



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FRANCISCO PEREIRA MARQUES NETO

**CARACTERÍSTICAS DA LIGNINA E DA POLPA CELULÓSICA DE RESÍDUOS
FIBROSOS DO DENDÊ PRÉ-TRATADAS POR EXPLOSÃO A VAPOR**

FORTALEZA

2016

FRANCISCO PEREIRA MARQUES NETO

CARACTERÍSTICAS DA LIGNINA E DA POLPA CELULÓSICA DE RESÍDUOS
FIBROSOS DO DENDÊ PRÉ-TRATADAS POR EXPLOSÃO A VAPOR

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química.

Orientadora: Dra. Morsyleide Freitas Rosa

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- M317c Marques Neto, Francisco Pereira.
Características da lignina e da polpa celulósica de resíduos fibrosos do dendê pré-tratadas por explosão a vapor / Francisco Pereira Marques Neto. – 2016.
79 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2016.
Área de Concentração: Química.
Orientação: Profa. Dra. Morsyleide de Freitas Rosa.

1. Celulose. 2. Acetossolve. 3. Branqueamento. 4. Resíduos agroindustriais. I. Título.

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.



Francisco Pereira Marques Neto

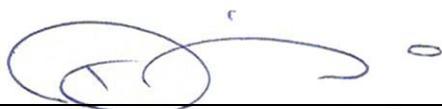
DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 19/02/2016.

EXAMINADORES:



Dra. Morsyleide de Freitas Rosa

Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira

Universidade Federal do Ceará – UFC



Dr. Edy Sousa de Brito

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa

À minha irmã Verona (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Verônica por sempre ter acreditado em mim, me aconselhado a nunca desistir e me incentivado a ser um estudante profissional, como ela mesma sempre disse desde quando eu era criança e a minha irmã Nayra pelo grande apoio e por ter me alegrado diversas vezes nesta caminhada;

Aos meus avós, Nair e Chico, e à minha tia Regina pelo apoio e suporte financeiro em diversos momentos desta caminhada;

À minha namorada, amiga e companheira, Nayane, pelo amor, apoio e compreensão nos momentos tensos de escrita deste trabalho que foram sacrificados por uma ótima causa;

À Dra. Morsyleide de Freitas Rosa pela oportunidade dada de fazer parte da sua excelente equipe de pesquisa, assim como pela orientação científica, atenção, apoio, amizade e exemplo de profissional;

Ao Dr. Renato Carrhá Leitão por ter me recebido muito bem em sua excelente equipe, assim como pela orientação científica, paciência, aprendizado, amizade e pelo grande exemplo de profissional;

Ao Dr. Diego Lomonaco por ter aceitado participar da banca de defesa do mestrado e sempre estar disponível para ajudar e tirar qualquer dúvida;

Ao Dr. Edy Sousa de Brito por ter aceitado participar da banca de defesa do mestrado;

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia da Biomassa (LTB) por mostrar que é possível realizar pesquisa em um ambiente prazeroso;

À Lilian Chayn Alexandre e Ana Ribeiro Cassales por estar sempre disponível para ajudar nos problemas do laboratório e nas análises urgentes;

Ao Lloyd Ryan Kotzebue do Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT) pelas análises de espectroscopia de infravermelho;

Ao Laboratório de Raios-X (LRX) da Universidade Federal do Ceará pelas análises de difração de raios-x.

À Dra. Celli Rodrigues Muniz e Edna Cordeiro pelas análises de microscopia;

À prof. Dra. Nágila Ricardo por ter disponibilizado prontamente a realização das análises de cromatografia;

À Lorena Silva do Laboratório Multiusuário de Química de Produtos Naturais (LMQPN) pelas análises de ressonância magnética nuclear;

À FUNCAP pela concessão da bolsa e à Embrapa Agroindústria Tropical pela infraestrutura e suporte para realização dos experimentos.

“The good thing about science is that it's true
whether or not you believe in it.”

