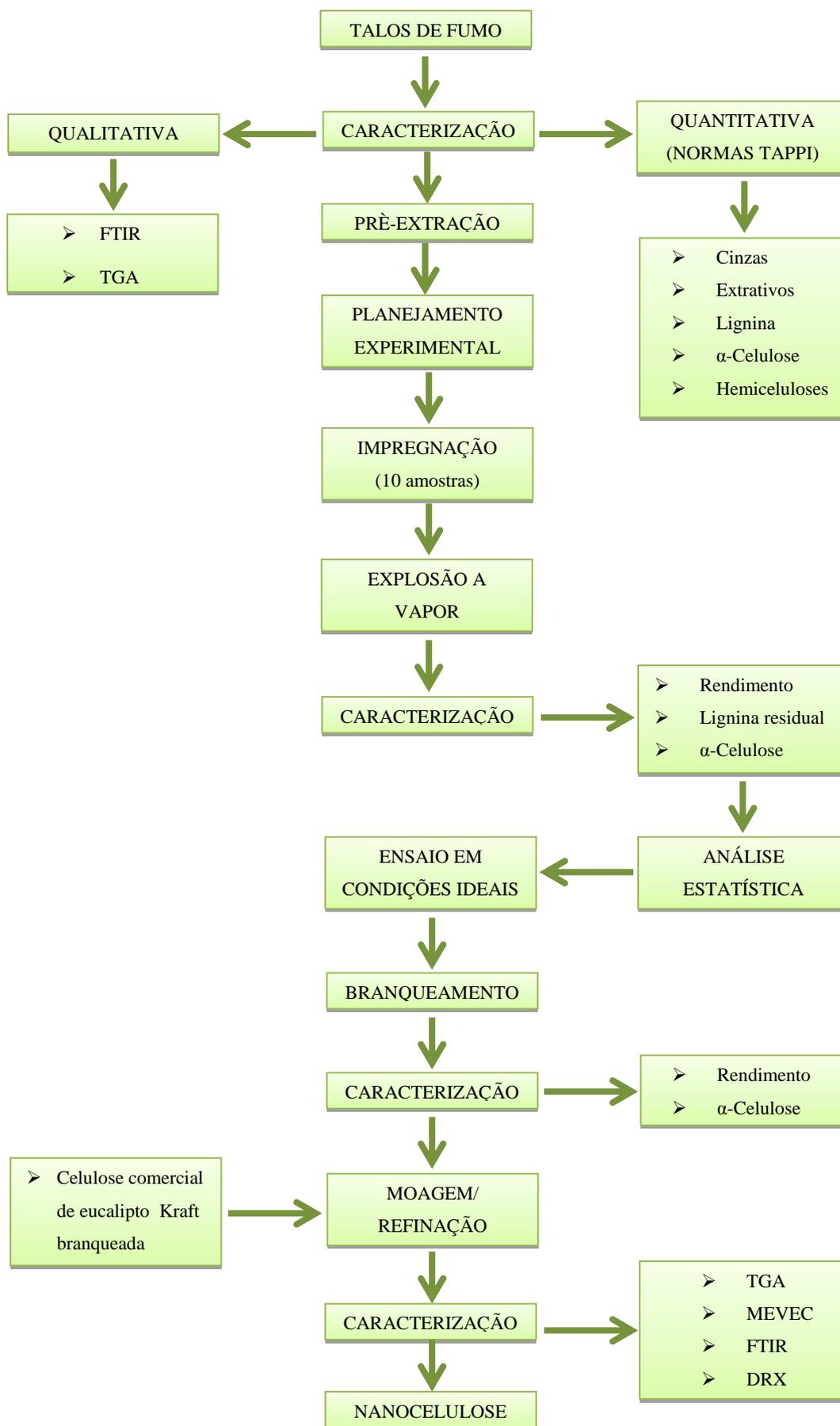


Figura 12. Fluxograma para a metodologia proposta.

4.2.1 Caracterização dos talos de fumo quanto aos constituintes lignocelulósicos

A caracterização do material lignocelulósico presente nos talos de fumo foi realizada segundo as normas da *Technical Association of Pulp and Paper Industry* (TAPPI). O material bruto foi caracterizado quanto ao teor de extrativos (TAPPI T 204 cm-97), cinzas (TAPPI T 211 om-02), lignina (TAPPI T 222 om-02) e α -celulose (TAPPI T 203 cm-99). A partir da Equação 1 é obtida a concentração de hemiceluloses (diferença de massa) presente na amostra. A amostra foi previamente preparada para análise de acordo com a norma TAPPI T 257 cm-12. O Quadro 1 apresenta, de forma resumida, os princípios das normas utilizadas. A metodologia detalhada para caracterização quanto aos constituintes é apresentada no Apêndice B.

$$\% \text{ Hemiceluloses} = 100\% - (\text{Lignina} + \alpha\text{-Celulose} + \text{Cinzas} + \text{Extrativos}) \quad (1)$$

Quadro 1. Resumos dos princípios das normas TAPPI para quantificação dos constituintes dos talos de fumo.

Norma	Princípio
TAPPI T 257 cm-12	Moagem e classificação granulométrica, onde a fração utilizada foi a que ficou retida entre as peneiras 40 e 60, escala mesh Tyler.
TAPPI T 204 cm-97	Método gravimétrico. Extrações sequenciais em extratores tipo Soxhlet com os solventes: etanol/benzeno (1:2), diclorometano, acetona e água, com duração de 4 horas para cada solvente.
TAPPI T 211 om-02	Método gravimétrico, onde o teor de cinzas é a massa resultante da combustão do material a 525 °C.
TAPPI T 222 om-02	Método gravimétrico. Teor de lignina insolúvel (Lignina Klason) após digestão em solução de ácido sulfúrico 72 % (m/v)
TAPPI T 203 cm-99	Método titulométrico. Teor de celulose insolúvel em solução de NaOH 17,5% (m/v) e 9,75 % (m/v).

Fonte: adaptado de TAPPI (2014).

4.2.2 Pré- extração

Os talos passaram por uma operação parcial de extração sólido-líquido para diminuição no teor de constituintes solúveis em água, antes de serem submetidos ao processo de polpação. Foram submersos 1,5 kg de talos *in natura* em 5 L de água inicialmente a 90°C e deixou-se em repouso por duas horas. Drenou-se a solução e o extrato foi recolhido para estudos posteriores. Repetiu-se o procedimento por mais 3 vezes e ao final os talos foram

secos ao sol para evitar proliferação de microrganismos. Depois de secos, foram novamente caracterizados segundo a metodologia do item 4.2.1.

4.2.3 Planejamento experimental

Para identificar as condições operacionais de polpação mais adequadas para o material utilizado, tendo em vista elevada eficiência na remoção de lignina e hemiceluloses, aliada à baixa degradação da celulose presente, foi proposto um planejamento experimental do tipo fatorial para a realização dos ensaios, com dois fatores a dois níveis (2^k) e ponto central (condições intermediárias para os níveis dos fatores empregados) e uma repetição. Para avaliação da intensidade do pré-tratamento por explosão a vapor, foi utilizado o conceito de índice ou fator de severidade introduzido por Overend e Chornet (1987). Os autores relacionam a temperatura e o tempo de exposição da biomassa lignocelulósica à ação do vapor d'água e seus efeitos sobre a hidrólise dos carboidratos presentes nesta, como uma única variável, de acordo com a Equação 2.

$$R_0 = e^{\left(\frac{T-100}{14,75}\right)} \times t \quad (2)$$

Onde:

R_0 = Fator ou índice de severidade (u.a.)

T = Temperatura do vapor d'água (°C)

t = tempo (min)

Neste trabalho, optou-se por fixar a temperatura em 175 °C (para evitar a degradação excessiva da celulose) e variou-se o fator de severidade (usualmente expresso como seu logaritmo), obtendo-se o tempo de reação de acordo com a Equação 2. A outra variável foi a quantidade de NaOH adicionada como reagente químico de polpação, expressa em termos de álcali ativo (g NaOH/g talos, em base seca). Na Tabela 1 encontram resumidos os valores utilizados para estes parâmetros, bem como outros parâmetros relevantes.

Tabela 1. Parâmetros utilizados para a realização dos ensaios (o autor).

Fatores	Tipo	Nível baixo	Nível constante	Nível alto
Fator de severidade ($\log R_0$)	Variável	3,0	-	3,8
Alcáli ativo (% $m_{\text{NaOH}}/m_{\text{talos}}$)	Variável	0	-	25
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Fixo	-	175	-
Pressão (bar)	Fixo	-	8	-
Antraquinona -AQ (% m/m_{talos})	Fixo	-	0,1	-

Para o delineamento do planejamento experimental e avaliação dos resultados obtidos, foi utilizado o software Statistica 12.0, que gerou uma ordem aleatória para a realização dos experimentos, conforme pode ser visto na Tabela 2. Os experimentos foram conduzidos em duplicata, com ponto central, totalizando 10 ensaios.

Tabela 2. Ordem de execução dos experimentos (o autor).

Ensaio	Índice de severidade ($\log R_0$)	Tempo (min)	Álcali ativo (% $m_{\text{NaOH}}/m_{\text{talos}}$)
1	3,8	39	25
2	3,8	39	0
3	3,8	39	25
4	3,0	6,8	0
5	3,8	39	0
6	3,4	16	12,5
7	3,0	6,8	25
8	3,0	6,8	25
9	3,4	16	12,5
10	3,0	6,8	0

4.2.4 Impregnação dos talos de fumo

O procedimento de impregnação dos talos de fumo consiste na pesagem de aproximadamente 60 g de talos obtidos após a pré-extração. A referida massa foi colocada em um béquer contendo 500 mL de água deionizada, deixando-se em imersão por 24 horas à temperatura ambiente. Para os ensaios nos quais foram requeridas adições de NaOH, preparou-se 500 mL de uma solução para impregnação contendo NaOH equivalente a 12,5 ou 25% da massa de talos de fumo em base seca, além de 0,1 % em massa de antraquinona. Decorrido o tempo de imersão, as suspensões foram drenadas.

4.2.5 Explosão a vapor

Para cada um dos 10 ensaios programados, o gerador de vapor (*boiler*) do reator foi preenchido com água até aproximadamente 75% de seu volume útil máximo, para prover espaço suficiente para formação de uma câmara de vapor. A temperatura foi fixada em 175°C e iniciou-se o aquecimento após fechamento das válvulas de saída. Durante o aquecimento, a válvula de descarga do digestor foi fechada, e a amostra impregnada foi adicionada ao digestor. Em seguida, as tampas do digestor e a válvula de descarga foram fechadas. Quando o boiler atingiu a temperatura e pressão desejada, o digestor foi pressurizado com o vapor saturado. Após o tempo programado do ensaio, fechou-se a alimentação de vapor para o digestor e abriu-se a válvula de descarga, que transferiu o material para o tanque de descarga. Neste momento ocorre o fenômeno de explosão a vapor da biomassa (expansão instantânea). Para auxiliar no entendimento do processo, um esquema com componentes do reator pode ser visto na Figura 13.

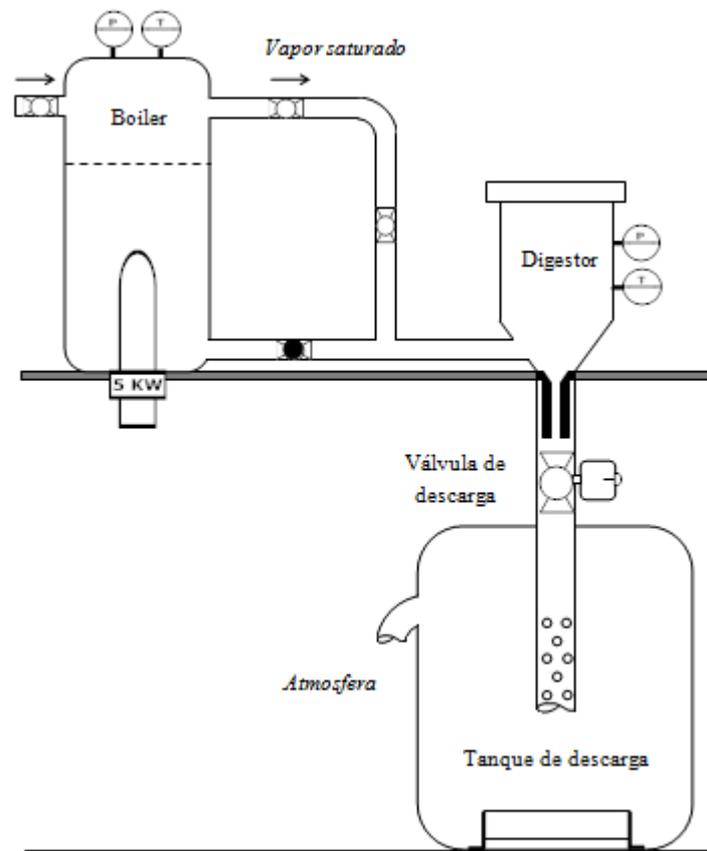


Figura 13. Esquemática do reator de explosão a vapor e seus componentes (o autor).

Devido à expansão, há a formação de duas frações (líquida e sólida) no interior do tanque de descarga. A fração sólida foi recolhida, enquanto a fração líquida foi drenada através de uma válvula na parte inferior do tanque de descarga. Tanto o tanque de descarga, quanto o digestor foram lavados com água corrente e a água de lavagem também foi recolhida. A fração sólida teve o licor restante drenado e foi lavada com água corrente, utilizando-se uma peneira malha 200 (mesh Tyler). O mesmo procedimento anterior foi utilizado para a fração líquida, visando recuperar possíveis fibras que possam ter sido perdidas durante o manuseio. Todo o licor (fração líquida) gerado no processo de explosão e lavagem do reator passou por nova filtração em cadinho de Gooch de porosidade grossa (100 a 160 μm), sendo que a nova fração líquida foi armazenada.

4.2.6 Caracterização das polpas obtidas

As polpas obtidas no item anterior foram caracterizadas quanto ao rendimento bruto (Equação 3) e teor de lignina residual pela norma TAPPI T236 om-06, expressa como número kappa .

$$R_b(\%) = \frac{m_{f1}}{m_i} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

R_b = Rendimento bruto (%)

m_i = Massa inicial carregada no reator, em base seca (g)

m_{f1} = Massa final da fração sólida retirada do reator (após lavagem), em base seca (g)

A determinação do número kappa (k) é um método muito utilizado na indústria de celulose para determinar a extensão da deslignificação da polpa após a saída do digestor (D'ALMEIDA, 1988). O número kappa é definido como o volume (mL) de uma solução de permanganato de potássio 0,1N consumida por um grama de polpa absolutamente seca, sob condições específicas e corrigidas para o consumo de 50% do volume de KMnO_4 adicionado (TAPPI, 2006). A equivalência do número kappa em percentual de lignina Klason é dada pela Equação 4.

$$\% \text{ Lignina Klason} = k \times 0,13 \quad (4)$$

Para cálculo de remoção de lignina (L_{rem}) em relação à massa inicial, utilizou-se a equação 5.

$$L_{rem}(\%) = \frac{LK - R_b \times 0,13k}{LK} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

LK = Teor de lignina Klason dos talos de fumo alimentados no digestor (%);

R_b = Rendimento bruto (%);

k = Número kappa das fibras após o processo de explosão a vapor.

4.2.7 Branqueamento

O branqueamento foi empregado para verificar a viabilidade conferir alvura às polpas obtidas após os ensaios. Este processo permite a remoção da lignina residual presente na fração sólida gerada no reator de explosão a vapor, além de ser necessária para a quantificação do teor de α -celulose. O procedimento de branqueamento é apresentado no fluxograma da Figura 14.

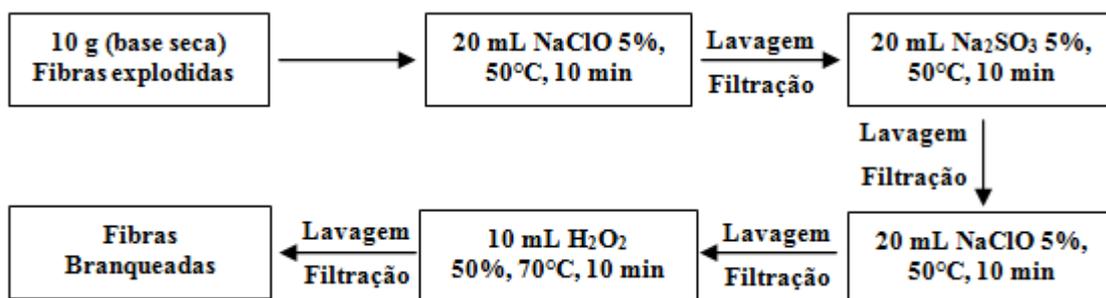


Figura 14. Fluxograma das etapas utilizadas no branqueamento das polpas (o autor)

O rendimento da etapa de branqueamento foi obtido a partir da Equação 6, enquanto o rendimento total foi obtido a partir da Equação 7.

$$R_{pb}(\%) = \frac{m_{f2}}{m_{f1}} \times 100 \quad (6)$$

$$R_t(\%) = (R_b \times R_{pb}) \times 100 \quad (7)$$

Onde:

R_{pb} = Rendimento pós-branqueamento (%)

m_{fz} = Massa obtida após branqueamento, em base seca (g)

R_t = Rendimento total (%)

4.2.8 Polpação em condições otimizadas determinadas estatisticamente

Após a realização dos ensaios propostos, utilizou-se análise de variância (ANOVA) para avaliar a significância dos fatores principais empregados (severidade e álcali ativo) e suas possíveis interações, em relação ao rendimento bruto e número kappa, com intervalo de confiança pré-estabelecido em 95% ($p < 0,05$). Para identificação do ponto ótimo de polpação (maior rendimento bruto e menor teor de lignina residual), foi utilizada a função perfis de desejabilidade do software *Statística 12.0*, sendo que foram realizados 3 ensaios nas condições ideais de severidade e álcali ativo ($\log 3,0$ e $16,25\% m_{NaOH}/m_{talos}$, respectivamente).

Para cada ensaio, foram preparados 2 litros de uma solução de impregnação ($16,25\% m_{NaOH}/m_{talos}$) e mergulhou-se 200 g de talos pré-extraídos absolutamente secos, deixando-se em repouso por 24 horas. Em seguida, drenou-se a solução e carregou-se o digestor do reator. Posteriormente procedeu-se com a mesma metodologia indicada no item 4.2.5. A fração sólida obtida após o ensaio foi pesada e separou-se uma alíquota para determinação do teor de umidade, rendimento bruto e do número kappa. Procedeu-se com o branqueamento do material restante de acordo com a metodologia do item 4.2.7 (neste caso, aumentou-se em aproximadamente 8 vezes o volume das soluções de branqueamento adicionadas, devido à maior quantidade de fibras obtidas).

4.2.9 Refinação das fibras

As fibras (ainda úmidas) obtidas no item 4.2.8 foram avolumadas com água até 5 litros, obtendo-se uma polpa com concentração de $1,8\%$ (m/v) de fibras. Posteriormente foram colocadas em um moinho micronizador (*Super Masscolloider Masuko Sangyo - MKCA6-2*). O moinho contém dois discos ranhurados de carbeto de silício, com 150 mm de diâmetro e cônicos no centro, sendo o disco superior estacionário e o inferior rotatório. O moinho possui um inversor de frequência para controle da rotação e dispositivo para regulagem e aproximação entre os discos, além de um amperímetro que permite medir a corrente elétrica que está sendo utilizada pelo motor, e conseqüentemente a energia específica de refinação

4 MATERIAIS E MÉTODOS

aplicada às fibras. A polpa foi refinada por 4 horas a 2500 rpm (com consumo de corrente de 1 A). A refinação foi conduzida com 0,1 mm de espaçamento entre os discos, empregando realimentação da polpa com auxílio de uma bomba centrífuga com vazão de 0,6 L/min. Alíquotas contendo 100 mL de polpa foram coletadas nos tempos de 1, 2, 3 e 4 horas de processamento.

Para estudos comparativos, efetuou-se a refinação de celulose comercial do tipo kraft branqueada de eucalipto (obtidas na forma de placas da empresa Eldorado Brasil) empregando as mesmas condições citadas no parágrafo anterior (inicialmente, uma fração das placas pesando 90 g em base seca foi dissolvida com 1,5 L de água com auxílio de um liquidificador doméstico pelo tempo de 1 min e posteriormente avolumadas até 5 litros). O sistema de refinação utilizado é apresentado na Figura 15.

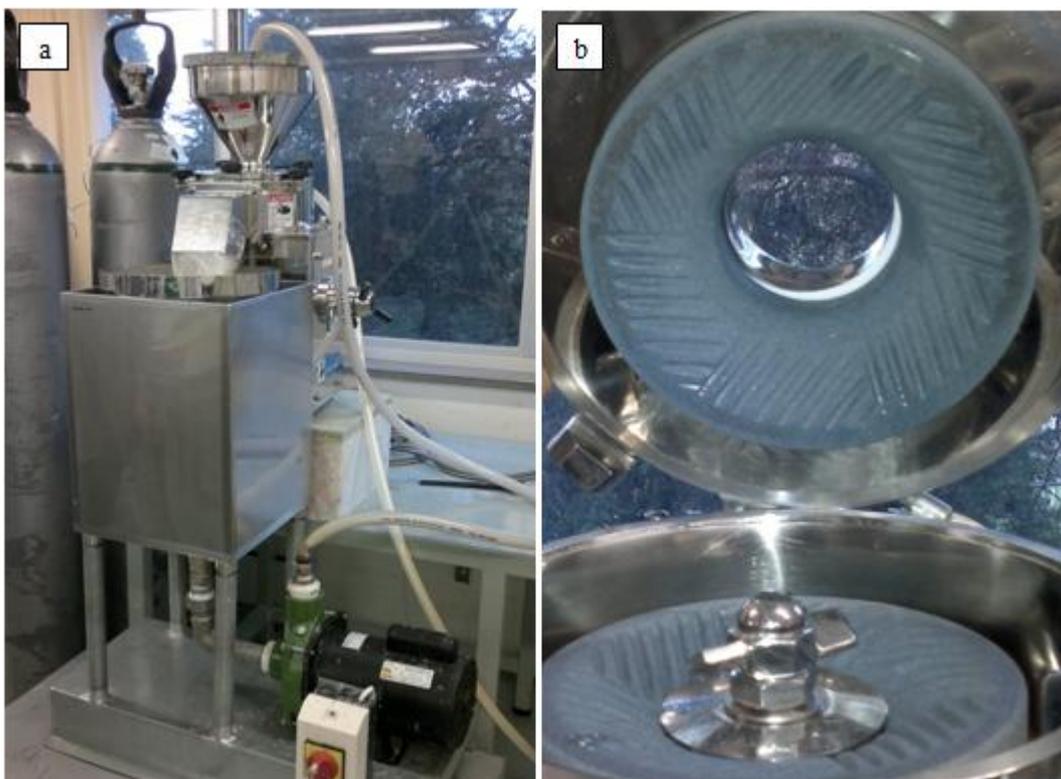


Figura 15. Sistema de refinação utilizado para obtenção de nanofibras. Nota : a) moinho e sistema de recirculação de polpa; b) aspecto dos rebolos do moinho (o autor).

4.2.10 Energia específica de refinação e resistência à drenagem das polpas

A eficiência para processos de refinação de polpas celulósicas pode ser mensurada relacionando a energia específica de refinação aplicada às fibras (kWh/t fibras, em base seca), e os seus efeitos de fibrilação, corte e inchamento sobre as fibras. Uma forma de medida

indireta da extensão destes efeitos é a determinação da resistência à drenagem de uma solução aquosa de fibras. A celulose é um material higroscópico, e seus efeitos de absorção e adsorção de água estão relacionados ao aumento da sua área superficial e a porosidade das fibrilas expostas, o que diminui a drenabilidade da suspensão devido ao acréscimo da tensão superficial (SIXTA, 2006). Um dos métodos normatizados que permite quantificar a resistência à drenagem é a determinação do Grau Shopper Riegler (°SR). O referido método mede a taxa em que uma solução diluída de polpa pode ser desidratada (a metodologia detalhada pode ser vista no Apêndice C).

A determinação do °SR foi realizada de acordo com metodologia proposta pela norma ISO 5267-1: 1999 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 1999). O °SR foi determinado para as polpas de talos de fumo e de celulose comercial de eucalipto nos seguintes tempos de processamento (refinação) no moinho: 0; 1; 2; 3 e 4 horas.