Neil deGrasse Tyson

RESUMO

O óleo de dendê é obtido através da prensagem dos frutos do dendezeiro e é principalmente utilizado na indústria alimentícia. Entretanto, o alto consumo do óleo do dendê acarreta em quantidades expressivas de resíduos fibrosos, dentre eles, as fibras de prensagem do mesocarpo, que é rica em lignina e celulose, no entanto subutilizada como combustível de caldeira e em compostagem. Quando processada adequadamente, as fibras podem ser utilizadas para obtenção de produtos de alto valor agregado, como lignina e polpa celulósica. O objetivo deste trabalho foi determinar os efeitos da explosão a vapor na extração de lignina e obtenção de polpa celulósica a partir das fibras de prensagem do mesocarpo do dendê. Foi realizada a otimização da obtenção de polpa celulósica utilizando polpação acetossolve e branqueamento livre de cloro. Para tanto, empregou-se um delineamento composto central rotacional 2^2 para determinar os efeitos do tempo de reação e temperatura na produtividade específica de lignina e rendimento total do processo. As ligninas e polpas celulósicas obtidas foram caracterizadas e comparadas entre si. As características morfológicas, estruturais e térmicas foram determinadas por MEV, FTIR, DRX, SEC e TGA/dTG. Os resultados mostraram que o emprego da explosão a vapor (210°C de temperatura e 3min de tempo de reação da explosão a vapor) proporcionou um melhor rendimento total de polpa celulósica (25%). Esse valor foi significativamente maior que o obtido para polpa celulósica sem o emprego da explosão a vapor (17%). As polpas celulósicas, submetidas ou não a explosão a vapor, apresentaram teor de α -celulose alto (cerca de 70%), boa estabilidade térmica e características morfológicas e estruturais semelhantes. A polpa celulósica proveniente das fibras explodidas apresentou constituição formada por celulose do tipo I e II, enquanto a polpa celulósica proveniente das fibras brutas apresentou constituição formada apenas por celulose do tipo I. As ligninas bruta e explodida apresentaram constituição formada pela mistura de unidades monoméricas *p*-hidroxifenila (49,0% e 46,8%), siringila (37,2% e 42,5%) e guaiacil (13,8% e 10,7%), além de boa estabilidade térmica. A lignina explodida apresentou menor teor de unidades *p*-hidroxifenila e siringila, quando comparada a lignina bruta. Ambas as ligninas apresentaram baixa massa molar.

Palavras-chave: celulose, acetossolve, branqueamento, resíduos agroindustriais.

ABSTRACT

Palm oil is obtained by pressing the oil palm tree bunches and mostly used in food industries. However, the high consumption of palm oil leads in significant amounts of fibrous wastes as oil palm mesocarp fibres, which is rich in lignin and cellulose, but underused as boiler fuel and in composting. When properly processed, the fibres can be used to obtain high added-value products, such as lignin and cellulose pulp. The aim of this work was to evaluate the steam explosion effects in lignin extraction and obtention of cellulose pulp. The optimization of obtention of cellulose pulp was carried out using acetosolv pulping and chlorine-free bleaching, which was applied a central composite design 2^2 to evaluate the effects of reaction time and temperature on lignin specific productivity and process total yield. The lignins and cellulose pulps obtained was characterized and compared with each other. The morphologic, structural and thermal characteristics were determined by SEM, FTIR, XRD, SEC and TGA/dTG. The results showed that the use of steam explosion (temperature of 210°C and reaction time of 3min) has provided an increase in the total yield of cellulose pulp (25%). This yield was significantly higher than yield of cellulose pulp without steam explosion (17%). The cellulose pulps, with and without steam explosion, have presented high content of cellulose (about 70%), good thermal stability and similar morphologic and structural characteristics. The cellulose pulp from exploded fibres has presented constitution formed by cellulose type I and II. However, the cellulose pulp from raw fibres has presented constitution formed by only cellulose type I. The lignin from raw fibres and exploded fibres were presented constitution formed by p-hydroxyphenyl units (49,0% and 46,8%), syringyl units (37,2% and 42,5%) and guaiacyl units (13,8% and 10,7%) and good thermal stability. The lignin from exploded fibres has present lower content of p-hydroxyphenyl and syringyl units than lignin from raw fibres. Both lignins were presented low molecular weight.

Keywords: cellulose, acetosolv, bleaching, agro-industrial wastes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Dendzeiro (<i>Elaeis guineensis</i>), frutos de <i>Elaeis guineensis</i> e <i>Elaeis oleifera</i> , da esquerda para direita.	3
Figura 2 – Cachos de frutos frescos do dendzeiro.	5
Figura 3 – Representação esquemática da lignina no material lignocelulósico.	7
Figura 4 – Estrutura química dos precursores da lignina.	7
Figura 5 – Representação estrutural da celulose.	9
Figura 6 – Representação da fibra celulósica e suas estruturas, região amorfa e cristalina.	9
Figura 7 – Representação esquemática da estrutura da hemicelulose.	10
Figura 8 – Efeito do pré-tratamento na parede celular vegetal.	11
Figura 9 – Reator de explosão a vapor e seus principais componentes.	14
Figura 10 – Reator de Explosão a Vapor.	21
Figura 11 – Curva de calibração de poliestireno para determinação da massa molar das ligninas obtidas.	31
Figura 12 – Superfície de resposta para variável dependente rendimento total (R_{Total}).	34
Figura 13 – Diagrama de Pareto para variável dependente rendimento total (R_{Total}).	35
Figura 14 – Gráfico de perda de calor produzido pelo programa da explosão a vapor.	36
Figura 15 – Micrografias das fibras brutas (A), fibras explodidas (B), polpa celulósica proveniente das fibras brutas (C) e polpa celulósica proveniente das fibras explodidas (D). ...	39
Figura 16 – Espectros de infravermelho para fibras brutas (preto), fibras explodidas (verde), polpa celulósica proveniente das fibras brutas (vermelho) e polpa celulósica proveniente das fibras explodidas (azul), acima; fingerprint da região entre os comprimentos de onda 1850 cm^{-1} a 830 cm^{-1} , abaixo.	41
Figura 17 – Curvas termogravimétricas para fibras brutas (preto), fibras explodidas (verde), polpa celulósica proveniente das fibras brutas (vermelho) e polpa celulósica proveniente das fibras explodidas (azul) em atmosfera inerte.	44
Figura 18 – Difratoogramas das fibras brutas (preto), polpa celulósica proveniente das fibras brutas (vermelho) e polpa celulósica proveniente das fibras explodidas (azul).	46
Figura 19 – Espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) para lignina bruta (preto) e lignina explodida (vermelho), acima; fingerprint da região entre os comprimentos de onda 2000 cm^{-1} a 780 cm^{-1} , abaixo.	48
Figura 20 – Espectro de ressonância magnética nuclear HSQC para a lignina bruta (esquerda) e lignina explodida (direita).	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais países produtores de óleo de palma, em milhões de toneladas.....	4
Tabela 2 – Condições de explosão a vapor encontradas na literatura com os respectivos materiais utilizados e referências.....	15
Tabela 3 – Níveis codificados e reais das variáveis independentes do DCCR 2 ²	23
Tabela 4– Quadro de ensaios do Delineamento Composto Central Rotacional.....	24
Tabela 5 – Resultados de rendimento de explosão a vapor (R_{EV}), produtividade específica (p_{Lig}) e produtividade específica total ($p_{Lig\ Total}$) de acordo com o planejamento experimental descrito no item 4.3.4.	32
Tabela 6 – Resultados de rendimento de explosão a vapor (R_{EV}), rendimento de polpação acetossolve (R_A), rendimento de branqueamento (R_{BR}) e rendimento total do processo (R_{Total}). de acordo com o planejamento experimental descrito no item 4.3.4.	33
Tabela 7 – Análise de variância para R_{Total}	34
Tabela 8 – Gasto de energia em Wh do reator de explosão a vapor em todas as condições do planejamento experimental.....	36
Tabela 9 – Composição química das fibras brutas (FB), fibras explodidas (FE), polpa celulósica proveniente das fibras brutas (PCB) e polpa celulósica proveniente das fibras explodidas (PCE).....	37
Tabela 10 – Principais frequências vibracionais para as fibras obtidas.	42
Tabela 11 – Eventos térmicos das fibras brutas (FB), fibras explodidas (FE), polpa celulósica proveniente das fibras brutas (PCB) e polpa celulósica proveniente das fibras explodidas (PCE) obtidos a partir das curvas termogravimétricas TG/dTG em atmosfera inerte (N_2).....	44
Tabela 12 – Principais frequências vibracionais para ligninas.....	49
Tabela 13 – Proporção relativa dos monômeros p-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S).	51
Tabela 14– Eventos térmicos da lignina bruta (LB) e lignina explodida (LE) obtidos a partir das curvas termogravimétricas TG/dTG em atmosfera inerte (N_2).....	52
Tabela 15– Valores das massas molares mássicas ponderada (M_w) e numérica (M_n) médias, e polidispersividade.....	54