O cálculo para energia específica de refinação foi baseado na Equação 8, proposta por Annergren e Hagen (2009).

$$E_{esp} = \frac{P - P_0}{q \times c} \quad (8)$$

Onde:

E_{esp} = Energia específica de refinação (kWh/t de fibras, em base seca)

P = Potência total de refinação (kW)

P_0 = Potência consumida sem carga (kW)

q = vazão da polpa (m³/h)

c = concentração de fibras na polpa (t/m³)

A Equação 8 considera um processo contínuo de refinação, ou seja, com apenas uma passagem pelo sistema. O processo de refinação foi conduzido com recirculação de um volume fixo de polpa. Nos experimentos de refinação ocorreu somente a variação do tempo. Desta forma, a Equação 8 foi ajustada para as condições experimentais utilizadas neste trabalho (Equação 9).

$$E_{esp} = \frac{(P - P_0) \times t}{c \times v} \quad (9)$$

Onde:

t = Tempo de refinação (h)

v = Volume de polpa empregado (m³)

A determinação da potência levou em consideração a tensão de alimentação e a corrente elétrica consumida pelo moinho, de acordo com a Equação 10 (a tensão da rede é 380 Volts, sendo a corrente I=0,7 A para P₀ e I=1,0 A para P).

$$P = \frac{V \times I}{1000} \quad (10)$$

Onde:

V = tensão de alimentação (V)

I = corrente elétrica medida (A)

4.2.11 Análise no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Análises de FTIR foram realizadas para verificar o espectro de transmitância dos talos nas diferentes etapas de processamento (material bruto, parcialmente extraído, livre de extrativos, fibras explodidas e fibras explodidas e branqueadas) bem como da celulose comercial utilizada. O equipamento utilizado foi o modelo Thermo Scientific Nicolet iS10, com as técnicas KBr (para talos e fibras explodidas) e ATR (para celulose de talos branqueada e celulose comercial), na faixa de número de onda de 400 a 4000 cm⁻¹.

4.2.12 Análises Térmicas (TGA/DTG)

A análise térmica foi realizada para comparação das características de degradação térmica dos talos de fumo nas diferentes etapas de processamento (material bruto, parcialmente extraído, livre de extrativos, fibras explodidas e fibras explodidas e branqueadas), bem como da celulose comercial de eucalipto. Análises térmicas das nanofibras de fibras explodidas e branqueadas e da celulose de eucalipto após 4 horas de refinação também foram realizadas. Os ensaios foram conduzidos com uma vazão de N₂ de 50 mL/min, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 600°C. O equipamento utilizado foi um analisador simultâneo modelo STA 449 F3 Júpiter, da marca NETZSCH.

4.2.13 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEVEC)

Para avaliar a presença e a morfologia das fibras e nanofibras celulósicas, amostras de polpa celulósica de talos de fumo e de eucalipto, obtidas de acordo com a metodologia do item 4.2.9 nos tempos de 0, 2 e 4 horas de refinação, foram submetidas a análises de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEVEC). As imagens foram obtidas em um microscópio modelo MIRA 3, marca TESCAN. Para a preparação das amostras, o primeiro passo foi a substituição da água presente nas polpas por etanol. O procedimento foi realizado através da centrifugação de 50 mL de polpa (4500 rpm) por 10 minutos, e posterior coleta do sobrenadante. Em seguida foi realizada uma nova dissolução das fibras com etanol até o volume de 50 mL. Este procedimento foi repetido por 6 vezes. Uma alíquota de 25 mL da suspensão de fibras em etanol foi submetida à secagem com dióxido de carbono em extrator supercrítico modelo SFT -150 (Supercritical Fluids Technologies). A extração dinâmica foi conduzida a 1400 psi e 45 °C por 6 horas, seguida de uma extração estática a uma taxa de 8 psi/min até pressão ambiente a temperatura constante (45°C). As fibras secas foram retiradas do extrator e acondicionadas em um dessecador. Uma pequena fração destas fibras foi depositada cuidadosamente sobre um *stub* contendo fita adesiva condutiva, para posterior recobrimento com ouro.

4.2.14 Difração de Raios-X (DRX)

Ensaio de DRX foram conduzidos para determinar o índice de cristalinidade das fibras branqueadas de talos de fumo (obtidas conforme item 4.2.8) e da celulose de eucalipto nos tempos de 0 e 4 horas de refinação. A fração restante das fibras obtidas de acordo com o item 4.2.13 foram prensadas manualmente com auxílio de uma chapa metálica, de modo a formar uma placa de aproximadamente 3 mm de espessura e 50 mm de diâmetro. Os ensaios foram realizados em um difratômetro de raios-X marca Shimadzu, modelo XRD-6000, empregando radiação Cu K α ($\lambda=0,1542$ nm), tensão de 40 kV e intensidade de 30 mA. As intensidades foram medidas entre $5 < 2\theta < 35^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ e tempo de integração de 2 segundos.

Para cálculo do índice de cristalinidade, foi empregado o método empírico proposto por Segal *et al.*, (1959, apud Lengowski *et al.*, 2013). O referido método considera a máxima intensidade do pico no plano cristalográfico (200) entre $21,90 < 2\theta < 22,20^\circ$, e que corresponde à fração cristalina da celulose nativa (também chamada celulose I). A fração amorfa é obtida

pela menor intensidade verificada no vale correspondente a $2\theta \approx 18,00^\circ$. O índice de cristalinidade é obtido a partir da Equação 11.

$$I (\%) = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100 \quad (11)$$

Onde:

I = Índice de cristalinidade (%)

I_{200} = Intensidade do pico correspondente à região cristalina da celulose nativa (u. a.)

I_{am} = Intensidade verificada no vale correspondente à fração amorfa da celulose (u. a.)

4.2.15 Determinação do poder calorífico do licor negro residual

A fração sólida presente no licor negro residual obtido após a realização dos ensaios nas condições otimizadas, teve o poder calorífico determinado para comparação com o poder calorífico do licor negro de um processo de polpação química de madeira. A combustão do licor para geração de energia, e a consequente recuperação dos reagentes de polpação nas cinzas, é de extrema importância econômica nestes processos.

Inicialmente 500 mL do licor resultante do processo de explosão a vapor foram transferidos para um béquer. O volume foi reduzido até aproximadamente 100 mL, mediante evaporação com chapa de aquecimento. Posteriormente, o conteúdo foi transferido para uma cápsula de evaporação, e seco em estufa a 105°C por 8 horas, sendo em seguida acondicionado em um dessecador. O sólido formado foi cominuído com auxílio de um almofariz e um pistilo. Com o pó resultante, foram confeccionadas 3 pastilhas para determinação do poder calorífico empregando uma bomba calorimétrica marca VBMW, a qual pode ser vista na Figura 16. A metodologia utilizada é aquela proposta pelo fabricante equipamento.

Para a confecção de cada pastilha, foram misturados 700 mg do pó obtido após maceração com 300 mg de ácido benzoico. Esta mistura foi levada até um formador de pastilhas, onde foi inserido um fio de níquel-cromo (0,15 mm de espessura por 13 cm de comprimento) no centro. A pastilha foi formada pressionado-se um manípulo rosqueável pelo tempo de 15 minutos. Ao final, a pastilha foi removida colocada dentro do incinerador da bomba calorimétrica, com as pontas dos fios presas em locais determinados. O incinerador foi fechado e pressurizado com gás oxigênio até 3,0 MPa. Depois disso, foi interligado com as

4 MATERIAIS E MÉTODOS

conexões necessárias e colocado no centro da caldeira da bomba calorimétrica, onde ficou completamente submerso.

Para realização do ensaio, ligou-se o agitador da caldeira e mediu-se a temperatura inicial da água. A pastilha foi então incinerada através da ruptura do fio de níquel-cromo mediante um curto-circuito elétrico. A variação de temperatura da água da caldeira foi lida até sua estabilização (entre 4 e 5 minutos) com emprego de um termômetro diferencial centesimal de coluna de mercúrio. Foram realizados ensaios em triplicata, além de um ensaio “em branco”, feito com uma pastilha de ácido benzoico puro.

O poder calorífico foi obtido através de equações fornecidas com o método, as quais não são apresentadas aqui. Estas equações fundamentam-se no acréscimo da temperatura da água da caldeira (com massa conhecida), tanto em relação às pastilhas do material de interesse, quanto do ácido benzoico puro (de poder calorífico conhecido).



Figura 16. Bomba calorimétrica utilizada para ensaios de poder calorífico (o autor).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CONSTITUINTES LIGNOCELULÓSICOS DOS TALOS DE FUMO

Os resultados obtidos após a caracterização dos talos quanto aos teores de extrativos, cinzas, lignina, alfa celulose e hemiceluloses são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Teores dos constituintes principais dos talos de fumo (o autor).

Constituintes (% m/m)	Talos		
	Brutos	Livre de extrativos	Pré-extraídos
Extrativos em S.O.*	3,39 ± 0,13 ^a	0	1,24 ± 0,21 ^a
Extrativos em água quente	46,53 ± 0,56 ^a	0	21,91 ± 0,72 ^a
Cinzas	20,78 ± 0,20 ^a	9,75 ± 0,17 ^a	9,96 ± 0,27 ^a
Lignina insolúvel	6,93 ± 0,13 ^b	13,84 ± 0,26 ^a	10,13 ± 0,24 ^b
α - celulose	20,85 ± 0,52 ^b	41,75 ± 0,64 ^a	35,42 ± 0,69 ^b
Hemiceluloses	1,86 ± 0,81 ^a	34,36 ± 0,42 ^a	21,34 ± 0,34 ^b

Nota: ^avalores determinados segundo metodologia do item 4.2.1; ^b valores inicialmente determinados em base livre de extrativos (exigência das normas) e corrigidos para base contendo extrativos; *S.O.: extrativos em solventes orgânicos.

Como pode ser observado, foi encontrado um percentual elevado de extrativos totais (extrativos em solventes orgânicos somados com extrativos e em água) nos talos brutos, correspondendo a aproximadamente 50% da massa total do material. Segundo Leffingwell, (2001), estes extrativos contêm principalmente amido e substâncias pécicas, além de diversos outros constituintes que conferem as características de cor, odor e sabor ao tabaco.

Em relação aos valores obtidos para celulose no material bruto, estes são semelhantes aos encontrados na literatura. Segundo Wakeham e Silberman (1966), o teor de celulose pode variar entre 13 e 23% (m/m), dependendo da espécie e da posição dos talos de fumo em relação à altura da planta. O teor de celulose obtido para os talos de fumo (20,85% (m/m)) está entre os 10% (m/m) encontrados nas folhas (LEFFINGWELL, 1999) e os 35-40% (m/m) encontrados no caule (SHAKHES *et al.*, 2011; AGRUPIS *et al.*, 2000).

O teor de lignina insolúvel em base livre de extrativos (13,84 ± 0,26% (m/m)) é superior ao maior valor encontrado por Sewalt *et al.* (1997) de 10,95 ± 0,2% (m/m). A discrepância pode ser relativa ao método utilizado pelos autores para remoção de extrativos (FDN – Fibras em Detergente Neutro) e também a espécie analisada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de cinzas foram determinados tanto em base livre de extrativos ($9,75 \pm 0,17\%$), quanto em relação ao material bruto ($20,78 \pm 0,20 \%$). Pode-se constatar que a remoção dos extrativos (mesmo que parcial na pré-extração) reduziu significativamente o teor de cinzas, demonstrando que as substâncias inorgânicas presentes no talo de fumo são solúveis em água (facilmente removidas já nas primeiras extrações com água quente).

O teor de hemiceluloses presente nas amostras brutas é baixo devido à metodologia empregada (diferença de massa, Equação 1), visto que os extrativos também contém substâncias inorgânicas. Como a remoção de extrativos não é exigência da norma empregada para determinação do percentual de cinzas, esta dupla quantificação acaba sendo bastante significativa tendo em vista também o elevado do percentual de extrativos.

5.2 EXPLOSÃO A VAPOR

Os resultados obtidos após os 10 ensaios previstos a partir do planejamento experimental são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados obtidos para rendimentos, número kappa e α -celulose (o autor)

Ensaio	LogR ₀	A. A.	Rendimentos (%)			Número Kappa	α -celulose ^a (%)
			Bruto	Branqueamento	Total		
1	3,8	25	32,58	80,42	26,20	43,2 \pm 2,2	67,2 \pm 0,9
2	3,8	0	55,08	58,27	32,10	102,1 \pm 2,9	64,6 \pm 0,1
3	3,8	25	33,42	79,65	26,62	41,7 \pm 1,1	65,0 \pm 0,5
4	3,0	0	69,10	49,19	33,99	107,7 \pm 0,8	60,0 \pm 0,7
5	3,8	0	54,44	60,53	32,95	103,4 \pm 2,1	63,5 \pm 0,3
6	3,4	12,5	44,41	66,74	29,64	74,4 \pm 1,5	62,7 \pm 0,1
7	3,0	25	41,01	74,46	30,54	48,0 \pm 0,9	61,4 \pm 0,3
8	3,0	25	41,67	75,50	31,46	46,4 \pm 0,4	61,0 \pm 0,3
9	3,4	12,5	45,50	65,83	29,95	76,4 \pm 0,8	61,9 \pm 0,2
10	3,0	0	67,76	49,85	33,77	106,2 \pm 1,4	59,1 \pm 0,1

Nota: ^a resultados expressos para polpa branqueada. Rendimentos expressos em base seca. A. A.= Álcali Ativo.

5.2.1 Rendimentos bruto, total e na etapa de branqueamento

Inicialmente, notam-se os menores rendimentos brutos para os ensaios com fator de severidade e álcali ativo máximos (ensaios 1 e 3). Este comportamento, já esperado, é devido à ação combinada da hidrólise provocada pelo vapor d'água aliada a deslignificação promovida pelo reagente de polpação. À medida que a lignina é removida, as hemiceluloses e

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

a celulose são separadas da matriz lignocelulósica, permitindo que as hemiceluloses se solubilizem e as fibrilas de celulose se dispersem no licor. Dispersas, as cadeias celulósicas mais curtas (com baixo grau de polimerização) tendem a se solubilizar pela ação da alcali e da temperatura com o decorrer do tempo. Esse fenômeno, denominado solubilização alcalina, ocorre sempre que alguma nova região contendo fibras torna-se acessível ou quando estas são reduzidas a um tamanho suficientemente pequeno (ASSUMPCÃO *et al.*, 1988; SIXTA, 2006). De acordo com Leffingwell (2001), a celulose presente nos talos de tabaco possui baixo grau de polimerização (entre 600 e 1800). Sendo assim, as ações combinadas da hidrólise pelo vapor d'água com a solubilização alcalina potencializam este efeito.

Para o mesmo teor de álcali ativo e fator de severidade mínimo (ensaios 7 e 8), o rendimento bruto mostrou-se superior. Embora com teores de lignina residual próximos, o menor tempo de residência no reator fez com que menores quantidades de carboidratos fossem solubilizadas.

Os rendimentos brutos mais elevados foram obtidos quando foi utilizado um baixo fator de severidade e sem adição reagentes químicos (ensaios 4 e 10). Nestas condições operacionais a solubilização dos carboidratos ocorre somente em função da hidrólise pelo vapor d'água. Na ausência de reagentes químicos e com o aumento do fator de severidade (ensaios 2 e 5) ocorreu uma redução do rendimento bruto (próximo a 55%).

Para condições intermediárias (ponto central, ensaios 6 e 9), verificou-se um rendimento bruto semelhante aos ensaios 7 e 8, que, mesmo com menor teor de álcali ativo, o maior fator de severidade empregado foi o responsável pela perda de massa.

Os resultados obtidos para análise de variância (ANOVA) são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. ANOVA para o rendimento bruto referente aos ensaios propostos no planejamento experimental (o autor)

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos Quadrados	F calculado	p
Curvatura	31,364	1	31,364	69,168	$4,11 \cdot 10^{-4}$
Severidade (log R₀)	242,220	1	242,220	534,171	$2,82 \cdot 10^{-6}$
Álcali ativo	1193,161	1	1193,161	2631,296	$5,32 \cdot 10^{-8}$
Interação	14,204	1	14,204	31,325	$2,51 \cdot 10^{-3}$
Erros	2,267	5	0,453		
Total	1483,217	9			

Nota: $r^2 = 0,998$; $r_{aj} = 0,997$

A partir dos resultados da ANOVA para o rendimento bruto, percebe-se que todos os fatores são significativos para um intervalo de confiança de 95%, visto que o valor de p obtido

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

para cada um destes é menor que 0,05. Quanto à significância, o álcali ativo mais significativo que o fator de severidade.

Os gráficos de dois fatores (álcali ativo e fator de severidade) em relação ao rendimento bruto são mostrados na Figura 17. Na Figura 17-a nota-se maior inclinação nas retas com maior proximidade entre as mesmas, o que representa maior influência do álcali ativo do que do fator de severidade sobre o rendimento bruto, que pode ser visto também em 17-b.

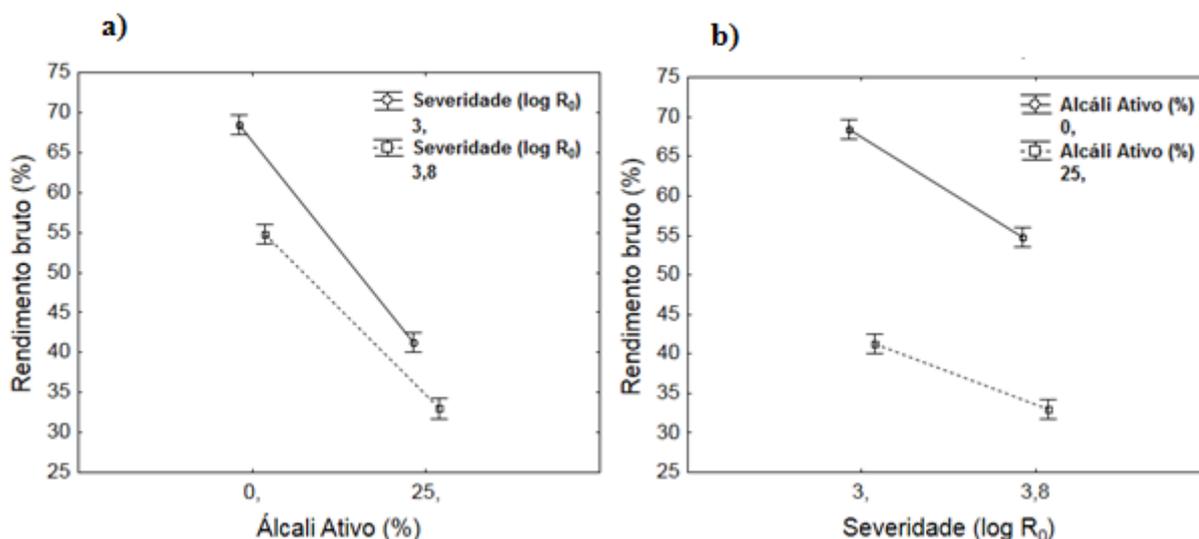


Figura 17. Gráficos de dois fatores para rendimento bruto em função do álcali ativo (a) e em função da fator de severidade (b) (o autor).

Como a curvatura obtida na ANOVA foi significativa, não há viabilidade de prever um modelo matemático para a determinação do rendimento bruto, já que a regressão para o planejamento proposto só é aplicável quando os resultados apresentam comportamento linear. Para os rendimentos total e branqueado não é apresentada análise estatística, pois a influência dos fatores testados não foi significativa. Conforme observado na Figura 18, os valores de rendimento total do processo apresentam valores próximos entre si. É possível observar uma tendência inversa entre o comportamento do rendimento na etapa do branqueamento e o rendimento bruto, de forma que o rendimento total permanece relativamente constante. O comportamento relativamente constante do rendimento total indica que os constituintes não removidos durante o processo de explosão a vapor, foram extraídos na etapa de branqueamento. Os reagentes de branqueamento, como o hipoclorito de sódio, têm a capacidade de remover lignina e ao mesmo tempo degradar outros carboidratos, como celulose e hemiceluloses (DANILAS, 1988).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

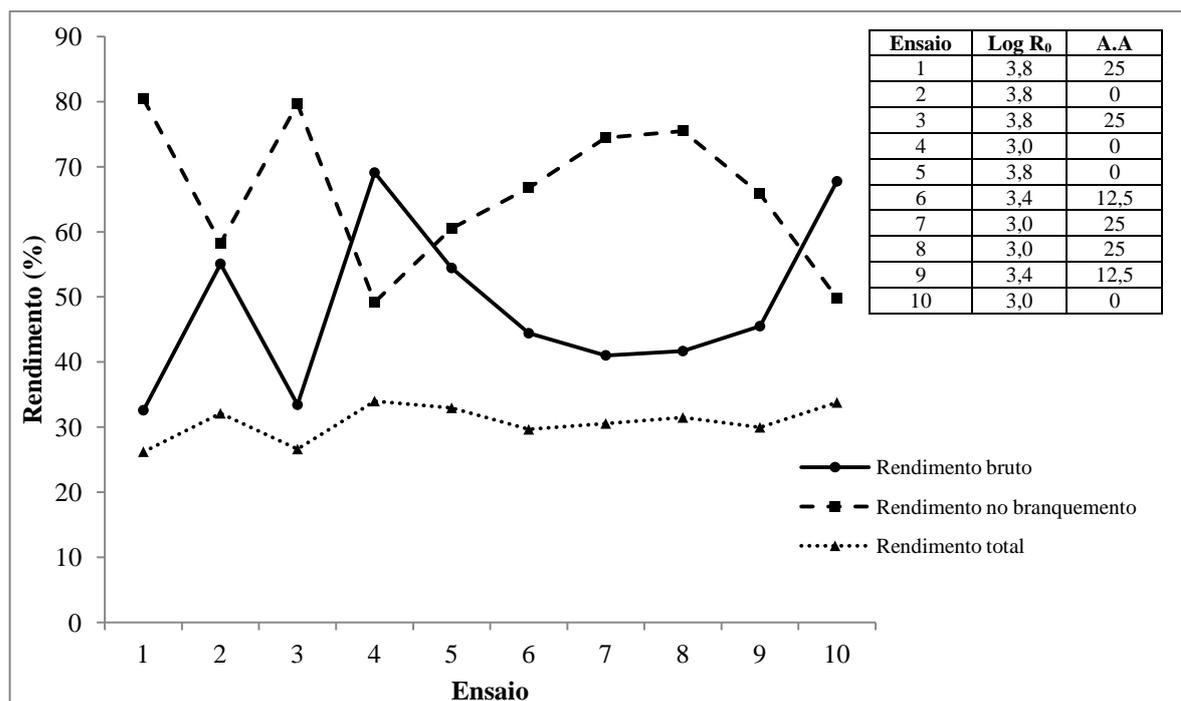


Figura 18. Gráfico comparativo entre os rendimentos brutos, na etapa de branqueamento e total. Nota: A.A.= Álcali Ativo ($m_{\text{NaOH}}/m_{\text{talos}}$) (o autor).

5.2.2 Lignina residual

Os teores de lignina residual nas fibras, bem como o percentual de lignina removida após a realização dos 10 ensaios são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados para lignina residual e percentual de lignina removida durante os ensaios (o autor)

Ensaio	Log R ₀	Alcáli ativo (%)	Número Kappa	Lignina Klason (%)	Lignina Removida (%) ^{a,b}
1	3,8	25	43,2 ±2,2	5,62 ±0,32	81,92 ±0,96
2	3,8	0	102,1 ±2,9	13,28 ±0,4	27,81 ±2,07
3	3,8	25	41,7 ±1,1	5,43 ±0,14	82,09 ±0,47
4	3,0	0	107,7 ±0,8	14,00 ±0,11	4,48 ±0,75
5	3,8	0	103,4 ±2,1	13,44 ±0,27	27,78 ±1,47
6	3,4	12,5	74,4 ±1,5	9,67 ±0,20	57,63 ±0,87
7	3,0	25	48,0 ±0,9	6,24 ±0,12	74,72 ±0,49
8	3,0	25	46,4 ±0,4	6,03 ±0,03	75,21 ±0,24
9	3,4	12,5	76,4 ±0,8	9,94 ±0,10	55,37 ±0,45
10	3,0	0	106,2 ±1,4	13,96 ±0,19	6,61 ±0,64

Nota: ^a Resultados obtidos de acordo com a Equação (5); ^b LK após pré-extração (Tabela 3).

Os ensaios 1 e 3 apresentaram os menores números kappa na fração sólida obtida após a explosão a vapor. Os referidos ensaios foram conduzidos com elevado índice de severidade

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

e álcali ativo. Nestas condições operacionais ocorreu a máxima deslignificação do talo de fumo, tanto pelo elevado tempo de reação, quanto pela disponibilidade de reagentes químicos.

Os números kappa dos ensaios 7 e 8 são semelhantes aos obtidos nos ensaios 1 e 3, de forma que o tempo de reação não foi o fator dominante na remoção da lignina, mas sim a concentração de álcali ativo. Outro indicativo deste comportamento pode ser visto nos resultados obtidos nos ensaios 6 e 9 (ponto central), onde a redução de álcali ativo elevou o número kappa, mesmo com o incremento do índice de severidade.