LISTA DE SIGLAS, ABREVIACOES E SÍMBOLOS

ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DRX	Difracção de raios-X
dTG	Análise termogravimétrica diferencial
Embrapa	Empresa brasileira de pesquisa agropecuária
FA	Fibra acetossolve
FAO	<i>Food and agriculture organization</i>
FE	Fibra explodida
FPMD	Fibra de prensagem do mesocarpo do dendê
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
G	lcool coniferílico
H	lcool p-cumarílico
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
HCl	cido clorídrico
HSQC	<i>Heteronuclear single quantum coherence</i>
IC	ndice de cristalinidade
LB	Lignina bruta
LE	Lignina explodida
LEV	Licor de explosão a vapor
LN	Licor negro
LTB	Laboratório de Tecnologia da Biomassa
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NaOH	Hidróxido de sódio
PA	Padrão analítico
PCB	Polpa celulósica proveniente das fibras brutas
PCE	Polpa celulósica proveniente das fibras explodidas
pLig Total	Produtividade específica total
pLig	Produtividade específica de lignina apenas da polpao acetossolve
R _A	Rendimento de polpao acetossolve
R _{BR}	Rendimento de branqueamento
R _{EV}	Rendimento de explosão a vapor
RMN	Ressonância magnética nuclear

R _{Total}	Rendimento total do processo
S	Álcool sinapílico
SEC	Size exclusion chromatography
TAPPI	<i>Technical association of the pulp and paper industry</i>
TGA	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Dendê (Elaeis guineensis Jacq. e Elaeis oleifera)	3
2.1.1 Lignina	6
2.1.2 Celulose	8
2.1.3 Hemicelulose	10
2.2 Pré-tratamentos	11
2.2.1 Polpação organossolve	11
2.2.2 Branqueamento	12
2.2.3 Explosão a Vapor	13
3 OBJETIVOS	17
3.1 Objetivo geral	17
3.2 Objetivos específicos	17
4 MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1 Fibra de prensagem do mesocarpo do dendê	18
4.2 Seleção e moagem das fibras	18
4.3 Pré-tratamentos das fibras	18
4.3.1 Polpação Acetossolve	18
4.3.2 Branqueamento	19
4.3.3 Explosão a vapor	20
4.3.4 Planejamento experimental	23
4.4 Caracterização dos materiais	24
4.4.1 Caracterização química da fibra de prensagem do mesocarpo do dendê	24
4.4.1.1 Teor de umidade	24
4.4.1.2 Teor de cinzas	25
4.4.1.3 Determinação de extrativos	26
4.4.1.4 Determinação de lignina	26
4.4.1.5 Determinação de holocelulose	28
4.4.1.6 Determinação de alfacelulose e hemicelulose	28
4.4.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	29
4.4.3 Análise termogravimétrica (TGA/dTG)	30
4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	30

<i>4.4.5 Difração de raios-X (DRX)</i>	30
<i>4.4.6 Ressonância magnética nuclear (RMN)</i>	31
<i>4.4.7 Distribuição da massa molar</i>	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1 Planejamento experimental	32
5.2 Composição química das fibras e polpas celulósicas	37
5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	38
5.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	40
5.5 Análise termogravimétrica (TGA/dTG)	43
5.6 Difração de raios-X (DRX)	46
5.7 Obtenção de lignina	47
<i>5.7.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	48
<i>5.7.2 Ressonância magnética nuclear (RMN)</i>	50
<i>5.7.3 Análise termogravimétrica (TGA/dTG)</i>	52
<i>5.7.4 Distribuição de massa molar</i>	53
6 CONCLUSÕES	55
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	56
REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a preocupação com o meio ambiente aliada a eminente escassez de petróleo tem instigado a criação de novas tecnologias para substituição dos polímeros derivados do petróleo por aqueles que causam menor impacto ao meio ambiente. Por esta razão, torna-se crescente o estudo para desenvolvimento de polímeros biodegradáveis com ênfase no aproveitamento integral e racional de matérias-primas renováveis (DUFRESNE, 2013; THAKUR et al., 2014).

As fibras lignocelulósicas, incluindo os resíduos agroindustriais têm chamado bastante atenção como fonte de lignina e celulose, além de serem abundantes e de natureza renovável. Dentre os resíduos agroindustriais, destacam-se as fibras de prensagem do mesocarpo do dendê (FPMD) como material promissor na obtenção dessas macromoléculas.

As FPMD são um resíduo gerado a partir da extração do óleo de dendê (*Elaeis guineensis* e *Elaeis oleifera*) para a produção de biodiesel e indústria alimentícia, dentre outras aplicações. Segundo a USDA (2015), nos últimos dez anos a produção mundial de óleo de dendê cresceu em torno de 70%, que, durante seu processamento, gera cerca de 50% de resíduos sólidos (FAOSTAT, 2013). Atualmente, as FPMD e a maioria dos outros resíduos gerados são utilizadas na geração de energia térmica e vapor nas próprias usinas de processamento (MOHAMMAD; ALAM; KABASHI, 2015; NIGAM; PANDEY, 2009).

Dentre as pesquisas voltadas na criação de novas tecnologias para o aproveitamento de materiais lignocelulósicos, destaca-se a obtenção de lignina e nanocelulose a partir de resíduos agroindustriais. A lignina, um polifenol complexo, tem chamado atenção na sua potencial aplicação em resinas e adesivos, como substituinte parcial de fenol (QIAO et al., 2015; ZHANG et al., 2013). As características mecânicas excepcionais da nanocelulose cristalina, similares ao Kevlar, destacam-se no âmbito de aplicação como material de reforço ideal para materiais avançados denominados de nanocompósitos (DUFRESNE, 2013).

Para utilização de materiais lignocelulósicos na obtenção de lignina e nanocelulose faz-se necessário o uso de pré-tratamentos, como merceirização, polpação organossolve ou explosão a vapor. Merceirização é um processo que consiste em solubilizar a lignina presente no material lignocelulósico por meio do uso de solução de hidróxido de sódio (ROSA et al, 2010). Polpação organossolve consiste em expor a biomassa vegetal a solventes orgânicos com o intuito de recuperar a celulose, além de outros componentes lignocelulósicos como a lignina (SOUZA, 2014). O processo de explosão a vapor tem sido usado como parte do processo de separação dos diversos componentes do material lignocelulósico.

Resumidamente, a biomassa é submetida a um aumento de pressão seguido de súbita descompressão (explosão). Este método é responsável pela desfibrilização da biomassa em feixes de fibras menores, ocasionada pela alta hidrólise da hemicelulose e hidrólise parcial de lignina e outros compostos (CARA et al., 2008; LÓPEZ-LINARES et al., 2015; ROMANÍ et al., 2013). A explosão a vapor aliada a outro pré-tratamento, tem potencial de aproveitamento integral de resíduos lignocelulósicos (SUN et al., 2014; ZENG et al., 2014).

Neste contexto, o presente trabalho avaliou o processo de explosão a vapor como pré-tratamento na extração de lignina e obtenção polpa celulósica, bem como a caracterização dos mesmos. A elucidação das características desses materiais traz consigo o potencial dos mesmos de serem aproveitados de maneira a agregar valor às fibras de prensagem do mesocarpo do dendê.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Dendê (*Elaeis guineensis* Jacq. e *Elaeis oleifera*)

O palmáceo dendê (*Elaeis guineensis* Jacq.) (Figura 1), de origem africana, e caiaué (*Elaeis oleifera* (H.B.K) Cortés), de origem americana, são plantas utilizadas na cadeia produtiva do óleo de dendê, das quais a *Elaeis guineensis* é a mais cultivada mundialmente. O dendê foi trazido para o Brasil no século XVII, através do tráfico de escravos, e adaptou-se bem ao clima tropical úmido do litoral baiano (OLIVEIRA et al., 2013). O caiaué ocorre desde a América Central até o norte da América do Sul e, no Brasil nos Estados do Amazonas, Rondônia e Roraima, onde é encontrado naturalmente em pequenos grupos, predominando em áreas abertas ou no sub-bosque de florestas úmidas, próximos das margens de rios e lagos. Em 2010, a Embrapa lançou oficialmente a primeira cultivar nacional da forma híbrida das duas espécies, o BRS Manicoré, que tem como principais vantagens maior resistência contra o amarelecimento fatal, insetos e pragas, menor crescimento vertical e óleo mais insaturado (GOMES JÚNIOR et al., 2015).

A partir dos dendezeiros obtêm-se o óleo de dendê, também conhecido como óleo de palma, consumido há mais de 5.000 anos. Indonésia e Malásia despontam como principais produtores mundiais com cerca de 85% de todo de óleo de palma produzido. Os principais países produtores são Indonésia, Malásia, Tailândia, Colômbia e Nigéria (Tabela 1). No ano de 2013, o Brasil produziu cerca de 340 mil toneladas de óleo de palma (FAOSTAT, 2013).

Figura 1 – Dendezeiro (*Elaeis guineensis*), frutos de *Elaeis guineensis* e *Elaeis oleifera*, da esquerda para direita.



Fonte: FRUTAS NATIVAS DA AMAZÔNIA, 2012; SIME DARBY PLANTATION, 2011.