Os ensaios em que não houve adição de álcali apresentaram números kappa elevados (baixa deslignificação). Para o índice de severidade máximo (ensaios 2 e 5), houve aumento da remoção da lignina inicial, contudo, acompanhada de degradação de outros carboidratos (efeito evidenciado pelo rendimento bruto de 55 % que pode ser observado na Tabela 4). Para os ensaios 4 e 10, com o índice de severidade mínimo empregado, praticamente não houve remoção de lignina.

As reações da lignina na matriz lignocelulósica pelo processo de explosão a vapor começam pela hidrólise dos grupos acetil das hemiceluloses, que acidificam o meio. As condições ácidas propiciam a formação de um carbocátion que ataca as ligações β -O-4 do anel benzênico (as principais ligações que compõe a estrutura hipotética da lignina são apresentadas didaticamente na Figura 19).

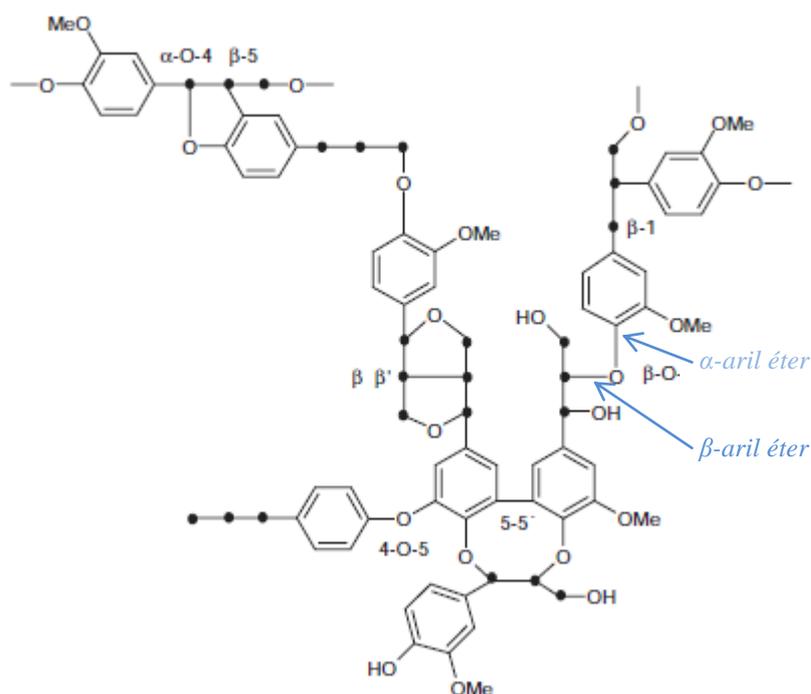


Figura 19. Representação das principais ligações químicas encontradas na lignina (adaptado de SIXTA, 2006).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este ataque eletrófilo acaba por romper as ligações β -aril-éter, formando uma cetona e um novo grupo fenólico. A partir deste momento, inicia-se a despolimerização da lignina. Ao mesmo tempo, na presença de outros carbonos ricos em elétrons, como o C-2/C-6 dos grupos siringila e guaicila, reações de condensação da lignina podem ocorrer competindo com a hidrólise ácida, resultando em estruturas finais compostas por anéis aromáticos penta substituídos, que são menos reativos (LI *et al.*, 2009). Essas reações competitivas acabam por dificultar a solubilização da lignina somente pela ação do vapor d'água, que acidifica o meio. Segundo D'Almeida, (1988) na presença de álcali (processo soda), o ácido acético formado é neutralizado e ocorre a clivagem das ligações α -aril-éter da lignina pelas hidroxilas (as ligações β -aril éter são clivadas preferencialmente na presença de íon HS^- , como no processo *kraft*). Desta forma, explica-se por que a elevada concentração de NaOH foi mais efetiva na remoção de lignina.

Os resultados obtidos para análise de variância (ANOVA) são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. ANOVA para número kappa referente aos ensaios propostos no planejamento experimental (o autor).

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos Quadrados	F calculado	P
Curvatura	0,090	1	0,090	0,112	$7,52 \cdot 10^{-1}$
1- Severidade (log R₀)	52,531	1	52,531	65,094	$4,74 \cdot 10^{-4}$
2- Alcáli ativo	7194,001	1	7194,001	8914,500	$2,53 \cdot 10^{-9}$
1 x 2	0,211	1	0,211	0,262	$6,31 \cdot 10^{-1}$
Erros	4,035	5	0,807		
Total	7250,869	9			

Nota: $r^2 = 0,999$; $r_{aj} = 0,998$

Analisando os valores da Tabela 7, verifica-se que os fatores principais (1 e 2) são os únicos significativos, visto que $p < 0,05$. Para o álcali ativo, o valor de $p \ll 0,05$ vem a corroborar com discussão anterior, onde a diminuição do número kappa é muito mais significativa na presença de NaOH do que exclusivamente pela hidrólise ocasionada pelo vapor d'água.

A superfície de resposta e a curva de contorno para o número kappa, considerando os fatores significativos envolvidos, são mostradas na Figura 20.

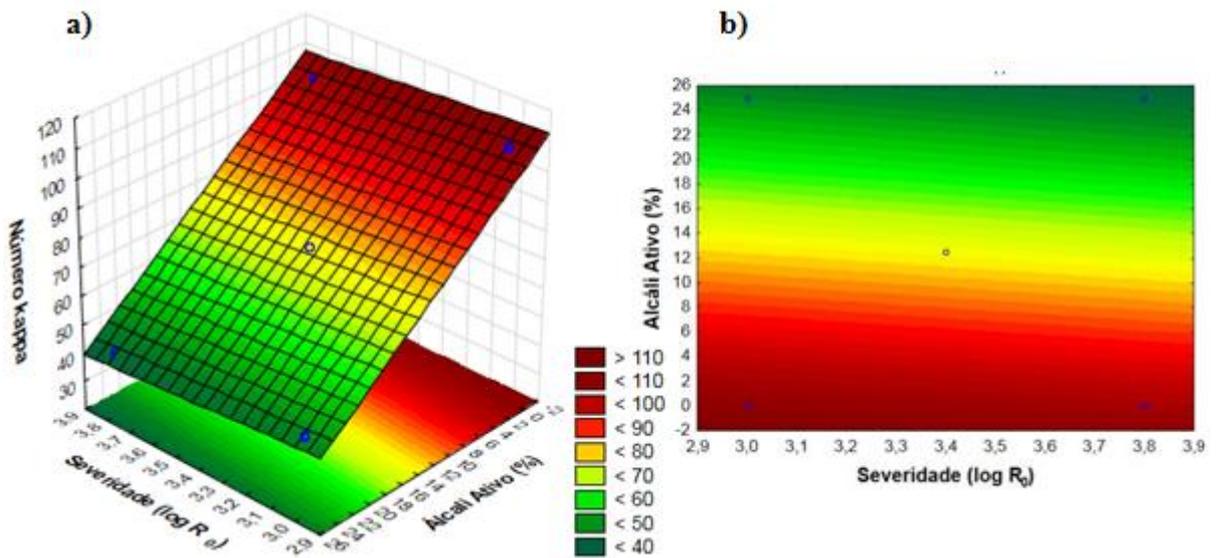


Figura 20. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para o número kappa (o autor).

Como o ajuste linear foi adequado ($r^2=0,999$ e $r_{aj} = 0,998$), é proposto um modelo matemático (Equação 12) que possibilita descrever o número kappa em função dos fatores significativos.

$$k = 125,55 - 6 \times [\log(R_0)] - 2,29 \times [\% NaOH] \quad (12)$$

5.2.3 Otimização do processo pela função perfis de desejabilidade

O planejamento experimental foi conduzido com o objetivo de determinar as melhores condições operacionais de polpação para os talos de fumo no reator de explosão a vapor. Esse procedimento consiste em otimizar os níveis dos fatores principais (fator de severidade e álcali ativo) para que as variáveis de resposta atinjam valores (ou intervalo de valores) desejados, que neste caso são maior rendimento bruto aliado ao menor teor de lignina residual (os teores de α -celulose não serão levados em consideração, pois há uma variação pequena entre todos os ensaios e estes teores também são influenciados pela etapa de branqueamento). Para encontrar o ponto ótimo, foi utilizado o software Statística 12.0, e os resultados obtidos são mostrados na Figura 21.

Os dois primeiros gráficos observados (da esquerda para a direita) mostram o comportamento do número kappa em função da cada um dos fatores independentes. O terceiro gráfico mostra a desejabilidade do número kappa, sendo 0 (desejabilidade mínima) para número kappa igual a 107,7 e 1 (desejabilidade máxima), para número kappa igual a

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

41,7. Para os gráficos centrais, observa-se a resposta obtida para o rendimento bruto em função da variação em cada um dos fatores principais, sendo 0 para rendimento bruto de 32,58% e 1 para número rendimento bruto de 69,10%. Os gráficos inferiores mostram a desejabilidade para cada fator em separado, e a desejabilidade global (0,5427). As linhas vermelhas tracejadas na vertical mostram os valores ótimos para cada variável independente, que foi de 3,0 para $\log(R_0)$ e de 16,25% para o álcali ativo.

Nestas condições, espera-se obter um número kappa de 68,77 para um rendimento bruto igual a 50,82%.

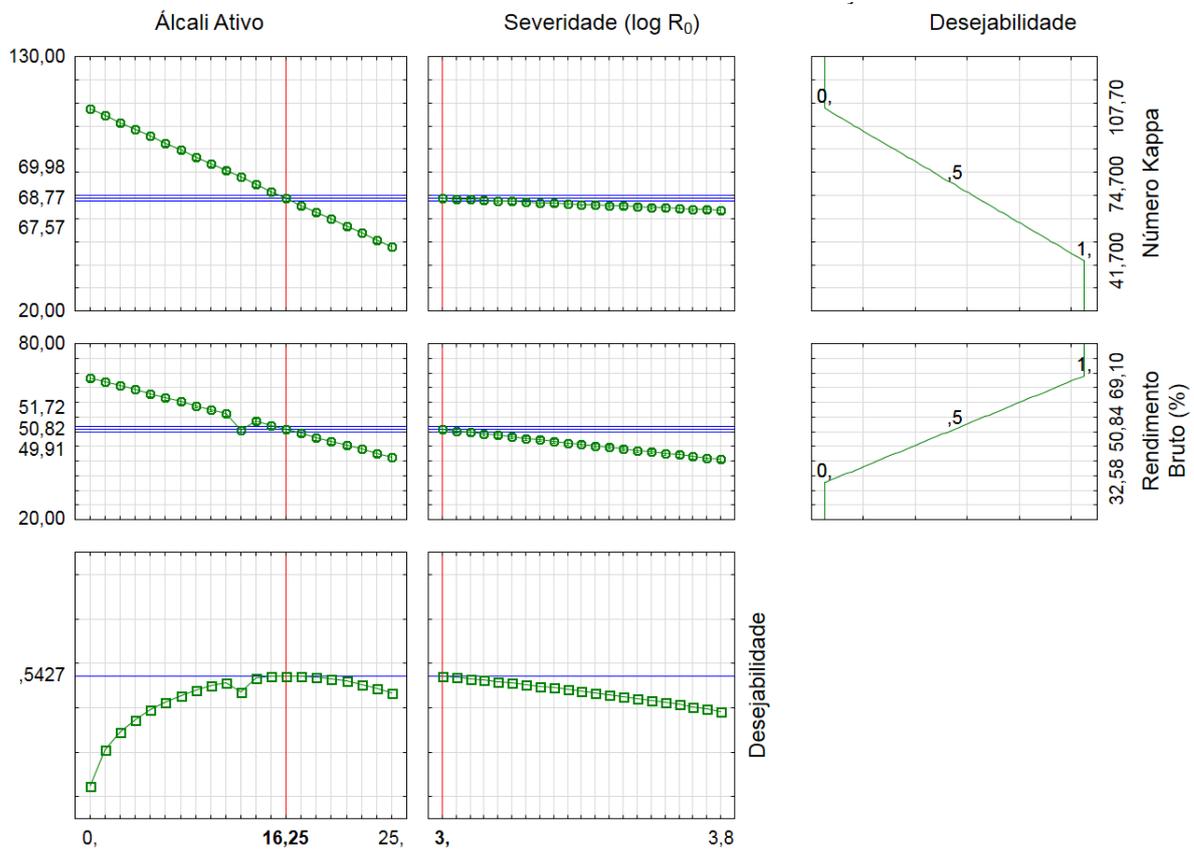


Figura 21. Gráficos obtidos para avaliação do processo de explosão a vapor de talos de fumo e otimização pela função desejabilidade (o autor).

Após a otimização pela função desejabilidade foram realizados dois ensaios nas condições ótimas de operação ($\log 3,0$ e 16,25%), visando a validação dos dados obtidos. Os resultados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados obtidos para validação do ponto ótimo (o autor).

Parâmetro	Resultados
Rendimento Bruto (% m/m)	52,2 ± 1,7
Rendimento Total (% m/m)	29,3 ± 1,1
α-celulose ^(a)	61,0 ± 1,4
Número kappa	70,8 ± 2,3
Remoção de lignina (% m/m)	51,4 ± 1,3

Nota: ^(a) valor calculado em relação à polpa branqueada

Os resultados experimentais (rendimento bruto/número kappa) apresentam excelente concordância com o predito pela função desejabilidade. Assim, os resultados dos ensaios nas condições ótimas de operação indicam boa reprodutibilidade dos experimentos.

A remoção de lignina foi satisfatória, considerando o baixo tempo empregado no processo (6,8 min), indicando que a taxa das reações de deslignificação é mais significativa no início do processo. Kleinert (1966, apud BARRICHELO e FOELKEL, 1975) em seus estudos pioneiros sobre deslignificação rápida em fase vapor, teoriza sobre os mecanismos de deslignificação, e suas diferentes taxas de reação ao longo do processo. Segundo o autor, a taxa de reação inicial de deslignificação é mais elevada em relação a taxa de reação da lignina presente na polpa ao final do cozimento. O autor atribui isto ao fato da lignina sofrer modificações estruturais ao longo do tempo, e se tornar menos solúvel que a lignina inicialmente presente na madeira, verificando também grande influência da temperatura sobre o comportamento da lignina residual. Processos com baixas temperaturas e por longos períodos de tempo acarretam em modificações estruturais mais intensas, dificultando a remoção da lignina residual. Em altas temperaturas e curtos períodos de tempo, a remoção da lignina é facilitada, visto que a mesma não sofre modificações estruturais drásticas.

O número kappa obtido, avaliado sob o ponto de vista econômico em um processo de polpação de madeira convencional, é considerado elevado para que esta polpa seja submetida ao branqueamento (o número kappa ideal situa-se entre 17 e 20), pois é menos oneroso remover lignina através da digestão do que pelo branqueamento, visto que na primeira etapa é possível recuperar os reagentes utilizados (ASSUMPCÃO *et al*, 1988). Contudo, o baixo tempo de processo permitiu que a polpa obtida não sofresse alterações significativas na lignina residual, o que foi comprovado pela facilidade no posterior branqueamento. O procedimento utilizado para esta finalidade foi o mesmo indicado no item 4.2.7. A Figura 22

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

apresenta uma fotografia das fibras obtidas no ensaio definido pela função desejabilidade após a explosão, lavagem e branqueamento.



Figura 22. Aspecto da polpa obtida em diferentes estágios do processo. Nota: a) fibras e licor residual recolhidos do tanque de descarga; b) esta mesma polpa após lavagem; c) após branqueamento (o autor).

5.3 REFINAÇÃO DAS FIBRAS

As amostras de fibras celulósicas obtidas nos ensaios definidos pela função desejabilidade foram submetidas à moagem/refinação. Da mesma forma, amostras de polpa de celulose comercial (eucalipto) foram submetidas à moagem nas mesmas condições operacionais. Para ambas as polpas, a cada hora de processamento foram coletadas alíquotas e armazenadas em recipientes de plástico com tampa, adicionando-se algumas gotas de clorofórmio para evitar uma possível proliferação de micro-organismos.

Durante a refinação da polpa de talos de fumo foi observada uma elevada capacidade de absorção de água durante a primeira hora de processamento. Após aproximadamente 90 minutos, a polpa adquiriu um aspecto gelatinoso, assim permanecendo até o final do processo (Figura 23). No ensaio conduzido com a polpa de celulose comercial (eucalipto), o aspecto gelatinoso foi visualizado somente após a terceira hora de processamento no moinho. Tal dificuldade na delaminação das fibras oriundas de folhosas também foi observada por Stelte e Sanadi (2009, apud VIANA, 2013). Os autores utilizaram o mesmo modelo de moinho empregado neste trabalho, e observaram que mesmo após 75 passes, a estrutura das fibras permaneceu ileso. Iwamoto *et al.* (2007), observaram que após 5 passes, a maior parte dos traqueídeos de uma polpa de *Pinus radiata* já havia sido delaminada, sendo que acima de 15 passes não foram observadas alterações na morfologia das nanofibras, assim como na extensão da fibrilação. Isto também pôde ser observado no presente trabalho, ou seja, após 90 minutos (equivalente a aproximadamente 17 passes) não foram observadas modificações consideráveis da aparência.

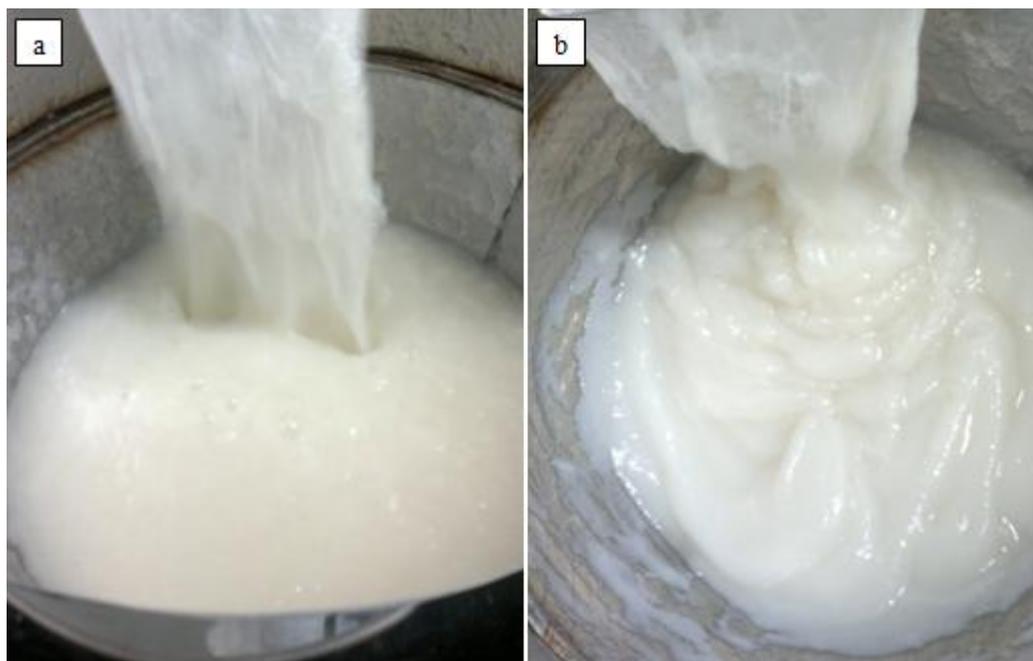


Figura 23. Comportamento em relação à aparência da polpa celulósica durante a refinação. Nota: a) início da refinação; b) após decorridas 2 horas (o autor).

Uma pequena amostra da polpa de talos de fumo coletada na segunda hora de processamento foi dissolvida até uma consistência de 0,5% (m/v) de fibras, e submetida à ultrassonificação em um sonificador SONICS, modelo vibra-cell, pelo tempo de 1 minuto para melhorar a dispersão das fibras e remover as bolhas de ar. Após a dispersão, pôde-se notar boa transparência e um aspecto gelatinoso, características comumente presentes nos chamados hidrogéis de MFC/NFC, como pode ser visto comparativamente na Figura 24.

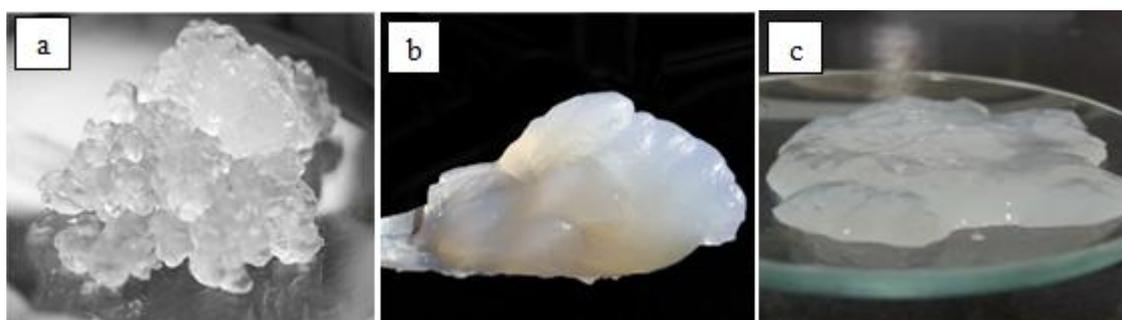


Figura 24. Aspecto de alguns hidrogéis de MFC. Em a) MFC produzida pela Innventia, na Suécia (adaptado de Innventia, 2015); b) MFC de eucalipto pré-tratada enzimaticamente, fornecida pelo Instituto Tecnológico FCBA, na França (adaptado de Lavoine *et al.*, 2012); c) hidrogel de NFC contendo 0,5% (m/v) de nanofibras de talos de fumo (o autor).

5.3.1 Energia específica de refinação e resistência à drenagem das polpas

Os resultados do °SR para as polpas de talos de fumo e de celulose de eucalipto nos diferentes tempos de refinação, assim como a energia específica relacionada, são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. °SR e energia específica de refinação nos diferentes tempos de processamento (o autor).

Tempo (h)	E _{esp} (kWh/t) ^a	°SR	
		Celulose de talos de fumo	Celulose comercial de eucalipto
0	0	46	20
1	1267	90	54
2	2533	10	85
3	3800	10	10
4	5067	9	11

Nota: ^a valor obtido pela Equação 9.

A partir da Tabela 9 é possível observar que a celulose de talos de fumo apresenta um °SR inicial maior do que a celulose de eucalipto. O °SR mais elevado da celulose de talos de fumo pode estar relacionado ao efeito de fibrilação promovido pelo processo de explosão a vapor. As fibrilas e os capilares retêm água, de forma que o seu incremento tende a promover um aumento da quantidade de água retida, em decorrência da tensão superficial (PIRES et al., 1988).

A menor retenção de água pelas fibras de celulose de eucalipto em relação ao de talos de fumo pode ser também devido ao processo de secagem a que primeiras foram submetidas. Segundo Wågberg (2009), fibras que foram secas quando novamente transformadas em polpa adsorvem menor quantidade de água que fibras nunca secas. Este efeito se deve ao fechamento irreversível de parte dos poros durante a secagem, o que acaba por restringir a penetração da água para o interior das fibrilas, dificultando o seu inchamento.

Após a primeira hora de processamento no moinho (1267 kWh/ton), a polpa celulósica de talos de fumo teve aumento do °SR para 90. De acordo com a norma empregada, este °SR já está no limite de validação e confiabilidade do resultado (estipulado entre 10 e 90). Para a mesma energia específica empregada (1267 kWh/ton), o °SR da celulose de eucalipto foi 54.

Com aplicação de 2533 kWh/ton, as fibras de talos de fumo não ficaram retidas na tela do equipamento, ocasionando um °SR baixo e invalidando a medição. Nesta condição, a polpa de celulose de eucalipto teve o °SR aumentado para 85. Para energias específicas de

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3800 e 5067 kWh/t, as fibras de ambas as polpas foram arrastadas através da tela, acarretando em resultados do °SR que não podem ser validados. Os resultados do °SR abaixo do limite inferior de validade do método pode ser atribuído aos extensos efeitos de corte e fibrilação à que as fibras foram submetidas, cujo tamanho reduzido não possibilita que fiquem retidas na tela do equipamento.

O método para a determinação do °SR foi desenvolvido para a indústria de papel, e tem a finalidade de avaliar a eficiência no processo de refinação do papel, o qual é conduzido de forma mais branda do que no processo utilizado neste trabalho. Apesar disto, os resultados do °SR confirmam que as fibras de talos de fumo foram mais suscetíveis à ação de fibrilação do que as fibras de eucalipto, considerando uma mesma energia específica empregada (até 2533 kWh/t).

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO

As micrografias eletrônicas das fibras celulósicas que não foram submetidas à refinação revelaram diferenças morfológicas entre as fibras de talos de fumo e as fibras celulósicas de eucalipto. Enquanto as fibras de talos de fumo apresentam perfil achatado, com maior largura e menor comprimento, as fibras de eucalipto mostram-se mais alongadas e estreitas, conforme pode ser visto na Figura 25.

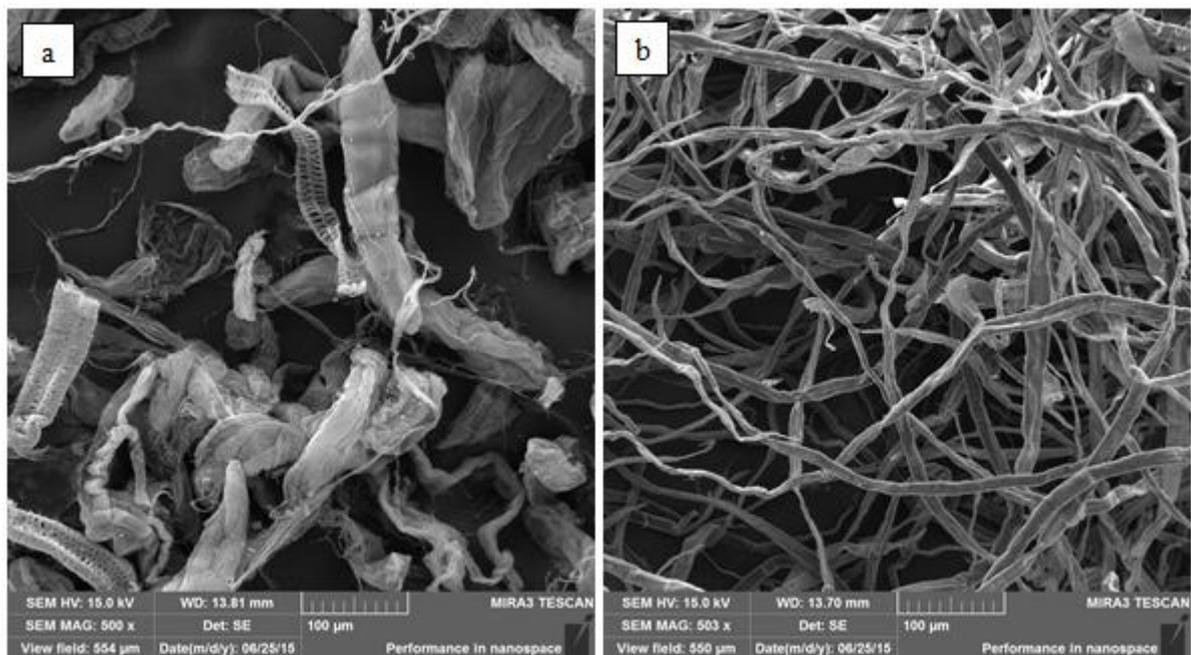


Figura 25. Micrografias de fibras celulósicas não refinadas. Em a) fibras celulósicas de talos de fumo e em b), fibras celulósicas de eucalipto. Magnificação de 500x (o autor).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Empregando uma maior magnificação (Figura 26), pode-se notar também que as fibras de talos de fumo apresentam fibrilação parcial nas paredes externas, efeito que pode ser atribuído ao processo de explosão a vapor. As fibras de celulose de eucalipto, por sua vez, mostram-se mais coesas e sem fibrilação na superfície externa.

A fibrilação parcial nas paredes externas das fibras de talos de fumo é um dos possíveis fatores responsáveis pelo SR mais elevado desta polpa em relação as fibras de eucalipto. Esta delaminação permite maior retenção de água, já que uma maior área de fibrilas expostas aumenta a quantidade de água retida por estas e pelos seus capilares (PIRES *et al.*, 1988). A ruptura das camadas externas facilita a entrada de água para as camadas interiores da fibra, promovendo o seu “inchamento”. O inchamento ocorre devido a novas ligações de hidrogênio formadas entre a água e frações amorfas da celulose e as hemiceluloses, sendo associado como um dos efeitos da refinação (PIRES *et al.*, 1988; ANNERGREN e HAGEN, 2009).

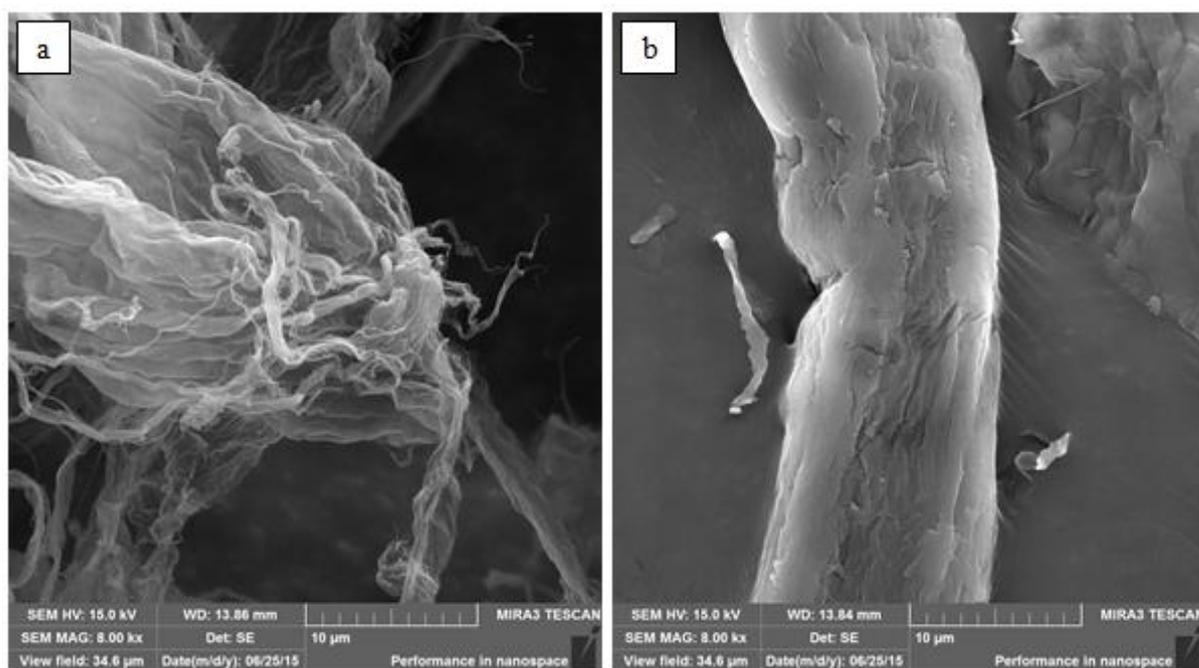


Figura 26. Micrografias de fibras celulósicas não refinadas. Em a), fibras celulósicas de talos de fumo e em b), fibras celulósicas de eucalipto. Magnificação de 8.000x (o autor).

As micrografias das polpas celulósicas de talos de fumo após 2 horas de processamento no moinho podem ser vistas na Figura 27.

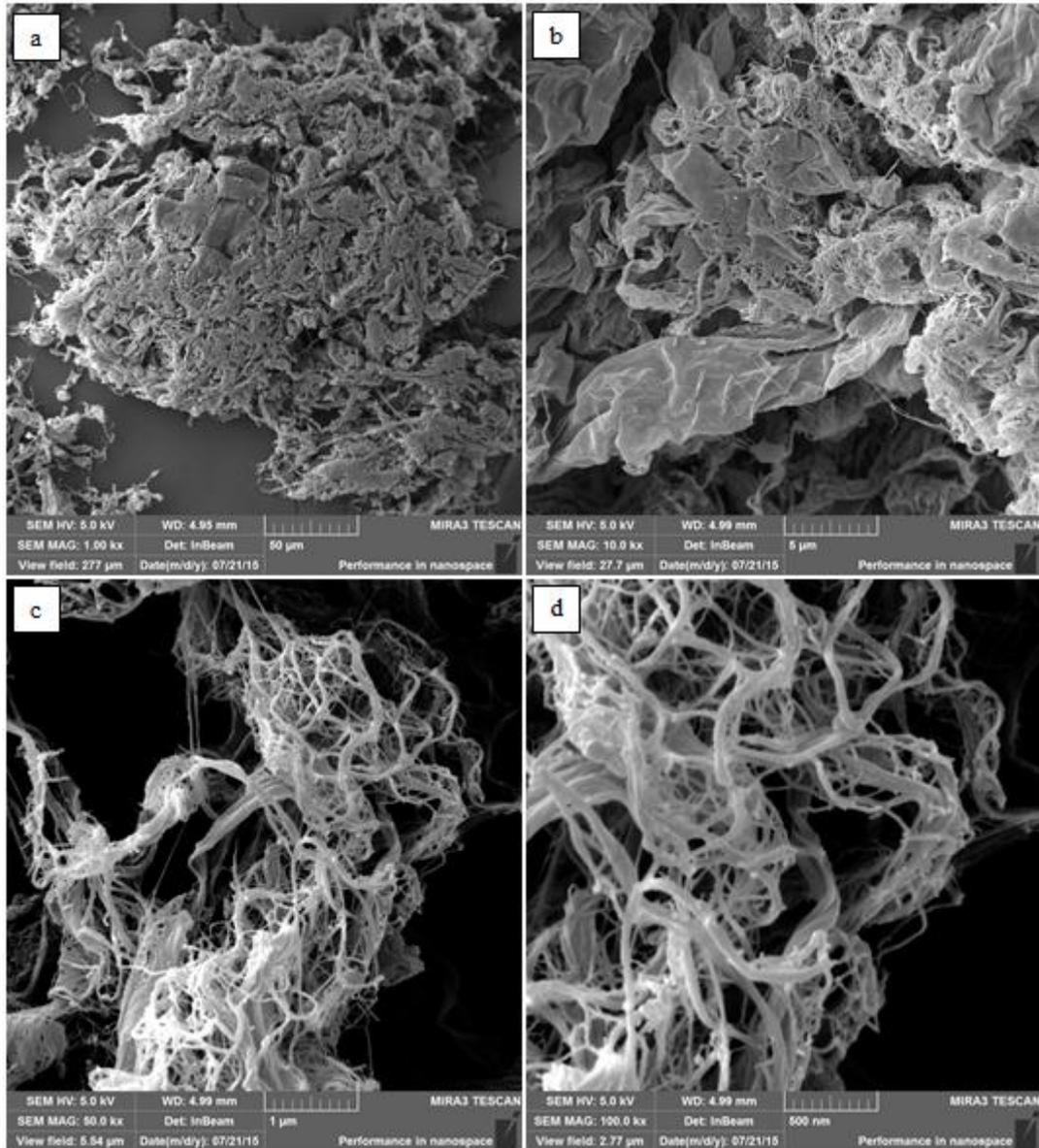


Figura 27. Micrografias de fibras celulósicas de talos de fumo após 2 horas de refinação. Em a) 1.000x, b) 10.000x, c) 50.000x, d) 100.000x (o autor).

Em 27-a, observa-se um aglomerado de fibras delaminadas, e com maior magnificação (27-b) a presença de algumas fibras intactas. Uma das regiões com maior fibrilação foi ampliada, sendo apresentada na Figura 27-c. Nesta imagem é possível perceber que a refinação provocou a fibrilação de todas as camadas das fibras. Na Figura 27-d é possível observar melhor a separação das microfibrilas.

As micrografias das polpas celulósicas de talos de fumo após 4 horas de refinação são apresentadas na Figura 28.

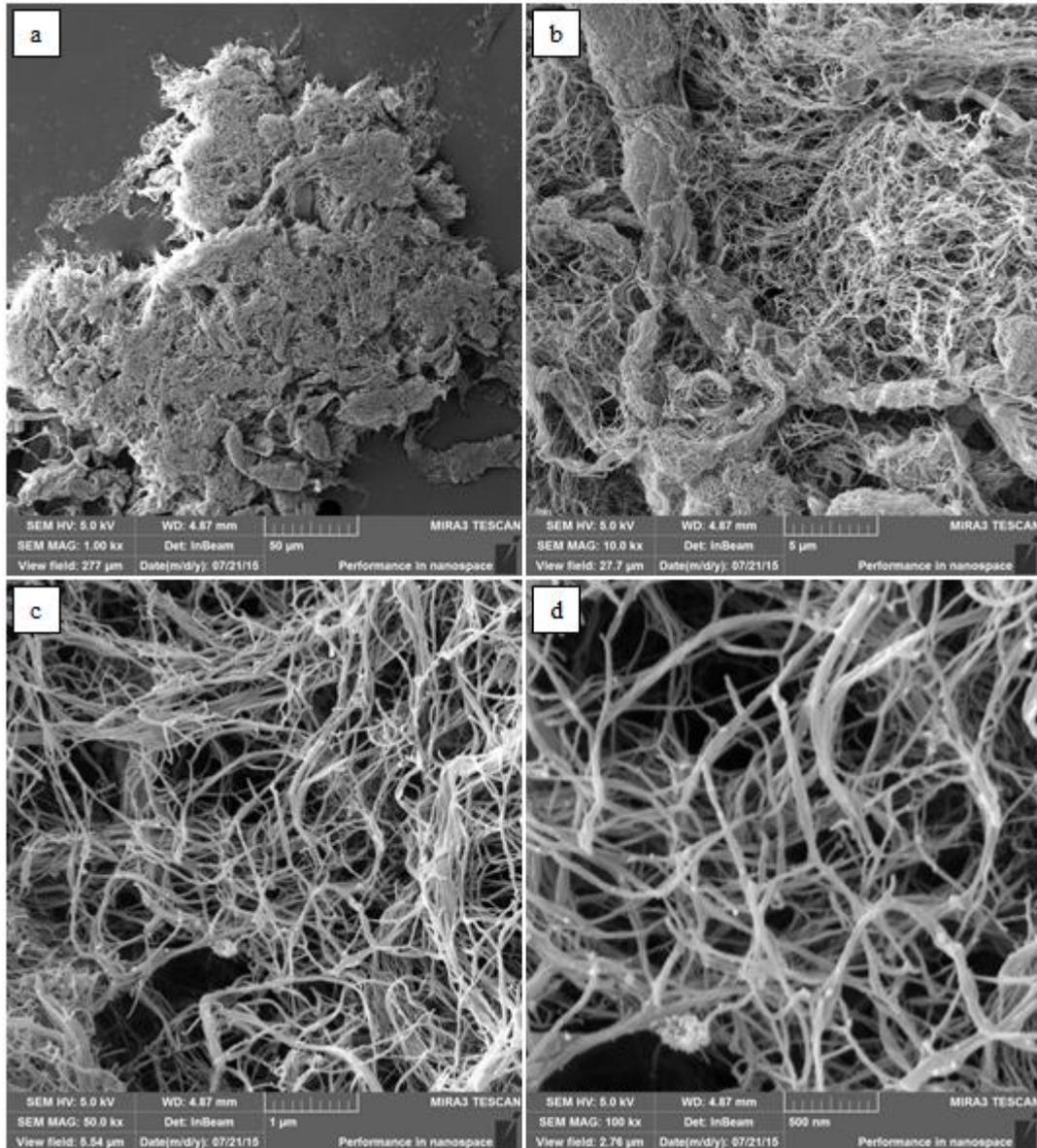


Figura 28. Micrografias de fibras celulósicas de talos de fumo após 4 horas refinação. Em a) 1.000x, b) 10.000x, c) 50.000x, d) 100.000x (o autor).

Nas imagens 28-a e 28-b, observa-se que o maior tempo de refinação permitiu que os efeitos de fibrilação fossem ampliados. Além disto, a fibrilação foi mais homogênea, e aumentou a presença de microfibrilas (28-c e 28-d), mesmo não havendo alteração visualmente perceptível no aspecto do hidrogel formado após 90 minutos de processamento no moinho.

As micrografias para a polpa celulósica de eucalipto após duas horas de refinação são mostradas na Figura 29.

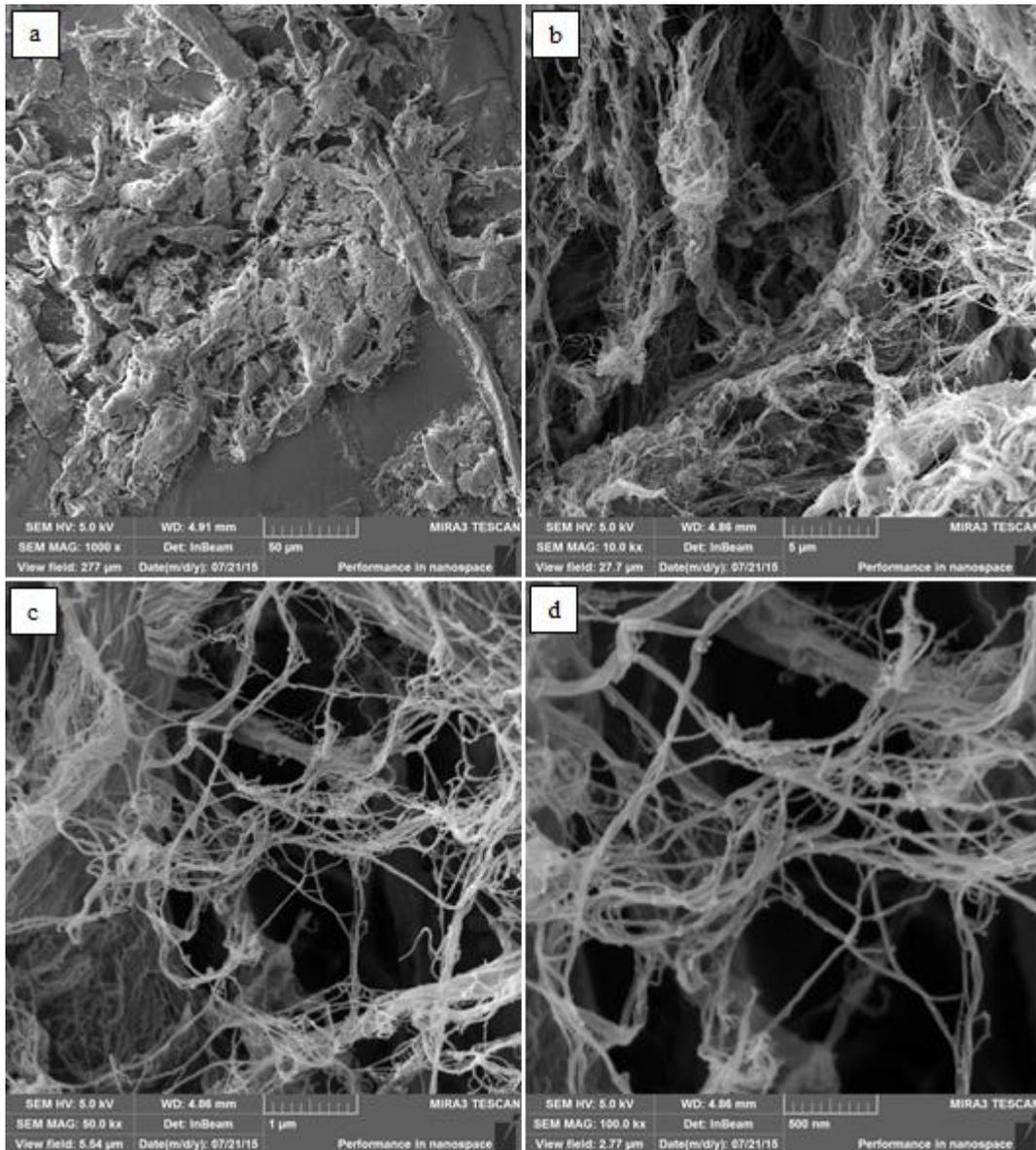


Figura 29. Micrografias de fibras celulósicas de eucalipto após 2 horas de refinação. Em a) 1.000x, b) 10.000x, c) 50.000x, d) 100.000x (o autor).

Por meio das micrografias, observa-se que com duas horas de refinação o nível de fibrilação foi insuficiente para uma delaminação completa das fibras, atingindo somente a parede primária e criando teias de microfibrilas emaranhadas (29-b). Ocorre também a presença de fibras incólumes (29-a).

Para 4 horas refinação, as micrografias são mostradas na Figura 30.

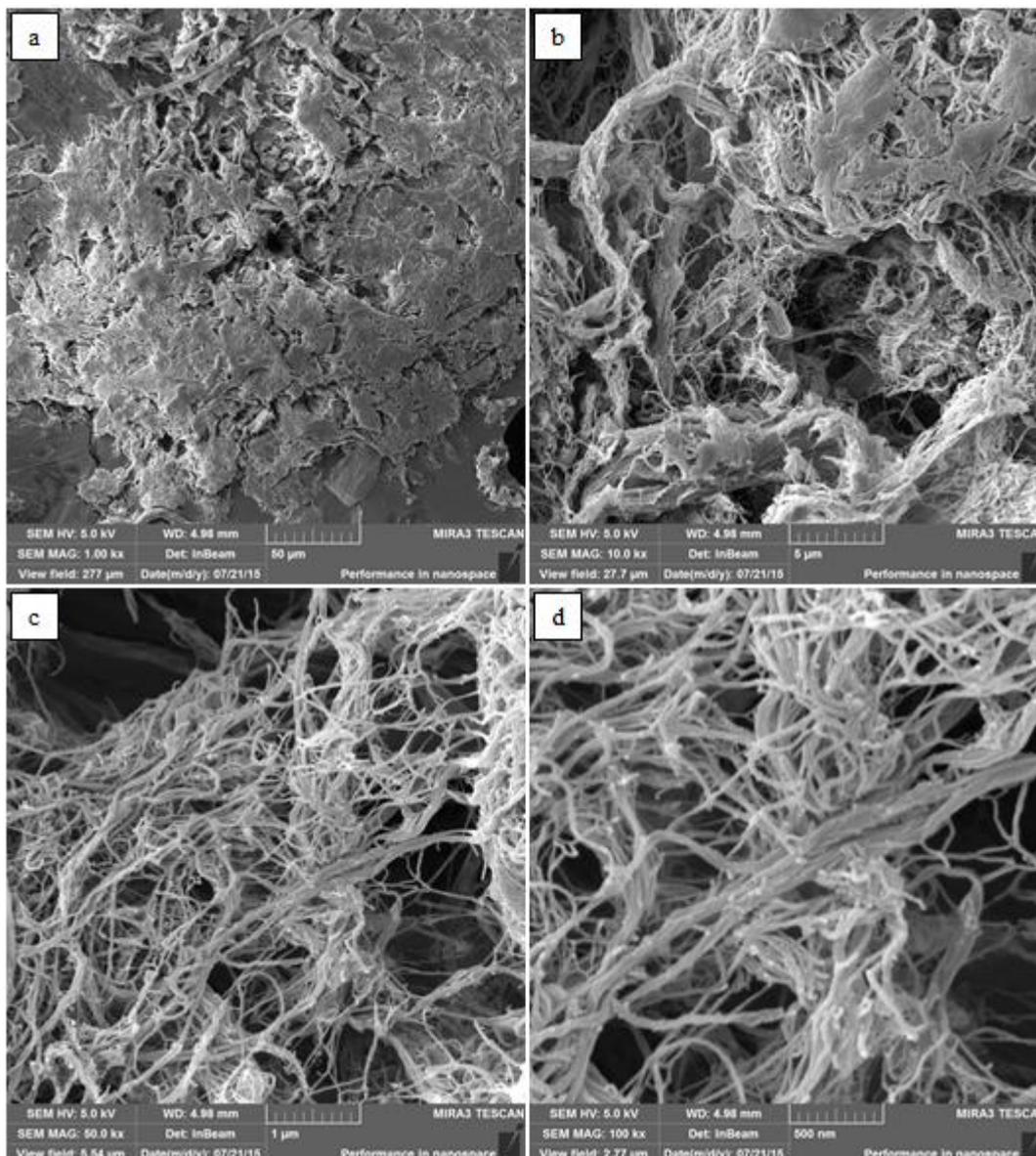


Figura 30. Micrografias de fibras celulósicas de eucalipto após 4 horas de refinação. Em a) 1.000x, b) 5.000x, c) 50.000x, d) 100.000x (o autor).

Após 4 horas, a fibrilação foi suficiente para atingir as camadas internas de parte das fibras, pelas microfibrilas que podem ser vistas em 30-c e 30-d. Contudo, observa-se em 30-a e 30-b a ocorrência de algumas regiões parcialmente fibriladas, o que confirma a dificuldade na delaminação de fibras de eucalipto, relatadas por Stelte e Sanadi (2009, apud VIANA, 2013).

Tendo em vista que ambas as amostras de celulose submetidas à 2 horas de refinação não apresentaram fibrilação satisfatória, para as discussões subsequentes, serão denominadas nanofibras somente aquelas submetidas à 4 horas de refinação.

5.5 ANÁLISE NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os resultados das análises de FTIR para as amostras de talos brutos (TBR), pré-extraídos (TPE), livre de extrativos (TLE) e a após explosão a vapor (TEX), nas condições otimizadas de operação do reator de explosão a vapor, são apresentadas na Figura 31.