A palma é a oleaginosa cultivada de maior produtividade, chegando a produzir mais de oito toneladas de óleo por hectares, por ano. No Brasil, plantações comerciais bem manejadas apresentam produtividade de cinco toneladas hectares/ano (BARCELOS et al., 1995). Devido ao seu baixo custo de produção, boa qualidade e ampla utilização, o óleo de dendê é um dos mais utilizados como matéria-prima para diferentes áreas nas indústrias oleoquímicas, farmacêuticas, de sabões e cosméticos.

Seu uso principal é na alimentação humana, responsável pela absorção de 80% da produção mundial, no fabrico de margarinas, gorduras sólidas, óleo de cozinha, maionese, panificação, leite e chocolate artificiais e tantos outros produtos da indústria alimentícia e para fritura industrial (CONAB, 2006).

Tabela 1 – Principais países produtores de óleo de palma, em milhões de toneladas.

Países	2011/12	2012/13	2013/14	2014/15	2015/16*
Indonésia	26,20	28,50	30,50	33,00	33,00
Malásia	18,20	19,32	20,16	19,88	20,00
Tailândia	1,89	2,14	2,00	1,80	2,20
Colômbia	0,95	0,97	1,04	1,11	1,17
Nigéria	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97
Demais	4,373	4,52	4,71	4,67	4,88

Fonte: *Dados referentes à safra até o mês de fevereiro. USDA, 2016.

Além disso, o óleo de palma é utilizado para fabricação de biodiesel na Malásia e Indonésia e, no Brasil, além da esperada produção de biodiesel “verde”, há a expectativa para geração de eletricidade na região da Amazônia (COELHO et al, 2005; REIJNDERS; HUIJBREGTS, 2008).

No Brasil, o cultivo do dendê encontra-se em plena expansão em relação à produção de óleo. Esse crescimento é devido às ações do Governo Federal com a criação de programas de incentivo à produção como Programa Nacional de Produção do Biodiesel (PNPB), criado em 2004, e Programa de Produção Sustentável de Palma de Óleo, em 2010, bem como o ingresso de novas empresas no mercado (GLASS, 2013).

A indústria de produção de óleo de palma gera uma grande variedade de resíduos em larga escala. Anualmente, um hectare de plantação de dendezeiros produz cerca de 55 ton de matéria seca em forma de resíduos fibrosos enquanto produz 5,5 ton de óleo (SHINOJ et al.,

2011). Além de produzir grande quantidade de efluente líquido, denominado de POME (Palm Oil Mill Effluent).

Somente na Malásia, cerca de 10 milhões de toneladas de POME e 9,9 milhões de toneladas de resíduos sólidos são produzidos anualmente (NIGAM; PANDEY, 2009). Se a usina de processamento de palma não possuir um sistema de tratamento de efluente eficiente, a imensa quantidade de POME produzida pode poluir os cursos d'água nas proximidades, através das suas altas demanda química de oxigênio (DQO) e demanda biológica de oxigênio (DBO). Deste modo, o POME tem grande potencial de ser aproveitado como matéria-prima na produção de biogás via digestão anaeróbica (AHMED et al., 2015; CHIN et al., 2013).

No processamento da palma, para cada cacho fresco (Figura 2) são produzidos cerca de 21% de óleo de palma e 6-7% de torta de palmiste, 14-15% de fibra do mesocarpo, 6-7% de casca e 23% de cachos vazios de resíduos sólidos (AL-MULALI et al., 2015). Os cachos vazios são o principal resíduo sólido obtido no processamento da palma. São largamente utilizados para compostagem natural e produção de vapor e eletricidade, através da incineração nas próprias fábricas de processamento de palma (MOHAMMAD; ALAM; KABASHI, 2015; NIGAM; PANDEY, 2009).

Figura 2 – Cachos de frutos frescos do dendezeiro.



Fonte: Ê DENDÊ, 2012.

As fibras do mesocarpo e as cascas também são utilizadas como combustível sólido para geração de vapor e eletricidade (CHIN et al., 2013). Na Malásia, o governo introduziu regulamentos para promover métodos alternativos para eliminação desse resíduo, pois a incineração do mesmo é proibida mundialmente, devido à alta emissão de gases de efeito estufa (SAMIRAN et al., 2015).