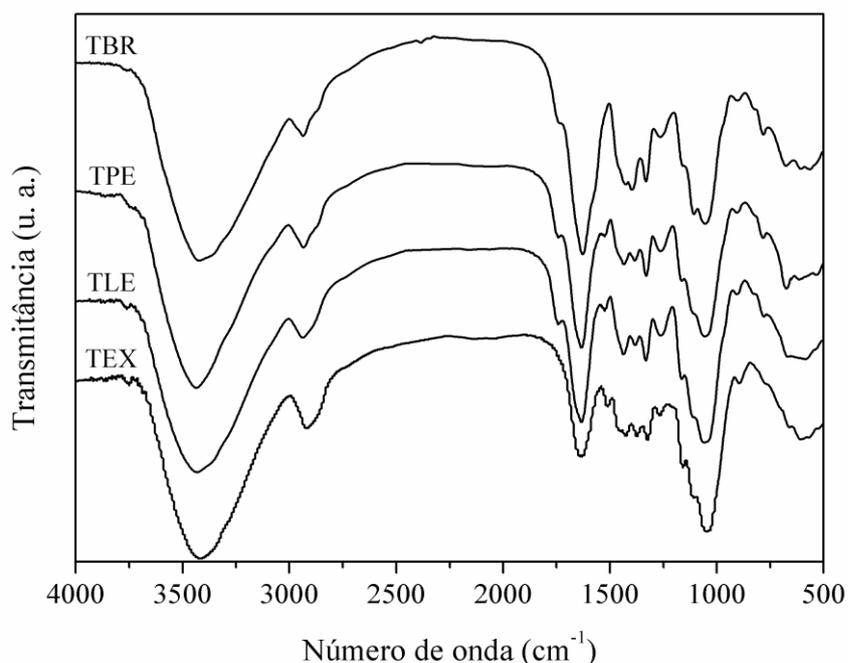


Figura 31. Espectros de transmitância na região do infravermelho para amostras de talos brutos (TBR), pré-extraídos (TPE), livre de extrativos (TLE) e talos explodidos nas condições otimizadas (TEX).

Observou-se um espectro de transmitância semelhante para os talos de fumo em todas as amostras. Entre 3700 e 3100 cm^{-1} ocorrem vibrações das ligações O-H (KAUSHIK E SINGH, 2010; PRASAD *et al.* 2011) e em 2900 cm^{-1} , alongação dos grupos C-H assimétricos (GÓMES-SIURANA *et al.*, 2013). Entre 1600 e 1680 cm^{-1} ocorre a alongação das ligações C=C saturadas (GÓMES-SIURANA *et al.*, 2013) e em 1630 cm^{-1} vibrações dos grupos carboxílicos (McCANN *et al.*, 1994; PRASAD *et al.* 2011).

Em relação aos possíveis efeitos das extrações sólido-líquido sobre as bandas de transmitância, foi observado somente a suavização de picos nas regiões abaixo de 1500 cm^{-1} , onde não se pode atribuir prontamente assinaturas para vibrações particulares, uma vez que nesta região ocorrem efeitos complexos que se sobrepõem (McCANN *et al.*, 1994).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com relação à amostra que foi submetida à explosão a vapor (TEX), foi observado a suavização de um pequeno pico em 1738 cm^{-1} , que pode ser atribuído tanto a grupos acetil e éster urônicos das hemiceluloses, quanto a ligações éster dos grupos carboxílicos dos ácidos p-cumárico da lignina (KAUSHIK e SINGH, 2010), indicando que estes constituintes tenham sido removidos parcialmente durante o processo de explosão a vapor.

Os espectros no infravermelho obtidos para as amostras de celulose de talos de fumo branqueadas (T0) e da celulose comercial de eucalipto (E0), ambas antes de serem submetidas à refinação, são apresentados na Figura 32.

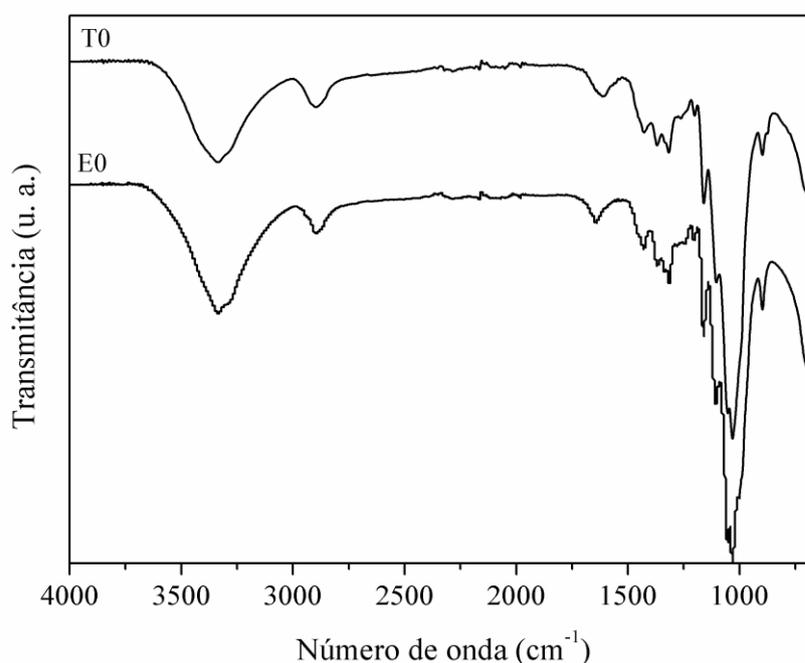


Figura 32. Espectros de transmitância na região do infravermelho para as duas amostras de celulose não refinadas. Nota: T0- celulose branqueada de talos de fumo; E0- celulose comercial de eucalipto (o autor).

Observa-se picos de transmitância coincidentes para ambas as amostras de celulose, o que denota que a celulose obtida por explosão a vapor não sofreu alterações na natureza das ligações químicas durante todas as etapas de processamento. Entre 3700 e 3100 cm^{-1} ocorrem vibrações das ligações O-H, enquanto em 2900 cm^{-1} ocorre a elongação dos grupos C-H assimétricos (KAUSHIK e SINGH, 2010). O pico em 1450 cm^{-1} é devido à vibração de flexão das ligações C-H. Entre 1200 e 1050 cm^{-1} ocorre a elongação dos grupos carbonila. Em 894 cm^{-1} , ocorre a elongação das ligações dos grupamentos β -glicosídicos típicos da celulose (CIOLACU *et al.*, 2011; KAUSHIK e SINGH, 2010).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.6 ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTG)

A análise térmica dos talos brutos (TBR), pré-extraídos (TPE) e livre de extrativos (TLE) é mostrada na Figura 33.

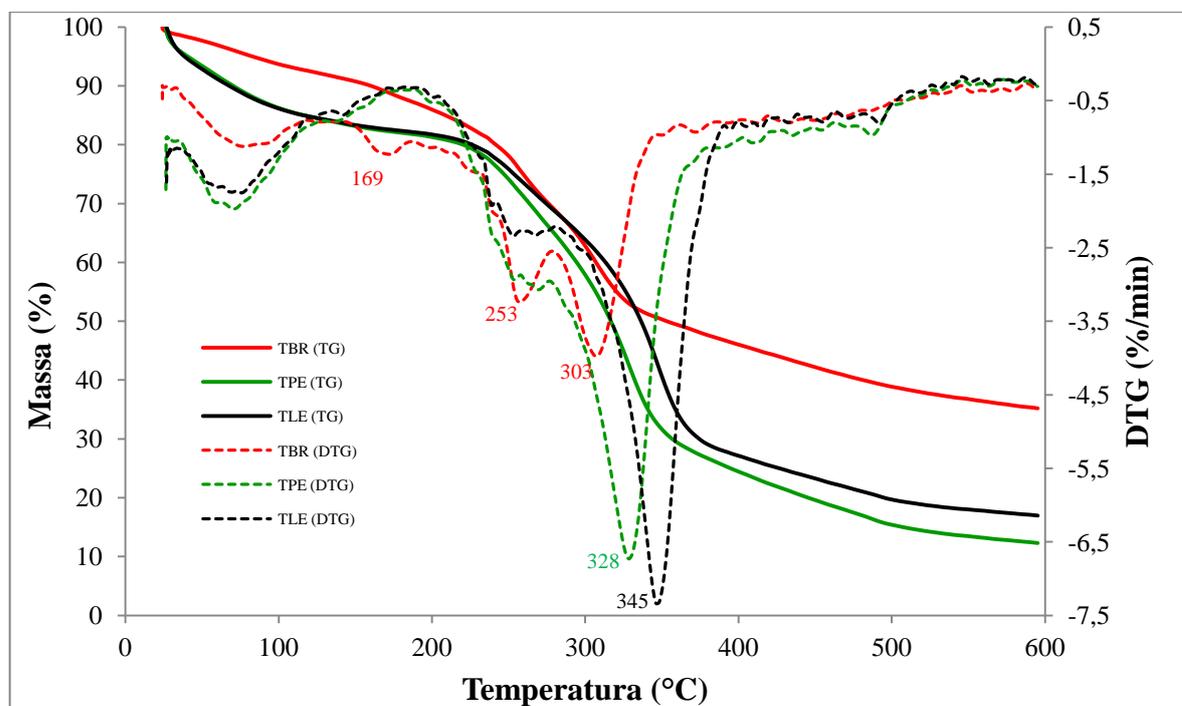


Figura 33. TGA para os talos de fumo brutos, pré-extraídos e livre de extrativos. Nota: TBR – Talos brutos; TPE – Talos pré extraídos; TLE – Talos livre de extrativos; TG – Curva termogravimétrica; DTG – Derivada primeira desta curva (o autor).

Para a amostra TBR, quatro diferentes picos de degradação térmica são evidenciados na DTG. O primeiro pico (80°C) está associado à máxima taxa de perda de umidade residual retida na estrutura dos talos (SUNG e SEO, 2008). Entre 120 e 230°C (taxa de reação máxima em 169°C) ocorre a degradação de compostos voláteis e constituintes não poliméricos (SUNG e SEO, 2008; GÓMES-SIURANA *et al.*, 2013). O pico a 253°C está associado à degradação térmica das hemiceluloses e das pectinas presentes no talo bruto (SUNG e SEO, 2008; MURAMATSU *et al.*, 1979), enquanto o pico a 303°C está associado a degradação da celulose (SUNG e SEO, 2008; GÓMES-SIURANA *et al.*, 2013).

Para as amostras TPE e TLE, a faixa de perda de umidade é coincidente com a amostra de talos brutos. No entanto, não é possível identificar o pico referente à degradação térmica dos compostos voláteis. Na região de degradação das pectinas e hemiceluloses, as amostras TPE e TLE apresentam dois pequenos eventos, em 249°C e 265°C. Segundo

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Muramatsu *et al.* (1979) os padrões de decomposição das pectinas presentes no tabaco são altamente influenciáveis pela presença de sais inorgânicos, que variam de acordo com a espécie (SUNG e SEO, 2008). A presença dos referidos ombros indica a remoção das pectinas das amostras TPE e TLE, visto que hemiceluloses não são removidas por extrações com água quente.

A análise térmica das fibras obtidas após ensaio de explosão a vapor nas condições otimizadas (TEX), destas mesmas fibras branqueadas (T0), da celulose comercial de eucalipto (E0), das nanofibras de talos de fumo (T4) e das nanofibras de celulose de eucalipto (E4) após 4 horas de refinação são apresentados na Figura 34.

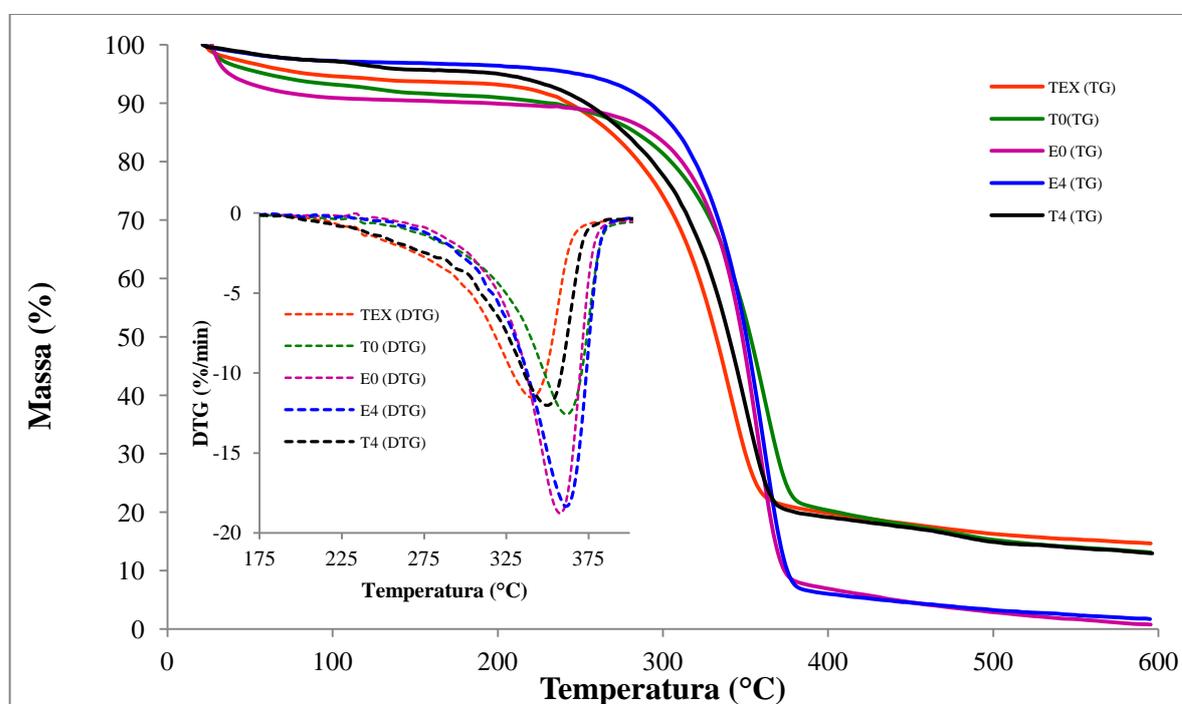


Figura 34. Análise térmica das amostras de talos de fumo explodidas (TEX), explodidas e branqueadas (T0), celulose comercial de eucalipto (E0), nanofibras de talos de fumo após 4 horas de refinação (T4) e nanofibras de celulose comercial de eucalipto após 4 horas de refinação (E4). Nota: TG – curva termogravimétrica de perda de massa; DTG – Derivada primeira desta curva (o autor).

As amostras de fibras branqueadas (T0) e celulose comercial de eucalipto (E0) apresentaram a sua taxa máxima de degradação térmica a 360 e 358°C, respectivamente. Os referidos picos possivelmente estejam associados à degradação da celulose presente nas amostras. As fibras explodidas (TEX) apresentaram a taxa máxima de degradação térmica a 340°C. A menor temperatura da taxa de degradação da referida amostra pode estar associada à presença de material não celulósico, como hemiceluloses e lignina residuais. Com o processo de branqueamento, estes constituintes (hemiceluloses/lignina) são totalmente

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

removidos da amostra, conferindo um maior grau de ordem estrutural para celulose remanescente, e conseqüentemente, maior estabilidade térmica (KAUSHIK e SINGH, 2010).

A amostra T4 apresentou a sua taxa máxima de degradação térmica a aproximadamente 353°C, revelando a influência do processo de refinação para a redução da estabilidade térmica. Segundo Lavoine *et al.*, (2012), o processo de secagem de celulose microfibrilada (MFC) tem grande influência nas características de degradação térmica. Durante a obtenção de MFC, elevados níveis de fibrilação são alcançados, o que causa um aumento no número de ligações de hidrogênio entre as microfibrilas e a água. Durante secagem a água é removida, promovendo a formação de pequenos aglomerados de fibras. Tendo em vista a maior área de contato formada, a degradação térmica de uma microfibrila induz com maior facilidade a degradação da microfibrila vizinha, e assim sucessivamente.

A taxa máxima de degradação térmica da amostra E4 (aproximadamente 360°C) foi semelhante ao observado para esta amostra não refinada (E0), indicando que o processo de refinação não modificou de forma a estabilidade térmica desta amostra. Como relatado por Lavoine *et al.*, (2012), processos mecânicos de obtenção e secagem de MFC acarretam na diminuição da estabilidade térmica do material. Isto pode ser devido à heterogeneidade observada na fibrilação, onde a amostra submetida à análise térmica poderia conter um percentual elevado de fibras não delaminadas e/ou parcialmente delaminadas, apresentando assim características semelhantes ao material não refinado.

5.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os índices de cristalinidade obtidos para as amostras de celulose de talos de fumo (T0 e T4) e eucalipto (E0 e E4) são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Índices de cristalinidade celulose de talos de fumo e eucalipto nos tempos de 0 e 4 horas de refinação (o autor).

Amostra	Índice de cristalinidade (%)^a
T0	66,45
T4	63,80
E0	82,56
E4	72,86

Nota: ^a resultados obtido de acordo com a equação 12.

As amostras (T0/E0) não submetidas ao processo de refinação (tempo zero) apresentaram maior índice de cristalinidade em relação às amostras (T4/E4) submetidas ao

processo de refinação. Lengowski *et al.* (2013) obtiveram índice de cristalinidade de 79,22% para celulose kraft branqueada de *Eucalyptus* ssp. , enquanto Lavoratti *et al.* (2016) obtiveram índice de cristalinidade de 83,50% para celulose kraft branqueada de *Eucalyptus* sp.

O índice de cristalinidade da amostra T0 é inferior ao da amostra E0. De acordo com Silva *et al.* (2011), a formação de regiões cristalinas na celulose resultam da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose, controlada por processos enzimáticos. Além disto, as características de biossíntese dos materiais lignocelulósicos variam de acordo com as espécies vegetais, assim como fatores associados ao seu desenvolvimento (D'ALMEIDA, 1988). O menor índice de cristalinidade da amostra T0 também pode ser relativo ao processo de branqueamento empregado, pois pode ocorrer a clivagem aleatória da celulose em cadeias acessíveis dentro dos domínios cristalinos, contribuindo assim para o aumento do caráter amorfo (AZEVEDO, 2011).

Para as amostras T4 e E4 (4 horas de refinação) observa-se uma redução do índice de cristalinidade, sendo mais acentuado para a amostra E4. Este comportamento foi verificado por Iwamoto *et al.* (2007), Lengowski *et al.* (2013) e Lavoratti *et al.* (2016) empregando o mesmo modelo de moinho utilizado neste trabalho. Segundo estes autores, o processamento mecânico fragmenta domínios cristalinos devido à alta taxa de cisalhamento, favorecendo o aparecimento de estruturas amorfas. Lavoratti *et al.* (2016) obtiveram uma redução de 83,5 para 78,3% no índice de cristalinidade empregando 4 horas de refinação, enquanto Iwamoto *et al.* (2007), utilizando polpa de dissolução de *Pinus radiata*, verificou uma redução de 60,0 para valores próximos a 40 % após 30 passes pelo moinho.

Os difratogramas obtidos para as fibras celulósicas de talos de fumo e de eucalipto, com 0 e 4 horas de refinação são apresentados na Figura 33. Observa-se que os picos correspondentes aos planos cristalográficos da celulose cristalina do eucalipto são mais acentuados que para a celulose de talos de fumo, mesmo após a refinação.

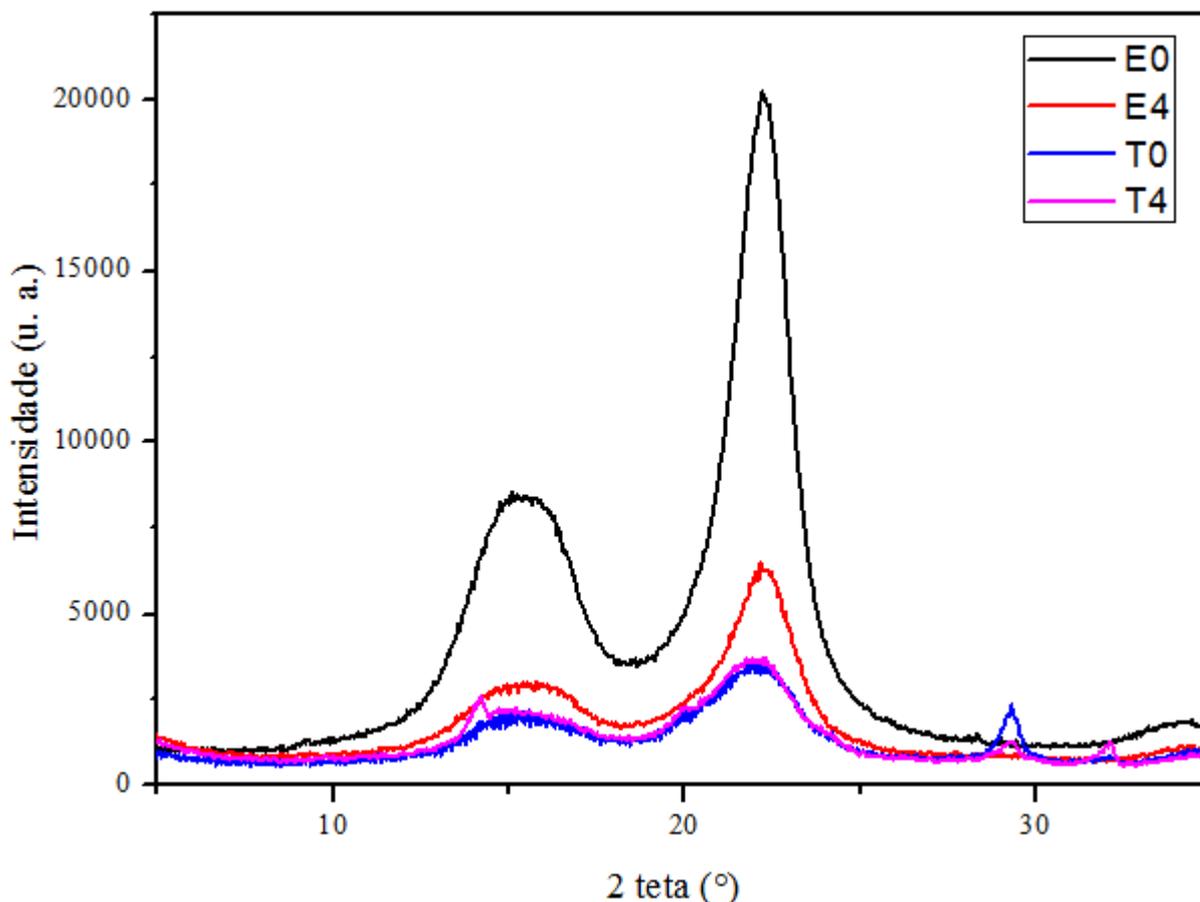


Figura 35. Difratogramas obtidos para as amostras T0, T4, E0 e E4 (o autor).

5.8 DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO DO LICOR NEGRO

O resultado obtido para o poder calorífico dos sólidos presentes no licor negro residual da polpação de talos de fumo foi de $14,88 \pm 0,76 \text{ MJ. kg}^{-1}$. Este resultado está entre os valores típicos para poder calorífico superior determinados para os sólidos presentes no licor resultante da polpação *kraft* de espécies folhosas (13 MJ. kg^{-1}) e coníferas ($15,5 \text{ MJ. kg}^{-1}$) (SIXTA, 2006). De acordo com Assumpção *et al.* (1988) estes valores ficam entre $12,1$ e $15,4 \text{ MJ. kg}^{-1}$, o que caracteriza os sólidos presentes no licor como um combustível pobre quando comparado com petróleo ou carvão. Tais valores, todavia, são suficientes para suportar sua combustão nas condições empregadas nas caldeiras de recuperação.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir para os respectivos objetivos específicos (em itálico), que:

Projetar um reator de explosão a vapor para a realização dos ensaios:

- a) o reator projetado atendeu as necessidades para a execução do trabalho no que se refere aos efeitos esperados de fibrilação e deslignificação, assim como aspectos de segurança operacional.

Caracterizar os talos de fumo oriundos de uma indústria do setor fumageiro da região de Santa Cruz do Sul quanto a seus constituintes principais:

- a) os resíduos (talos de fumo) utilizados apresentam elevado teor de extrativos totais (49,92%) e também elevado teor de cinzas (20,78%), devido à grande quantidade de constituintes solúveis e compostos minerais. Baixos teores de α -celulose (20,63%) e lignina (6,93%) também foram observados.

Verificar as condições operacionais (solução química de deslignificação e tempo de reação) mais adequadas do reator de explosão a vapor em função do rendimento e da qualidade (alfa-celulose e teor de lignina residual) da polpa:

- a) a partir da análise estatística foi possível concluir que a concentração de álcali ativo é mais significativa que o fator de severidade para o rendimento bruto e principalmente para o número kappa;
- b) a partir da análise estatística foi possível prever que as condições ótimas de operação do processo são as seguintes: fator de severidade log3,0 e 16,25% para o álcali ativo;
- c) os teores de α -celulose não apresentaram variações significativas em função das condições empregadas na polpação;
- d) o processo de branqueamento utilizado foi eficiente e permitiu a obtenção de fibras com alvura semelhante às polpas comerciais;

Obter nanofibras de celulose com auxílio de moinho micronizador:

- a) o processo de refinação se mostrou mais eficiente na delaminação das fibras para a celulose de talos de fumo do que para a celulose comercial de eucalipto, devido ao menor tempo necessário para a obtenção do hidrogel de nanofibras celulósicas;
- b) o produto obtido após a moagem e ultrassonificação da polpa celulósica conseguida pelo processo de explosão a vapor de talos de fumo apresentou características visuais semelhantes à MFC /NFC comerciais;

Comparar as nanofibras de celulose obtidas no processo com fibras celulósicas comerciais, mediante caracterização química, térmica e morfológica:

- a) o partir das micrografias eletrônicas de varredura, observou-se que as fibras de talos de fumo atingiram graus de fibrilação mais elevados que as fibras de eucalipto para uma mesma energia específica de refinação empregada. O mesmo pode ser comprovado pelo °SR encontrado;
- b) análises de FTIR mostraram espectros coincidentes para as duas celuloses analisadas, o que indica que não houveram mudanças na natureza das ligações químicas na celulose obtida por explosão a vapor em relação à de eucalipto;
- c) análises térmicas mostraram um pico de degradação térmica relativo aos extrativos e pectinas nas amostras brutas de talos de fumo, o que não foi verificado nas amostras pré-extraídas e livre de extrativos. Para as amostras branqueadas, picos que podem ser atribuídos à degradação da celulose foram observados;
- d) as nanofibras de celulose de talos de fumo apresentaram menor estabilidade térmica que as de eucalipto, em virtude do maior nível de fibrilação observado para as primeiras;
- e) análises de DRX mostraram menor índice de cristalinidade para a celulose de talos de fumo em relação à de eucalipto, sendo que após refinação, ambos os índices foram reduzidos devido à fragmentação das regiões cristalinas existentes;
- f) a obtenção de nanofibras de celulose a partir de talos de fumo pode ser uma importante alternativa para reaproveitamento destes resíduos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para prosseguimento das pesquisas no âmbito apresentado neste trabalho:

- a) avaliar a remoção completa dos extrativos presentes nos talos de fumo para estudos relativos à viabilidade de fermentação dos açúcares presentes, destinando o “bagaço esgotado” para polpação e obtenção de celulose;
- b) testar outros agentes químicos de polpação, como licor kraft ou sulfito, além de novas condições operacionais do reator;
- c) avaliar a eficiência de pré-tratamentos enzimáticos para refinação e obtenção de nanofibras de celulose.

8 REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, E. et al. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1468-1475, out. 2011.
- AFUBRA. **Evolução da Fumicultura**. Disponível em: <www.afubra.com.br>. Acesso em: 04 ago. 2014.
- AGRUPIS, S.; MAEKAWA, E.; SUZUKI, K. Industrial utilization of tobacco stalks II: preparation and characterization of tobacco pulp by steam explosion. **Journal of Wood Science**, Shizuoka, v. 46, n. 3, p. 222-229. Jun. 2000.
- ANNERGREN, G.; HAGEN, N. Industrial beating/refinig. In: EK, M. et al. (Ed.): **Pulp and Paper Chemistry and Technology: Paper Chemistry and Technology**. Berlim: de Gruyter, 2009, v.3, cap. 7, p. 121-135.
- ASSUMPÇÃO, R. M. V. et al. Classificação dos Processos de Polpação. In: D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.) **Celulose e papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. V. 1, cap. 6, p. 169 – 320.
- AZEVEDO, M. A. B. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade**. 2011. 181 f. Tese (Doutorado em Ciências – Química). Universidade Federal de Minas Gerais. 2011.
- AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612-626, mar. 2005.
- BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. Utilização da Madeira na Produção de Celulose. **Circular Técnica**. Piracicaba: Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais, n. 68, set. 1979.
- BARRICHELO, L. E. G.; FOELKEL, C. E. B. Deslignificação alcalina rápida para produção de celulose química de *bambusa vulgaris* var. *Vitatta*. **Circular Técnica**. Piracicaba: Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais, n. 11, p. 83-90, 1979.
- BROWNE, C. L. **The Design of Cigarettes**. 3. Ed. Charlotte: Hoechst Celanese, 1990. 119 p.
- CHERIAN, B. M. et al. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 3, p. 720-725, jul. 2010.
- CIOLACU, D.; CIOLACU, F.; POPA, V. I. Amorphous cellulose – structure and Characterization. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 45, n. 1-2, p. 13-21, 2011.
- D'ALMEIDA, M. L. O. Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: _____. (Coord.) **Celulose e papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. V. 1, cap. 3, p. 45 – 106.

- DANIEL, G. Wood and fiber morphology. In: EK, M. et al. (Ed.): **Pulp and Paper Chemistry and Technology: Wood Chemistry and Wood Biotechnology**. Berlin: de Gruyter, 2009, v.1, cap. 3, p. 46-69.
- DANILAS, R. M. et al. Branqueamento de Pastas Celulósicas. In: D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.) **Celulose e papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. 79a. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. V. 1, cap. 9, p. 427 – 509.
- DEEPA, B. et al. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1988-1997, jan. 2011.
- DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n. 6, p. 220-227, jun. 2013.
- EICHHORN, S. J. et al. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 1, jan. 2010.
- FLAUZINO NETO, W. P. et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 0, p. 480-488, mar. 2013
- FRAGA, D. G. et al. Avaliação da Polpação Soda de *Pinus Taeda* com Adição de Antraquinona. In: IBEROAMERICAN CONGRESS ON PULP AND PAPER RESEARCH, 2. 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: 2002.
- GÓMES-SIRUANA, A. et al. TGA/FTIR study of tobacco and glycerol–tobacco mixtures. **Thermochimica Acta**. v. 573, n. 3, p. 146-157. 2013.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 5267-1: 1999**. Pulps – Determination of drainability – Part 1: Schopper Riegler method. Londres, 1999.
- INNVENTIA. **Nanocellulose**. Disponível em: < <http://www.innventia.com/en/Our-Expertise/New-materials/Nanocellulose/>>.
- IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A**, v. 89, p. 461–466, 2007.
- JEDVERT, K. et al. Mild Steam Explosion and Chemical Pre-Treatment of Norway Spruce. **BioResources**, v. 7, n.2, p. 2051-2054, 2012.
- JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 93-99, mai. 2012.
- KAUSHIK, A., SINGH, M. Isolation and Characterization of Cellulose Nanofibrils from Wheat Straw Using Steam Explosion Coupled with High Shear Homogenization. **Carbohydrate Research**, v. 346, n. 1, p. 76-85, jan 2011.
- KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, jun. 2011

KLOCK, U. et al. **Química da Madeira**. 3. ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005. 86 p. Apostila.

KOGA, M. E. T. Matérias-primas fibrosas. In: D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.) **Celulose e papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. 80a. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. V. 1, cap. 2, p. 15 – 44.

KOKTA, B. V.; AHMED, A. Steam Explosion Pulping. In: RAYMOND, A. Y.; AKHTAR, M. (Ed.). **Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry**. Nova York: John Wiley & Sons, 1998. Cap. 6, p. 191-212.

KULIC, G. J.; RADOJICIC, V. B. Analysis of Cellulose Content in Stalks and Leaves of Large Leaf Tobacco. **Journal of Agricultural Sciences**. Belgrado, v. 56, n. 3, p. 207-215, dez. 2011.

KUMAR, P. et al. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 8, p. 3713-3729, abr. 2009.

LAVOINE et al. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 735-764, 2012.

LAVORATTI, A. et al. Dynamic-mechanical and thermomechanical properties of cellulose nanofiber/polyester resin composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, n. 2, p. 955-963. jan. 2016.

LEFFINGWELL, J. C. Chemical constituents of tobacco leaf and differences among tobacco types. **Leffingwell Reports**, v. 1, n. 2, p. 1-56, fev. 2001.

LENGOWSKI, E. C. et al. Cellulose acquirement evaluation methods with different degrees of crystallinity. **Scientia Forestalis**. v. 41, n. 98, p. 185-194, jun. 2013.

LI, J. et al. Steam explosion lignins; their extraction, structure and potential as feedstock for biodiesel and chemicals. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2556–2561, jan. 2009.

LU, Z. et al. Preparation, characterization and optimization of nanocellulose whiskers by simultaneously ultrasonic wave and microwave assisted. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 82-88, 2013.

MURAMATSU, M. Thermal analysis of tobacco on a view point of kinetic approach. **Netsusokutei**, v. 6, n. 4, p. 137-145, 1979.

McCANN, M. C. et al. Changes in pectin Structure and localization during the growth of unadapted and NaCl-adapted tobacco cells. **The Plant Journal**, v.5, n. 6, p. 773-785. 1994

NYSTRÖM, G. et al. A Nanocellulose Polypyrrole Composite Based on Microfibrillated Cellulose from Wood. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 12, p. 4178-4182, jun. 2010.

OVEREND, R. P.; CHORNET, E. (1987). Fractionation of lignocellulosics by steam aqueous pretreatments. **Philos Trans R Soc Lond A**. Londres, v. 321, p. 523-536.

PÄÄKKÖ, M. et al. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, mar. 2007.

PESEVSKI, M. D. et al. Possibilities for utilization of tobacco stems for production of energetic briquettes. **Journal of Agricultural Sciences**. Belgrado, v. 55, n. 1, p. 45-54, abr. 2010.

PETTERSEN, R.C. The Chemical Composition of Wood. In: ROWELL, R. M. (Ed.). **The chemistry of solid state**. Michigan: American Chemical Society, 1984.

PIRES, F. S. et al. Preparação da massa. In: D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.) **Celulose e papel: Tecnologia de fabricação do papel**. 2. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. v. 2, cap. 2, p. 583 – 655.

PRASAD, K. S. et al. Biogenic synthesis of silver nanoparticles using *Nicotiana tobaccum* leaf extract and study of their antibacterial effect. **African Journal of Biotechnology**. v. 10, n. 40, p. 8122-8130, 2011.

SANTOS, F. A. Potencial da Palha de Cana-de-Açúcar para Produção de Etanol. **Química Nova**. v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. 1. Ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2006.

SEWALT, V. J. H. Reduced Lignin Content and Altered Lignin Composition in Transgenic Tobacco Down-Regulated in Expression of L-Phenylalanine Ammonia-Lyase or Cinnamate 4-Hydroxylase. **Plant Physiology**. Waterbury, v. 115, n. 1, p. 41-50, 1997.

SHAKHES, J. et al. Tobacco residual as promising lignocellulosic materials for pulp and paper industry. **BioResources**, Raleigh, v. 6, n. 4, p. 4481-4496, 2011.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O.; KOGA, M. E. T. Isolamento de nanocristais a partir de pasta celulósica *Kraft* branqueada de eucalipto. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE PAPEL E CELULOSE. 44., 2011, São Paulo. **Anais...** São Paulo: 2011.

SRBINOSKA, M. et al. Tobacco Stalks are Renewable Raw Material for Agro-Industrial Utilization. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM FOR AGRICULTURE AND FOOD. 1., 2012, Skopje. **Anais...** Skopje: 2012.

SUNG, Y. J.; SEO, Y. B. Thermogravimetric study on stem biomass of *Nicotiana tabacum*. **Thermochimica Acta** . v. 486, n.1, p.1-4. 2009.

TABIL, L. et al. Biomass feedstock pre-processing – Part 1: Pre-Treatment. In: BERNARDES, M. A. S. (Ed.). **Biofuel's Engineering Process Technology**. Rijeka: InTech, 2011. Cap. 16, p. 411- 438.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **T203 cm-99**. Alpha-,beta- and gamma-cellulose in pulp. Georgia: 1999.

_____. **T204 cm-97**. Solvent extractives of wood and pulp. Georgia: 1997.

_____. **T211 om-02**. Ash in wood, pulp, paper and paperboard:combustion at 525°C. Georgia: 2002.

_____. **T222 om-02**. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Georgia: 2002.

_____. **T236 om-06**. Kappa number of pulp. Georgia: 2006.

_____. **T257 cm-12**. Sampling and preparing wood for analysis. Georgia: 2006.

TEMAP. **Canfor Pulp Refining Seminar Part I: Basics**. Disponível em: < www.temap.com/assets_main/documents/canforseminari_usmay10x.pdf >.

TURN, S. Q. et al. Measurements of gas phase carbon in steam explosion of biomass. **Bioresource Technology**, v. 64, n. 1, p. 71-75, abr. 1998.

VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da polpa Kraft de *pinus sp.*** 2013. 129 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal). Universidade Federal do Paraná. 2013.

VERARDI, A. *et al.* Hydrolysis of lignocellulosic biomass: current status of processes and technologies and future perspectives. In: LIMA, M. A. P.; NATALENSE, A. P. P. (Ed.). **Bioethanol**. Rijeka: InTech, 2012. Cap. 5, p. 95-122.

VOITH. **Refinação**. Disponível em: < <http://www.voith.com/br/produtos-e-servicos/tecnologia-de-fabricacao-de-papel/secao/preparacao-de-massa/refinacao-10666.html?page=1> >. Acesso em: 17 fev. 2014 >

WÅGBERG, L. Interaction between fibres and water and the influence of water on the pore structure of wood fibres. In: EK, M. et al. (Ed.): **Pulp and Paper Chemistry and Technology: Paper Chemistry and Technology**. Berlin: de Gruyter, 2009, v.3, cap. 3, p. 39-63.

WAKEHAM, H.; SILBERMAN, H. Effect of cellulose on taste of cigarette smoke. In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC TOBACCO CONGRESS. 4. 1966, Atenas. **Anais...** Atenas, 1966.

APÊNDICE A – Detalhes Construtivos do Reator de Explosão a Vapor

JUSTIFICATIVA PARA O PROJETO

O reator de explosão a vapor foi desenvolvido em caráter experimental devido à impossibilidade de encontrar este equipamento disponível no mercado, visto que processos industriais que utilizam reatores desta natureza os desenvolvem segundo características particulares para suprir suas necessidades. Baseado nisto, é proposta a construção de um reator fundamentado no “*Siropulper Explosion Pulping Process*”, desenvolvido em 1979 pela CSIRO em South Melbourne – Austrália, para polpação de bagaço de cana-de-açúcar e outros resíduos agroindustriais. A esquematização deste equipamento pode ser vista na Figura A-1.

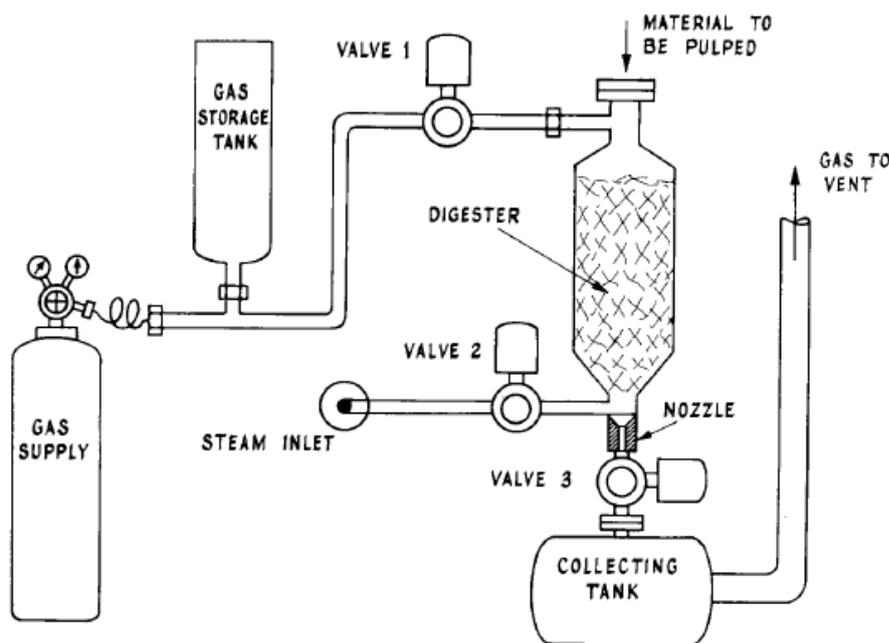


Figura A-1. Reator de explosão a vapor tipo *siropulper* (adaptado de Mamers *et al.*, 1981) ^[1]

O reator apresentado contém: um digestor; uma entrada de vapor na parte inferior; uma entrada auxiliar de gás na parte superior; um bocal; uma válvula e um tanque de descarga. Este reator opera através da pressurização do material lignocelulósico presente no interior do digestor com vapor saturado até 1,72 MPa, sendo que imediatamente antes da descarga, a válvula de vapor é fechada (válvula 2) e a pressão é aumentada até o máximo de 13,8 Mpa pela injeção de gás nitrogênio pela entrada superior (válvula 1), seguido da abertura da válvula de descarga (válvula 3) e o recolhimento das fibras no tanque coletor. Nestas

^[1] MAMERS, H. *et al*, Explosion pulping of bagasse. **Proceedings of Australian Society of Sugar Cane Technologists**. South Melbourne, p. 225-232. 1981.

condições, a passagem do material pelo bocal de descarga atinge velocidades próximas a do som, promovendo elevada fibrilação.

MEMORIAL DESCRITIVO

De acordo com estes princípios e características dos talos de fumo, foi desenvolvido um reator para trabalhar em condições mais brandas que o *siropulper* descrito.

O reator projetado contém um gerador de vapor saturado (*boiler*) em formato cilíndrico montado verticalmente, dotado de visor de nível e aquecimento por resistência elétrica. O *boiler* é interligado ao digestor através de uma tubulação na parte superior (condutora de vapor saturado) e uma na parte inferior (condutora de líquido saturado), cuja escolha é feita através da combinação de 3 válvulas esféricas. O digestor contém uma tampa no formato de flange cego, fechado com 6 parafusos tipo dobradiça e vedação por *O'ring* de Viton®. Seu design é cilíndrico na seção superior e encamisado com uma resistência do tipo “coleira de cerâmica”, sendo o terço inferior cônico. Ao final da seção cônica está alojado o bocal de descarga, com design que permite a aceleração do material através de seu orifício antes de ser levado à pressão atmosférica no tanque de descarga (*blow tank*). Abaixo do bocal está a válvula de descarga, dotada de atuador pneumático para um rápido acionamento. Na sequência está o tanque de descarga, onde em seu interior prolonga-se a o tubo que sai da válvula de descarga até um defletor perfurado, feito para amortecer o impacto do material sobre o fundo do vaso. O tanque de descarga é cilíndrico com comunicação para a atmosfera. Para controle de temperatura, tanto do boiler quanto do digestor, existem dois controladores microprocessados. As tubulações são de ½”, com exceção da tubulação de descarga que é de 2”, sendo todo o conjunto montado sobre uma mesa com rodas. Outros detalhes e alguns parâmetros de projeto são apresentados nas Tabelas seguintes.

Tabela A-1. Parâmetros de projeto e de construção do boiler (o autor)

Parâmetro	Descrição
Pressão máxima de trabalho (MPa)	1
Temperatura (°C)	180
Abastecimento	Manual
Taxa mássica de geração de vapor na PMTA (kg/h)	8
Volume total (L)	15
Aquecimento	Resistencia elétrica
Material de construção	Aço inoxidável AISI 304

Tabela A-2. Parâmetros de projeto e de construção do digester (o autor)

Parâmetro	Descrição
Pressão máxima (MPa)	1
Temperatura (°C)	180
Volume útil (L)	4,5
Volume total (L)	5
Aquecimento auxiliar	Resistência elétrica
Material de construção	Aço inoxidável AISI 304

Tabela A-3. Características da válvula de descarga (o autor)

Parâmetro	Descrição
Diâmetro	2"
Tipo	Esférica, com atuador pneumático
Acionamento	Manual
Material	Aço inoxidável AISI 316L

Tabela A-4. Características do tanque de descarga (o autor)

Parâmetro	Descrição
Volume (L)	75
Material	Aço inoxidável AISI 304

Tabela A-5. Características do bocal de descarga (o autor)

Parâmetro	Descrição
Comprimento (mm)	75
Diâmetro interno (mm)	15
Número de hastes transversais	4
Material	Aço inoxidável AISI 304

MEMORIAL DE CÁLCULO

O projeto do reator envolveu essencialmente uma abordagem de design, sendo que as etapas que envolveram cálculos abrangeram diversas as considerações, que serão tratadas na sequência.

Boiler*Volume*

O volume do *boiler* foi definido com base no volume do digestor, sendo prevista uma câmara mínima para armazenamento de vapor no boiler superior ao volume do digestor, a fim de propiciar uma rápida pressurização inicial deste com baixa queda de pressão no *boiler*. Além disso, foi estipulada uma taxa mássica de geração de vapor saturado de 8 kg/h a 180°C, com capacidade definida em 1 hora (na condição de consumo máximo) sem precisar de reabastecimento. Desta forma, definiram-se as Equações A-1 e A-2:

$$V_{Boiler} = V_{Camara\ vapor} + V_{Liquido} \quad (A-1)$$

$$V_{Liquido} = \frac{\dot{m} \times t}{\rho} \quad (A-2)$$

Onde:

$V_{Liquido}$ = Volume do líquido saturado abaixo da câmara de vapor (m³)

\dot{m} = Taxa mássica de geração de vapor (Kg/h)

ρ = Massa específica da água saturada a 180°C (kg/m³)

t = Tempo de operação sem reabastecimento (h)

Para um volume de câmara de vapor definido em 0,006 m³:

$$V_{Boiler} = 0,006 + \frac{8 \times 1}{887,3} \cong 0,015 \text{ m}^3 = 15,0 \text{ L}$$

Obeve-se 15 L como volume necessário para o *boiler*. Para um formato cilíndrico, o mesmo deve apresentar diâmetro de 20 cm e altura de 50 cm.

Espessura do casco

Para dimensionamento da espessura de parede do casco, fez-se uso da metodologia ASME (AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS, 2010)^[2,3]. Esta

^[2] ASME. **Boiler and Vessel Pressure Code: Rules for Construction of Power Boilers.** Section I, Nova York, 2010.

metodologia recomenda que nenhum boiler tenha espessura de casco menor que ¼". Sendo assim, foi calculada a pressão máxima de trabalho que o vaso pode suportar em comparação com a pressão de trabalho requerida pelo projeto, de acordo com a Equação A-3.

$$P = \frac{SEt}{R + 0,6t} \quad (A-3)$$

Onde:

P = Pressão máxima admissível (MPa)

S = Valor de tensão máxima permitida para o material utilizado (MPa)

E = Fator de eficiência para juntas soldadas (u.a)

t = Espessura do material que compõe o casco (mm)

R = Raio interno do vaso (mm)

Com a eficiência da junta soldada definida em 0,65 (menor eficiência para casco com somente uma solda externa - Tabela UW-12) ^[3] e S = 129 MPa para aço inoxidável AISI 304 na temperatura de 250 °C, tem-se:

$$P = \frac{129 \times 0,65 \times 6,35}{100 + 0,6 \times 6,35} = 5,13 \text{ MPa}$$

As extremidades do boiler são fechadas por domos elipsoidais, conformados com a mesma espessura de chapa empregada na construção do corpo cilíndrico. Calculou-se então a pressão máxima a ser suportada na extremidades, de acordo com a Equação A-4 ^[3].

$$P = \frac{2SEt}{KD + 0,2t} \quad (A-4)$$

Onde:

K= fator de correção para domos elipsoidais em função da relação D/2h (Figura A-2). Valor tabelado.

D = Diâmetro interno do vaso de pressão (mm)

^[3] ASME. VIII – 1. Boiler and Vessel Pressure Code: Rules for Construction of Pressure Vessels. Nova York 2010.

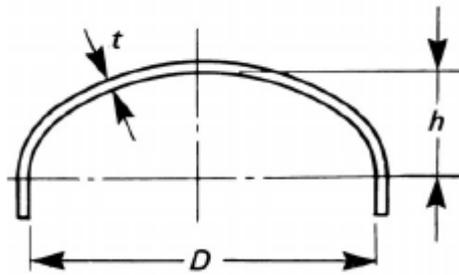


Figura A-2. Esquematização de um domo elipsoidal e suas dimensões características (adaptado de ASME, 2010) ^[3].

Para $D = 200$ mm e fixando $h = D/5$; $D/2h = 2,5$ e $k = 1,37$. Assim:

$$P = \frac{2 \times 129 \times 0,65 \times 6,35}{1,37 \times 200 + 0,2 \times 6,35} = 3,86 \text{ MPa}$$

Com base nestes resultados, concluiu-se que a espessura mínima recomendada de $\frac{1}{4}''$ atende as especificações de projeto quanto à PMTA requerida para o boiler.