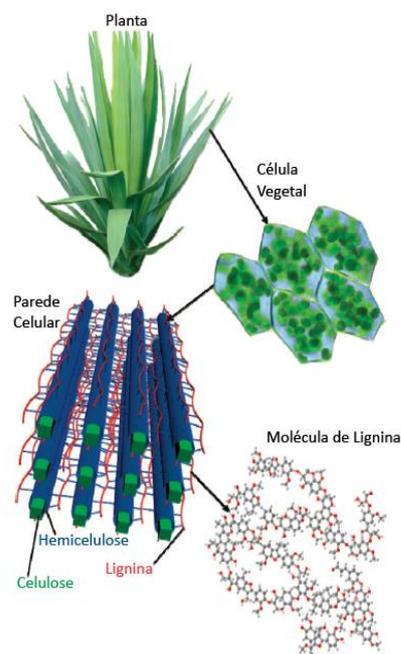
As fibras de prensagem do mesocarpo do dendê (FPMD) são uma biomassa vegetal que possui como componentes majoritários lignina e celulose, assim, fazendo parte de uma gama de materiais denominados de lignocelulósicos. Devido à sua composição e subutilização, pesquisas recentes foram realizadas com a finalidade de aplicação de novas tecnologias para aproveitamento das FPMD, ampliando as opções de agregação de valor e contribuindo para redução de impactos ambientais (SOUZA et al., 2015; THEN et al. 2015). Dentre os diversos resíduos fibrosos gerados atualmente, as fibras de prensagem do mesocarpo do dendê têm ganhado grande atenção nas últimas décadas devido ao seu baixo custo e alta disponibilidade, essenciais para viabilizar seu uso em larga escala.

2.1.1 Lignina

A palavra lignina deriva-se do latim *lignum*, madeira. É um dos principais componentes dos tecidos de gimnospermas e angiospermas, sendo assim, um dos mais abundantes polímeros naturais existentes. Foi originalmente descoberta por Anselme Payen em 1838 após tratamento da madeira com ácido sulfúrico concentrado (KLOCK et al., 2005). O teor de lignina nas plantas varia entre 15 e 40%. A lignina é encontrada na parede celular das plantas, junto com celulose e hemicelulose, e também na lamela média (Figura 3).

A lignina atua como um selante de água nas plantas e desempenha um papel importante no controle do transporte de água (GHAFAR; FAN, 2013). Age ainda como uma espécie de cola permanente, mantendo as células unidas, concedendo rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais. As ligações cruzadas existentes entre a lignina, celulose e hemicelulose são responsáveis pela força e rigidez do sistema (ZAKZESKI et al., 2010). Lignina é um complexo polímero aromático amorfo, constituído de um sistema ramificado, hidrofóbico e altamente heterogêneo. Encontra-se, geralmente, ligada à celulose e hemicelulose através de ligação carbono-carbono e ligação do tipo éter.

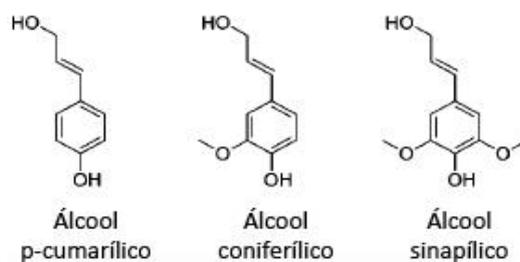
Figura 3 – Representação esquemática da lignina no material lignocelulósico.



Fonte: ZAKZESKI et al. (2010) adaptado pelo autor.

A lignina tem sua origem a partir da polimerização desidrogenativa (iniciada por enzimas) dos seguintes precursores primários: álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool p-cumarílico (Figura 4). Dependendo da composição monomérica (álcoois), a lignina recebe diferentes nomenclaturas: lignina p-hidroxifenila (H), formada pelo álcool p-cumarílico; lignina guaiacila (G), formada pelo álcool coniferílico; e lignina siringila (S), formada pelo álcool sinapílico. Sua estrutura química tem uma relação estreita com seus domínios de aplicação.

Figura 4 – Estrutura química dos precursores da lignina.



Fonte: ZAKZESKI et al., 2010, adaptado pelo autor.

Encontra-se uma grande diversidade de estruturas químicas de lignina dependendo da localização geográfica, condições climáticas, idade da planta, espécie vegetal, e, até mesmo, dentro da mesma espécie, quando são analisadas partes diferentes do vegetal

(SALIBA et al., 2001). Pelo fato de ser uma molécula com irregularidades na sua composição e pelas mudanças ocorridas no processo de isolamento, a estrutura química da lignina não é totalmente estabelecida.