Potencia de aquecimento

A potência da resistência foi determinada com base na taxa mássica de geração de vapor requerida, de 8 Kg/h a 180°C . A taxa de calor a ser fornecida ao sistema é dada pelo balanço de energia expresso na Equação A-5 ^[4]:

$$\dot{Q} = \dot{m} \times \Delta H \tag{A-5}$$

Onde:

\dot{Q} = Taxa de calor a ser fornecido ao sistema (kJ/h)

\dot{m} = Taxa mássica de geração de vapor a 180°C (kg/h)

ΔH = Entalpia de evaporação da água a 180°C (kJ/kg) ^[4]

^[4] BORGNAKKE, C.; SONNTAG, R.E.. **Fundamentos da termodinâmica**. São Paulo: E. Blücher, 2009. xvii, 461 p.

Assim:

$$\dot{Q} = 8 \times 2014,9 = 16119,2 \frac{kJ}{h} \cong 4,47 \frac{kJ}{s} = 4,47 kW$$

A resistência escolhida é do tipo imersão, com flange rosqueável de 2 ½ ” e potência de 5 kW, específica para *boilers* e facilmente encontrada no mercado.

Digestor

Espessura da parede do casco

A espessura de parede do casco foi definida como sendo a mesma empregada para o *boiler*. Esta decisão é fundamentada no fato de serem dispositivos vaso comunicantes e o digestor possuir menor diâmetro que o *boiler*, tendo em vista que a pressão máxima permitida em um vaso de pressão é inversamente proporcional ao seu diâmetro. Contudo, este componente apresenta uma seção cônica, o que justificou uma abordagem separada para cálculo da máxima pressão de trabalho admissível nesta região, dada pela Equação A-6^[3].

$$P = \frac{2SEt \cos(\alpha)}{D + 1,2t \cos(\alpha)} \quad (A-6)$$

Onde:

α = Ângulo entre a parede inclinada e a linha central do cone (°)

D = Maior diâmetro interno da seção circular do cone (mm)

Assim:

$$P = \frac{2 \times 129 \times 0,65 \times 6,35 \cos(16,7)}{150 + 1,2 \times 6,35 \cos(16,7)} = 6,48 MPa$$

Tampa

O fechamento do digestor é feito através de um flange cego. Os flanges, em geral, apresentam métodos de dimensionamento definidos pelo código ASME B-16.5^[5]. Para definição da classe, diâmetro, espessura e demais requisitos do flange, partiu-se da temperatura e da pressão de trabalho requerida no digestor. Para aço inoxidável AISI 304, operando em 180 °C e 1 MPa de pressão máxima, diâmetro do digestor de aproximadamente 6'' (150 mm), as especificações mais próximas encontradas são:

Tabela A-6. Classificação e especificações para o flange exigido (adaptado de ASME, 2013)^[5].

Parâmetro	Valor
Classe (#, psi)	150
Temperatura de operação (°C)	200
Pressão máxima na temperatura de operação (MPa)	1,32
Diâmetro externo (mm)	280
Espessura (mm)	23,9
Distância entre furos para fixação (mm)	241
Número de parafusos de fixação	8
Diâmetro dos furos (pol)	7/8
Diâmetro dos parafusos (pol)	3/4

Tubulação

Os tubos escolhidos são de aço inoxidável AISI 304, diâmetro de ½'' (NPS). Para cálculo de espessura mínima de parede necessária, fez-se uso da Equação A-7^[6].

$$t = \frac{PD}{2(SE + PY)} \quad (\text{A-7})$$

Onde:

D = Diâmetro externo do tubo (mm)

E = Fator de qualidade para o material empregado na fabricação do tubo. Valor tabelado (u.a.)

Y = Coeficiente em uma dada temperatura para o material empregado em relação ao diâmetro do tubo. Valor tabelado (u.a.).

^[5] ASME. **B-16.5-2013**. Pipe Flanges and Flanged Fittings. Nova York: 2013.

^[6] ASME. **B-31.3-2012**. Process Piping, Nova York: 2012.

Assim:

$$t = \frac{1 \times 21,3}{2(129 \times 0,8 + 1 \times 0,4)} = 0,102 \text{ mm}$$

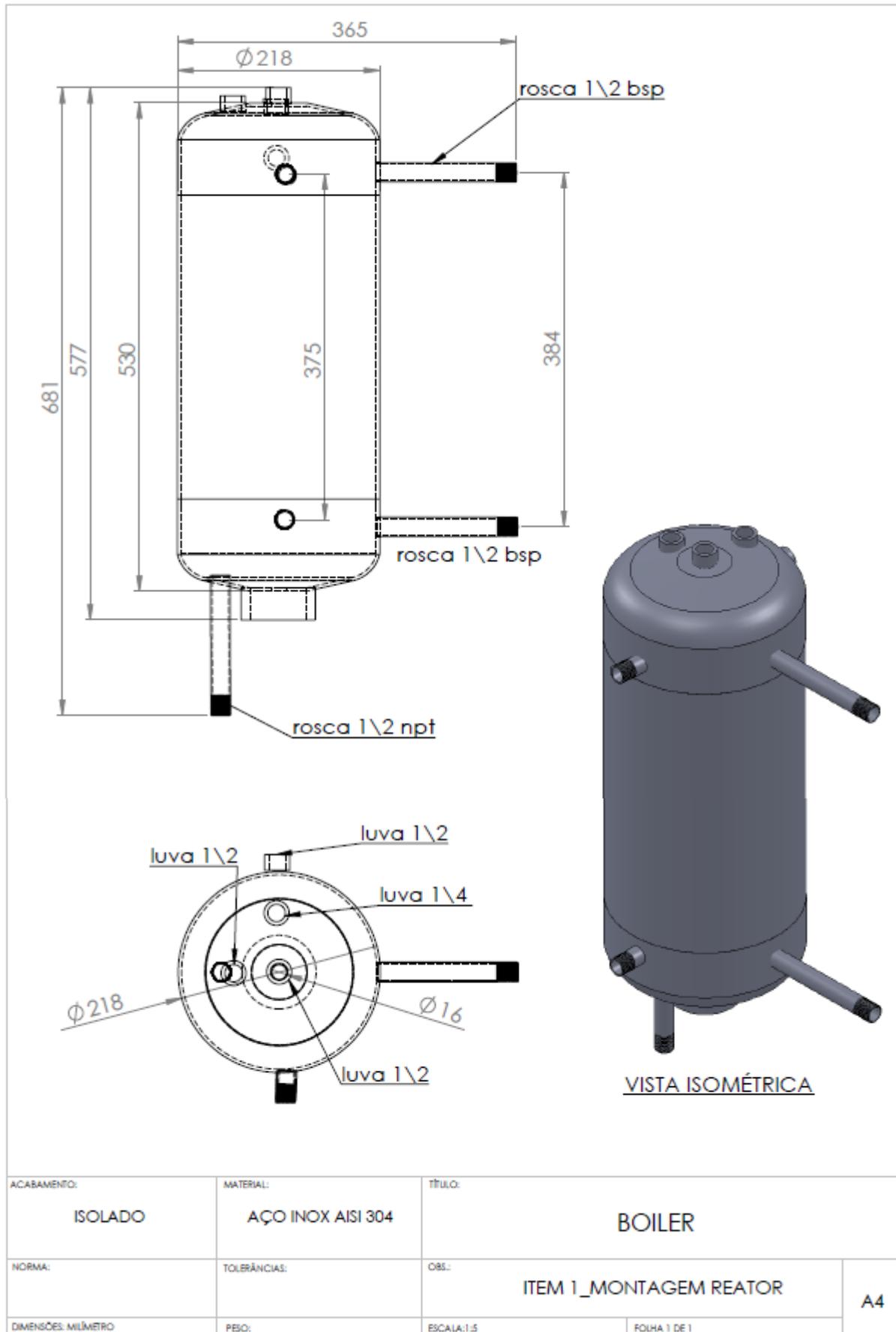
Os tubos de ½'' utilizados e que mais se aproximam da espessura mínima requerida são os de código *Schedule 5S* ^[7], com 1,65 mm.

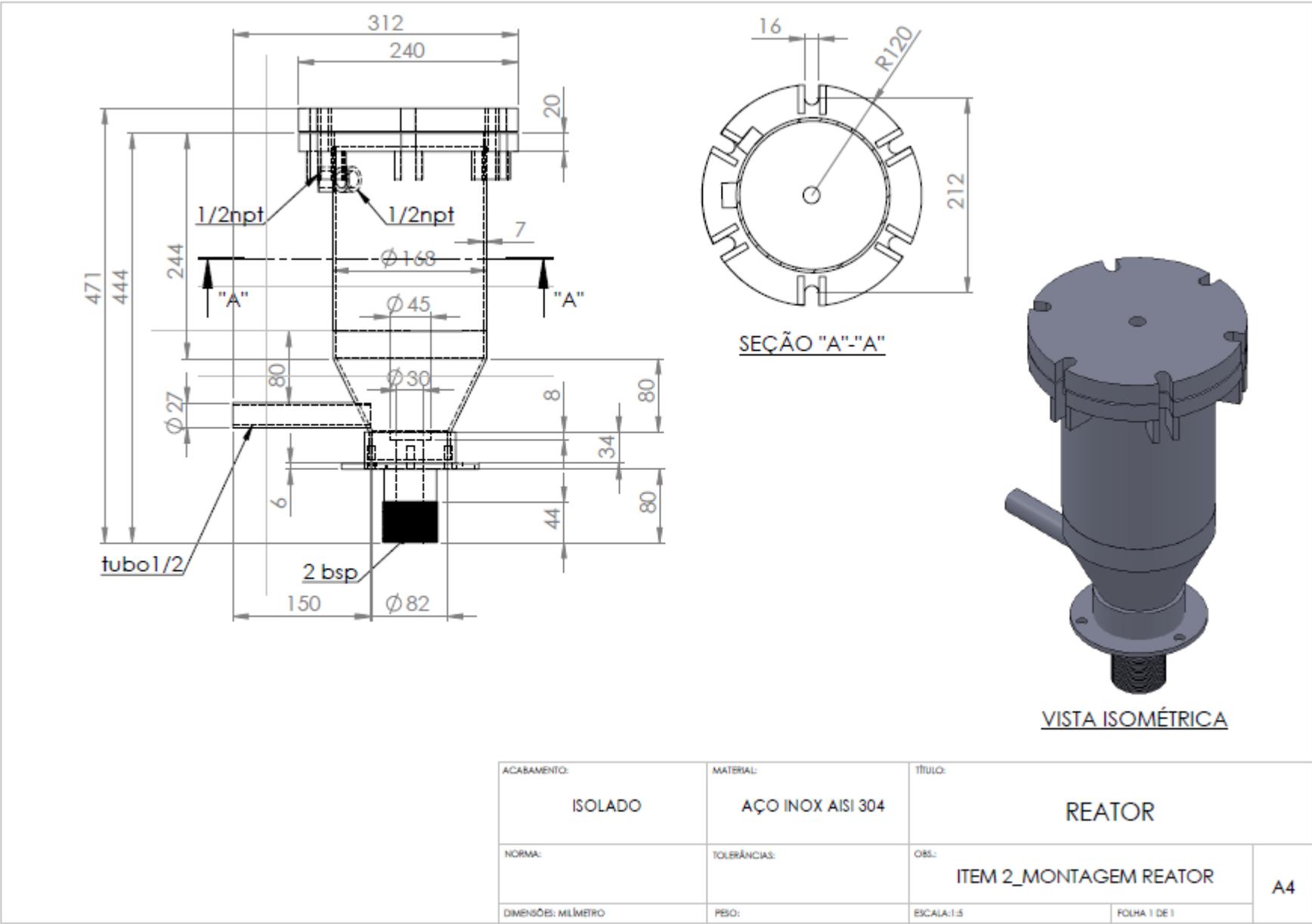
Demais componentes

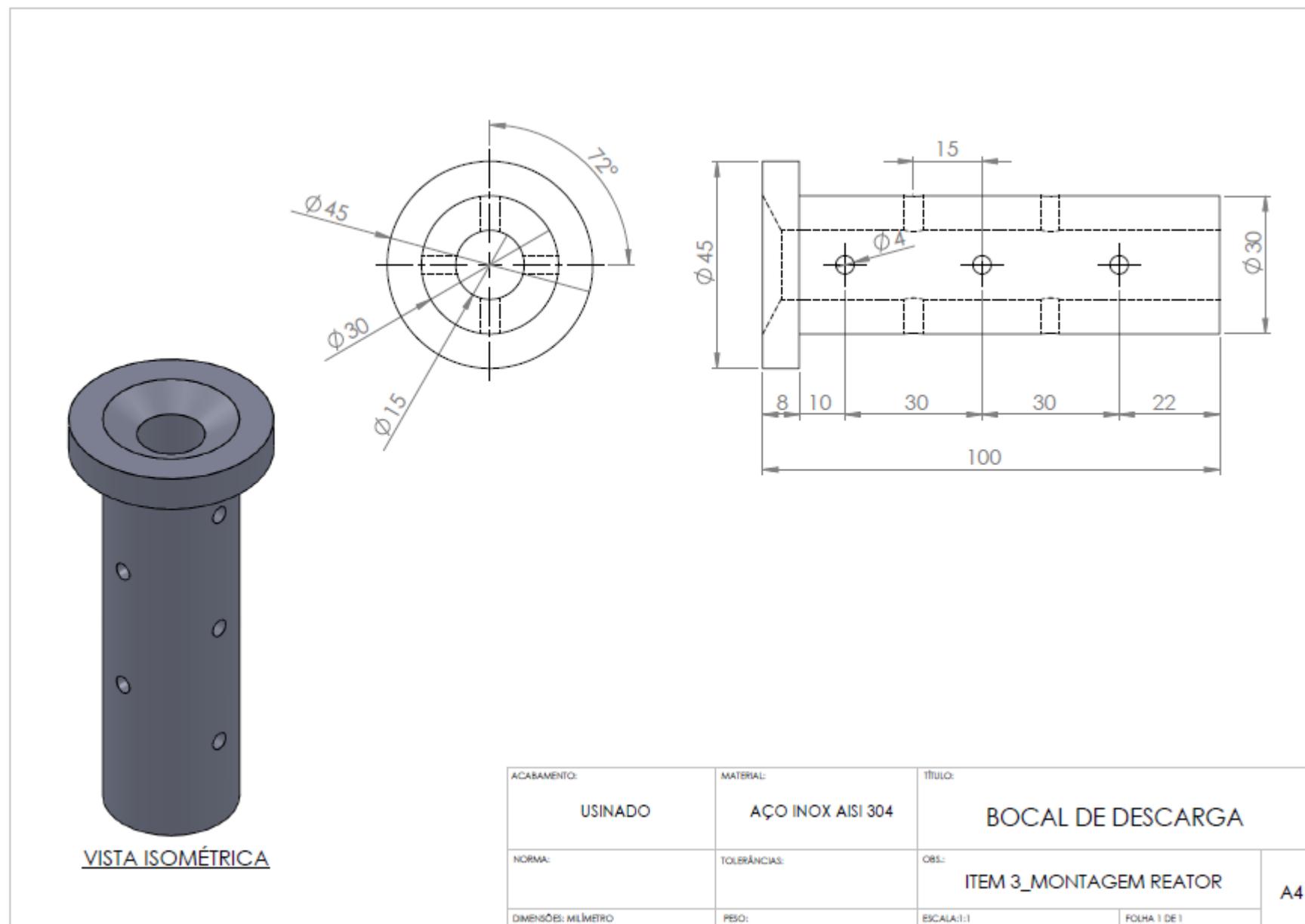
O vaso de descarga assim como as estruturas de apoio, não envolveram cálculos para seu dimensionamento, mas trabalhos de design visando ergonomia e facilidade de operação. Nas páginas seguintes são apresentados alguns desenhos do reator. Estes não reproduzem fielmente o memorial de cálculo, assim como a construção terminada não o faz em relação aos desenhos. Contudo, as medidas estão próximas e o resultado final é satisfatório em termos operacionais e de segurança.

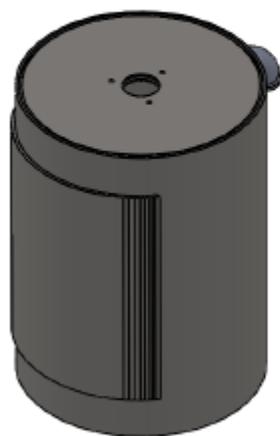
^[7] ASME. **B-36.19M-2004**. Stainless Steel Pipe. Nova York:2004.

APÊNDICE – A

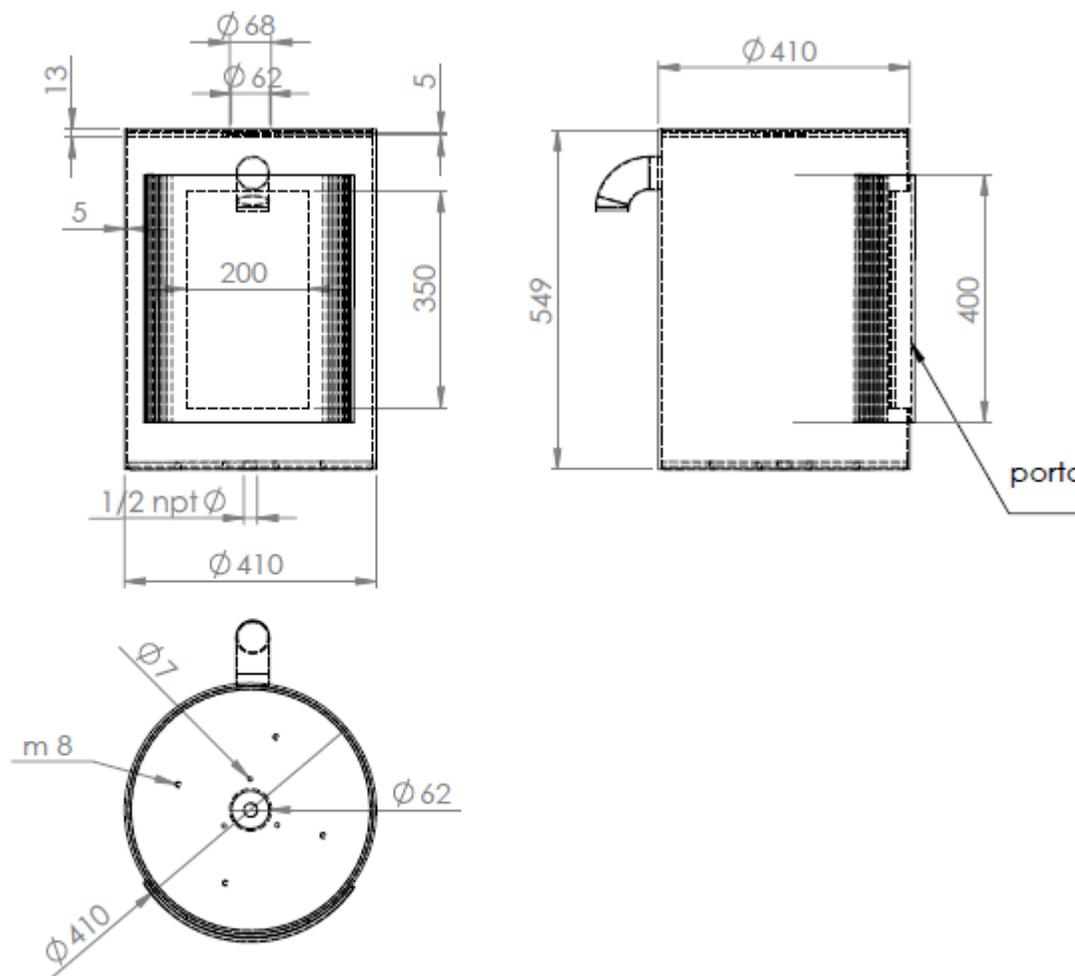






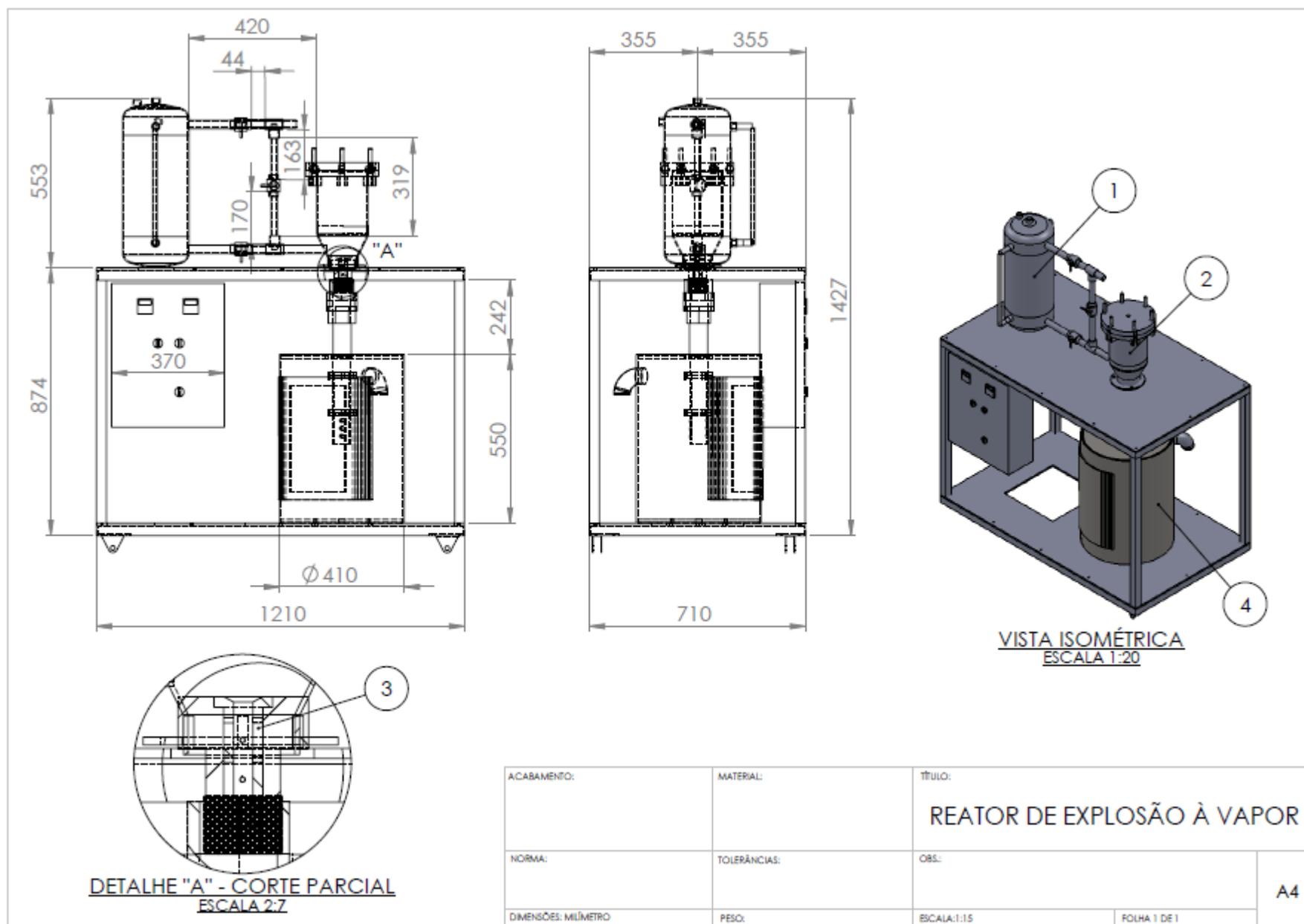


VISTA ISOMÉTRICA



ACABAMENTO:	MATERIAL:	TÍTULO:	
POLIDO	AÇO INOX AISI 304	VASO EXPLOSÃO	
NORMA:	TOLERÂNCIAS:	OBS.:	A4
	inox 304	ITEM 4_MONTAGEM REATOR	
DIMENSÕES: MILÍMETRO	PESO:	ESCALA: 1:10	FOLHA 1 DE 1

APÊNDICE – A



APÊNDICE B – Metodologia de Caracterização para os Talos de Fumo segundo Normas TAPPI

Moagem e classificação

A caracterização do material segundo as normas TAPPI requer que este seja preparado para análise, o que foi feito empregando-se a norma TAPPI T 257 cm-12. Após moagem de aproximadamente 500g de talos em moinho de facas, o material foi recolhido e classificado em um agitador de peneiras. O material de interesse para caracterização foi aquele retido nas peneiras série Tyler com *mesh* entre 35 e 60, equivalente a um diâmetro médio aproximado de 335 μm .

Teor de extrativos totais

O teor de extrativos presentes nos talos foi determinado segundo metodologia recomendada pela norma TAPPI T 204 cm-97, pela sequencia de extrações da biomassa encapsulada em cartuchos de papel filtro quantitativo em conjuntos extratores do tipo Soxhlet, com os seguintes solventes: etanol/benzeno na proporção de 1:2 em volume, respectivamente; diclorometano e acetona, todos de grade analítica. Após esta etapa foi realizada a extração com água destilada, fazendo-se uso do mesmo aparato. Todos os ensaios foram conduzidos em triplicata e com um número aproximado de 24 ciclos de extrações para cada solvente. A metodologia empregada é apresentada no fluxograma da Figura B-1 e o aparato montado para extração na Figura B-2. Os cálculos para determinação do teor de extrativos são dados pelas Equações B-1 e B-2.

$$\% \text{ Extrativos}_{S.o.} = \frac{m_i - m_{f1}}{m_i} \quad (\text{B-1})$$

$$\% \text{ Extrativos}_{\text{Água}} = \frac{m_{f1} - m_{f2}}{m_{f1}} \quad (\text{B-2})$$

Onde:

$\% \text{ Extrativos}_{S.o.}$ = Percentual de extrativos em solventes orgânicos;

$\% \text{ Extrativos}_{\text{Água}}$ = Percentual de extrativos em água quente;

APÊNDICE – B

m_i = Massa inicial da amostra em base seca (g);

m_{f1} = Massa final da amostra após extração com solventes orgânicos, em base seca (g);

m_{f2} = Massa final da amostra após extração com água quente, em base seca (g).

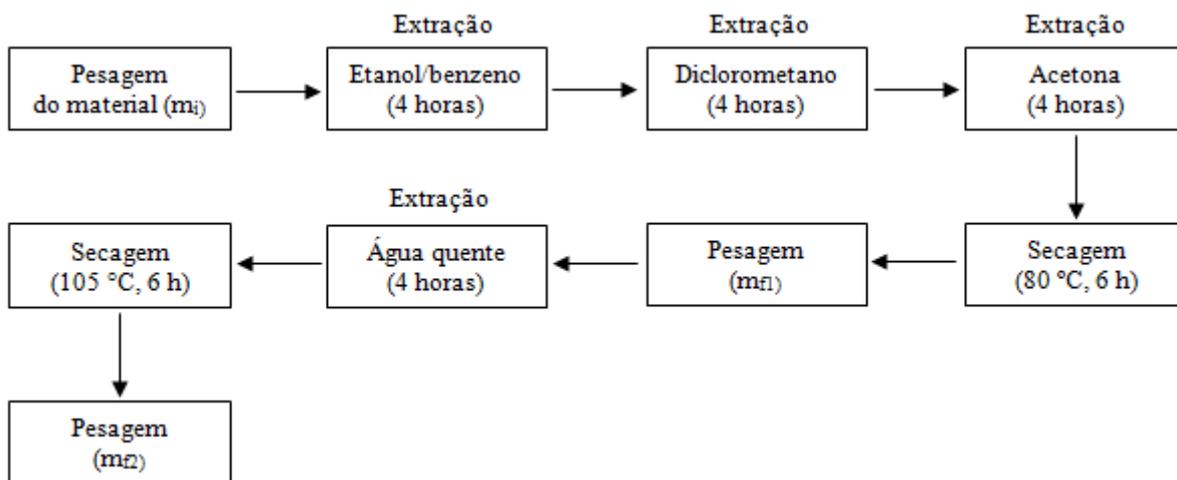


Figura B-1. Fluxograma da metodologia empregada para determinação do teor de extrativos (o autor)



Figura B-2. Aparato utilizado para determinação do teor de extrativos (o autor)

Teor de Cinzas

O teor de cinzas do material livre de extrativos foi determinado pela metodologia sugerida pela norma TAPPI T 211 om-02, baseada na combustão do material lignocelulósico

em mufla a 525 °C, até a obtenção de um resíduo de cor cinza clara. Inicialmente pesou-se aproximadamente 1g de material obtido de acordo com metodologia empregada no item anterior e colocou-se em um cadinho de cerâmica previamente pesado. Colocou-se o cadinho em mufla pré-aquecida a 100 °C, programou-se a mesma para atingir 525 °C e deixou-se por 2 horas nesta temperatura. Retirou-se o cadinho, colocou-se em um dessecador até esfriar completamente e efetuou-se a pesagem. O ensaio foi conduzido em triplicata e o cálculo empregado para quantificação do teor de cinzas é mostrado na Equação 3. Determinou-se também o teor de cinzas do material com presença de extrativos para comparação.

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{B-3})$$

Onde:

m_f = massa de cinzas (g)

m_i = massa inicial da amostra em base seca (g)

Teor de lignina insolúvel em ácido (Lignina Klason)

Para determinação do teor de lignina empregou-se a metodologia proposta pela norma TAPPI T 222 om-02, baseada na digestão de uma amostra de material lignocelulósico livre de extrativos em solução de ácido sulfúrico 72% (v/v). Primeiramente pesou-se cerca de 1 g de amostra que foi digerida com 15 ml da solução ácida em um béquer, agitando-se lentamente com um agitador magnético por 2 horas, em banho térmico a 20 °C. Após este tempo, adicionou-se 660 mL de água deionizada e transferiu-se o conteúdo para um sistema de evaporação com refluxo, permitindo a ebulição por 4 horas. A solução pernoitou e ocorreu a sedimentação da lignina insolúvel, sendo posteriormente filtrada em papel filtro quantitativo previamente pesado, seguida de lavagem com água a aproximadamente 90°C para remoção total do ácido remanescente. O papel filtro contendo o material retido foi seco em estufa a 70 °C por 8 horas e o teor de lignina foi determinado pela Equação B-4.

$$\% \text{ Lignina Klason (LK)} = \frac{m_f - m_{pf}}{m_i} \times 100 \quad (\text{B-4})$$

Onde:

m_f = massa final do papel filtro com lignina (g)

m_{pf} = massa inicial do papel filtro absolutamente seco (g)

m_i = massa inicial da amostra em base seca e livre de extrativos (g)

Teor de α -celulose

O teor de alfa celulose foi determinado empregando-se a metodologia proposta pela norma TAPPI T 203 cm-99. A determinação consta de 3 etapas: branqueamento das fibras, digestão em meio alcalino e oxidação em meio ácido.

Amostras do material foram previamente branqueadas por meio de extrações sucessivas com soluções de hipoclorito de sódio 5% (v/v) e sulfito de sódio 5% (m/v), seguiu-se com uma extração em solução de peróxido de hidrogênio 50% (v/v) e finalizou-se com lavagem com água deionizada (a norma requer que as fibras sejam branqueadas, porém não sugere nenhum procedimento para tal). Pesou-se uma quantidade equivalente a 1,5g em base seca de polpa branqueada e dispersou-se com 100 ml de solução de NaOH 17,5% (m/v) com ajuda de um almofariz e pistilo, deixando-se a suspensão parada por 30 minutos. Após este tempo, verteu-se o conteúdo para um béquer de 400 ml e adicionou-se 100 ml de água deionizada sob agitação vigorosa, deixando-se repousar por mais 30 minutos. Procedeu-se com a filtração empregando um sistema de filtração branda a vácuo e papel filtro quantitativo de porosidade média. Foi realizado o descarte de aproximadamente 20 mL do filtrado inicial e recolheu-se cerca de 50 mL do filtrado posterior para etapa seguinte.

Para determinação do teor de α -celulose, pipetou-se com auxílio de uma pipeta volumétrica, 5 mL do filtrado em um Erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se 5 mL de solução de dicromato de potássio 0,5N e, lentamente, 10 ml de ácido sulfúrico concentrado. Manteve-se o sistema aquecido em chapa de aquecimento por 15 minutos entre 80 e 90 °C, adicionou-se aproximadamente 30 mL de água deionizada e deixou-se resfriar até temperatura ambiente. Adicionou-se 3 gotas de indicador ferroína 0,025 mol/L e titulou-se com uma solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1 N, até mudança na coloração de verde para roxo. Procedeu-se com uma titulação em branco nas mesmas condições, substituindo-se o filtrado por 2,5 mL de solução de hidróxido de sódio 17,5 % (m/v) e 2,5 mL de água deionizada. As titulações foram realizadas em triplicata, exceto a determinação em branco. As etapas de digestão ácida e titulação podem ser vistas na Figura B-3. Para o cálculo do teor de α -celulose empregou-se a Equação B-5.

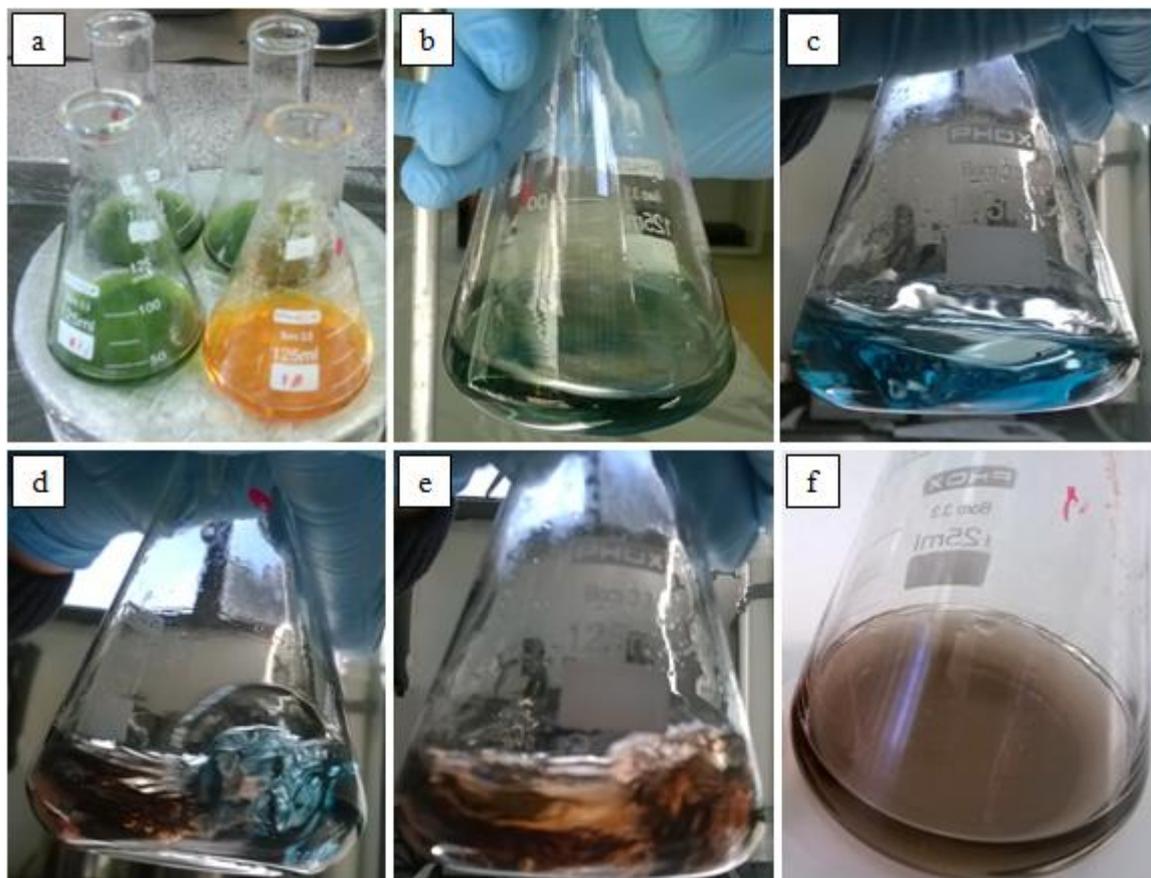


Figura B-3. Sequencia envolvendo digestão ácida e titulação para determinação de α -celulose. Nota: em “a”, soluções durante aquecimento (verde para as amostras e laranja para o branco). Entre “b” e “f”, nuances na mudança de coloração até o ponto de viragem

$$\% \alpha - \text{celulose} = 100 - \frac{6,85 \times (V_2 - V_1) \times N \times 20}{A \times W} \quad (\text{B-5})$$

Onde:

V_1 = Volume de sulfato ferroso amoniacal utilizado na titulação (mL);

V_2 = Volume de sulfato ferroso amoniacal utilizado na titulação em branco (mL);

N = Normalidade da solução de sulfato ferroso amoniacal (N);

A = Volume do filtrado usado na titulação (mL);

W = Massa de amostra de polpa em base seca (g).

Hemiceluloses

As hemiceluloses foram determinadas pela diferença entre a massa total e a soma de todos os outros constituintes, de acordo com a Equação B-6. Os teores de lignina e α -celulose e foram corrigidos para base contendo extrativos, de acordo com a Equação B-7.

$$\% \text{ Hemiceluloses} = 100\% - (\text{Lignina} + \alpha - \text{Celulose} + \text{Cinzas} + \text{Extrativos}) \quad (\text{B-6})$$

$$\% \text{ Constituinte}_{\text{corrigido}} = \% \text{ Constituinte}_{\text{livre extrativos}} \times \left(1 - \frac{\% \text{ Extrativos}}{100}\right) \quad (\text{B-7})$$

Número kappa

Inicialmente, desagregou-se uma quantidade equivalente a 0,5g de fibras absolutamente secas, obtidas após realização dos ensaios em um almofariz com 10 ml de água deionizada. Transferiu-se o conteúdo para o jarro de um liquidificador doméstico especialmente preparado com rotor sem fio para evitar cisalhamento excessivo das fibras. Adicionou-se 150 ml de água e ligou-se o equipamento na rotação mínima por aproximadamente 30 segundos, até que houvesse completa dispersão das fibras. Verteu-se o conteúdo para um béquer de 600 mL e lavou-se o interior do jarro com aproximadamente 100 mL de água deionizada para recuperação das fibras aderidas. Colocou-se o béquer em um agitador magnético e deixou-se agitando com uma velocidade mínima suficiente para não permitir a sedimentação das fibras. Pipetou-se em um Erlenmeyer, 50 mL de uma solução de KMnO_4 0,1N e 50 ml de solução de H_2SO_4 4,0N. Adicionou-se a mistura ao béquer contendo as fibras sob agitação e marcou-se o tempo. Inseriu-se um termômetro e fez-se a leitura da temperatura durante a reação. Passados 10 minutos, encerrou-se a reação pela adição de 10 mL de solução de KI 1,0N. Procedeu-se com a titulação da suspensão com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2 N até a coloração ficar amarelo pálido. Adicionou-se 4 gotas de indicador amido 0,5%, seguiu-se com a titulação até ausência de coloração e anotou-se o volume gasto. Este procedimento foi realizado em triplicata. Realizou-se também uma titulação em branco (sem fibras) nas mesmas condições.

Para determinação do número kappa fez-se uso das Equações B-8 e B-9. A sequência dos procedimentos realizados pode ser vista na Figura B-4.

$$k = \text{alog} \left(\log \left(\frac{p}{w} \right) + 0,00093(p - 50) \right) \times (1 + 0,013(25 - T)) \quad (\text{B-8})$$

$$p = \frac{(b-a) \times N}{0,1} \quad (\text{B-9})$$

APÊNDICE – B

Onde:

k = Número kappa

w = Massa de fibras absolutamente secas (g)

p = Volume de KMnO_4 0,1N realmente consumido pela reação (mL)

b = Volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2N consumidos na titulação em branco (mL)

a = Volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2N consumidos na titulação da amostra (mL)

N = Normalidade exata da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (N)

T = Temperatura em que ocorreu a reação ($^{\circ}\text{C}$)

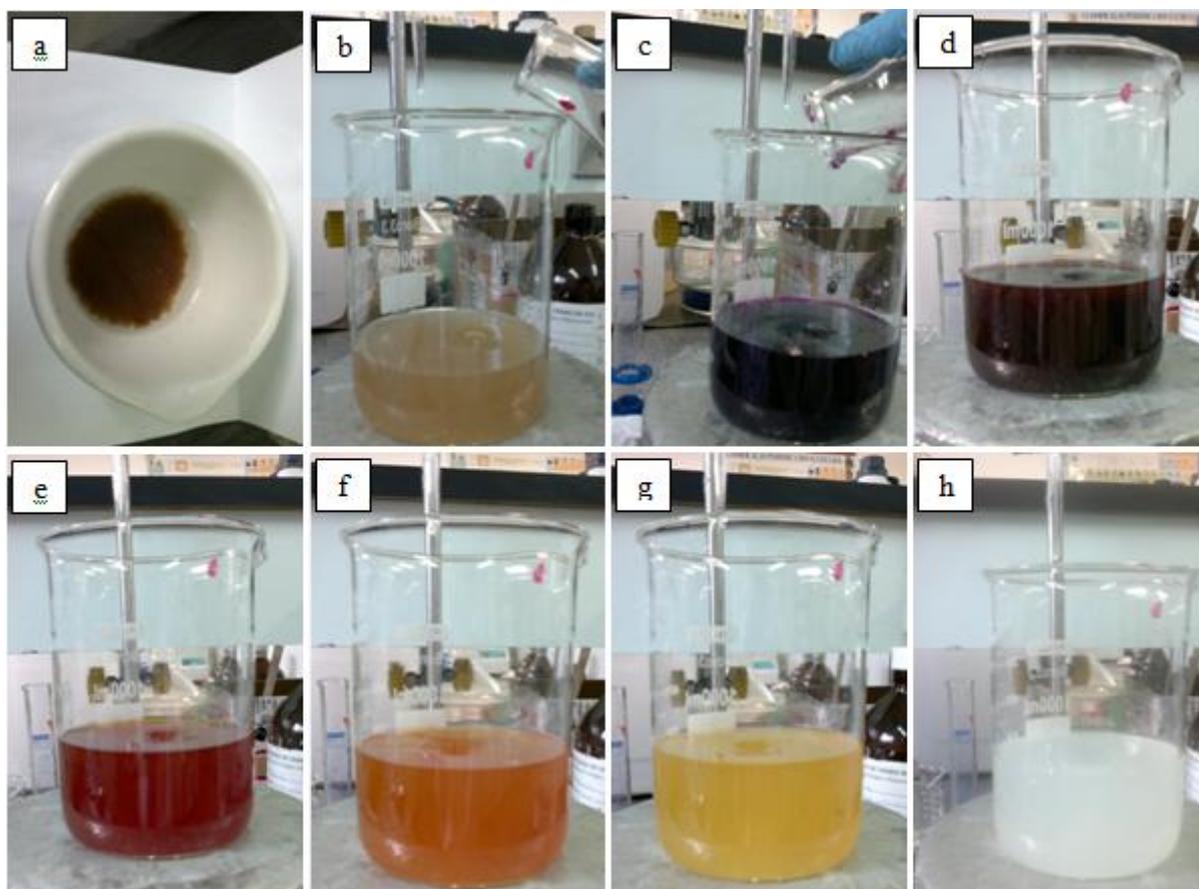


Figura B-4. Sequência de procedimentos para determinação do número kappa. Nota: **a)** fibras maceradas em um almofariz; **b)** fibras após dispersão em liquidificador; **c)** suspensão de fibras em agitação no momento da adição da solução de $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$; **d)** fibras após decorridos 10 minutos de reação; **e)** após adição de solução de KI; **f)** início da titulação com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2N; **g)** momento em que foi adicionado a solução indicadora e **h)** ponto de viragem.

APÊNDICE C – DETERMINAÇÃO DO GRAU DE DRENABILIDADE DAS POLPAS PELO MÉTODO SCHOPPER RIEGLER.

Apresentação

O método Schopper Riegler determina a resistência à passagem de água através de uma suspensão contendo 0,2 % (m/v) de fibras celulósicas, cuja capacidade de retenção medida está diretamente associada aos efeitos de fibrilação, corte ou esmagamento à que estas fibras foram submetidas. O método de execução aqui descrito é baseado na norma ISO 5267-1, a qual também apresenta detalhes construtivos do equipamento. A Figura C-1 expõe, de forma ilustrativa, o princípio de funcionamento do método, assim como uma foto real do aparato utilizado.

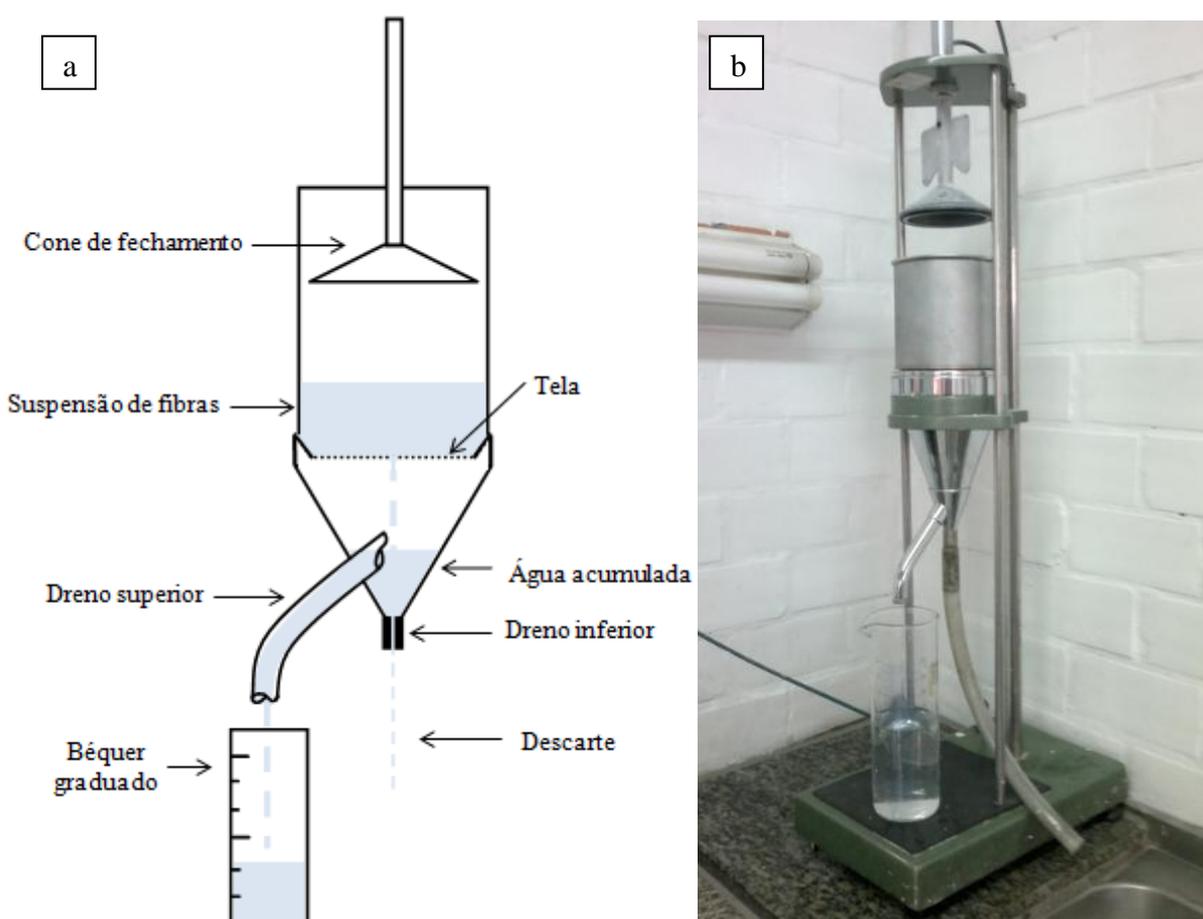


Figura C-1. Em (a), representação esquemática do princípio de funcionamento do método. Em (b), fotografia do equipamento utilizado, marca Mecatécnica (o autor).

Os principais componentes do equipamento são: uma câmara de drenagem dotada de uma tela de bronze fosforoso fixada em sua base; um cone de fechamento, um funil suporte com drenos superior e inferior e um béquer com graduações graduado.

O princípio de funcionamento está na velocidade em que a água presente na suspensão de fibras consegue permeá-las até atravessar a tela. Quanto maior a resistência à drenagem, menor será a velocidade com que a água permeará o conjunto composto pela torta de fibras/tela, fazendo com que o volume acumulado no funil seja preferencialmente escoado pelo dreno inferior e menor volume de água seja recolhido no béquer. Este béquer, que contém também uma graduação invertida, apresenta o valor “0” para o volume de 1,0 litro e “100” para o volume de 0 litros, valores estes (0 a 100) que compreendem a escala de abrangência °SR. Desta forma, quanto maior a resistência à drenagem, menor o volume recolhido no béquer e maior o °SR, e vice-versa.

Metodologia

Com auxílio de um bastão de vidro, preparou-se 1 litro de uma suspensão aquosa contendo 0,2 % (m/v) de fibras no mesmo béquer utilizado na leitura. Baixou-se o cone para promover a vedação entre a câmara e a tela de drenagem. Agitou-se novamente a suspensão de fibras que foi rapidamente transferida para a câmara de drenagem. Posicionou-se o béquer graduado abaixo do dreno superior e o cone foi elevado. Anotou-se o °SR obtido quando o dreno superior parou de gotejar. Este procedimento foi realizado uma vez para cada amostra, totalizando 10 ensaios. Todos os ensaios de determinação do °SR foram realizados no laboratório de uma indústria papeleira situada no município de Flores da Cunha.