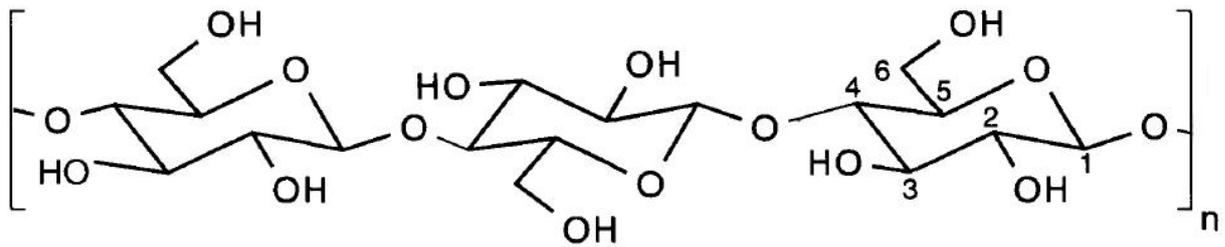
Com o passar dos anos, a lignina foi vista como resíduo ou subproduto de baixo valor agregado, sendo então utilizada predominantemente como combustível de caldeiras nas indústrias de polpação celulósica. (STEWART, 2008). Atualmente, existe um grande interesse econômico e científico na lignina, devido a sua natureza aromática e complexa, com imenso potencial em gerar diversos insumos de interesse industrial. Estudos recentes mostraram que a lignina tem potencial como substituinte parcial do fenol em adesivos e resinas fenol-formaldeído, uso como potencial agente oxidante e aplicação em blendas poliméricas (NEMOTO et al., 2012; QIAO et al., 2015; SUN et al., 2014; ZHANG et al., 2013).

2.1.2 Celulose

Celulose é o polímero mais abundante existente na natureza e está presente em todas as plantas. Também pode ser obtida a partir de outras fontes importantes, tais como animais marinhos (tunicados), algas, fungos, invertebrados e bactérias (LAVOINE et al., 2012). A celulose é encontrada parcialmente na sua forma pura, como no algodão, mas também combinada com lignina e hemicelulose na parede celular vegetal, no qual contribui para conferir resistência. As fontes de celulose para diversas aplicações variam desde árvores a resíduos agroindustriais. Atualmente, é o polímero orgânico mais comum, representando $1,5 \times 10^{12}$ ton de produção de biomassa por ano e é considerada uma fonte quase inesgotável de matéria-prima para a crescente demanda de produtos biocompatíveis e biodegradáveis (KLEMM et al., 2005).

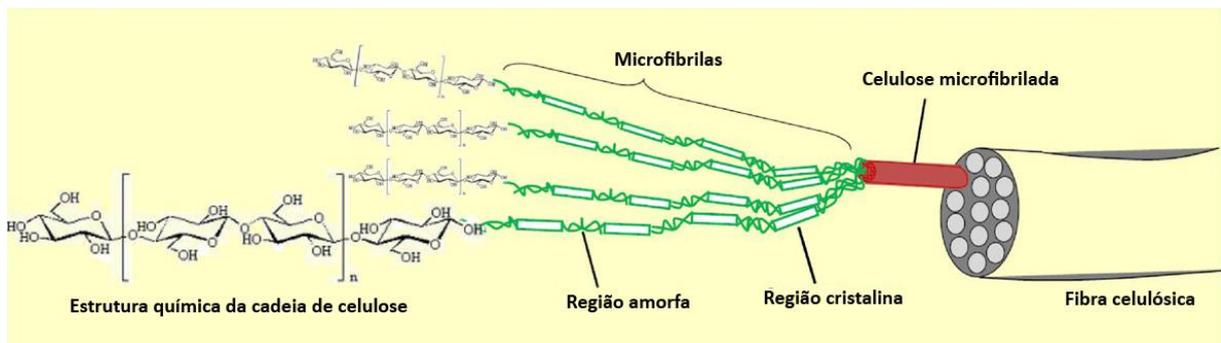
A celulose é formada única e exclusivamente por unidades de glicose, β -D-glicose, através de ligações 1,4- β -glicosídicas, no qual possuindo hidroxilas livres nos carbonos 2, 3 e 6 (Figura 5), responsáveis pelas interações intermoleculares entre as moléculas de celulose e interações com hemiceluloses e lignina. A partir dessas interações, são formadas sucessivas estruturas, dando origem à parede celular da fibra. Agregados de unidades de celulose dão origem a microfibrilas que são constituídas de regiões cristalinas, altamente ordenadas, e amorfas, desordenadas (Figura 6).

Figura 5 – Representação estrutural da celulose.



Fonte: KLEMM et al., 2005 adaptado pelo autor

Figura 6 – Representação da fibra celulósica e suas estruturas, região amorfa e cristalina.



Fonte: LAVOINE et al., 2012, adaptado pelo autor.

A celulose é formada por regiões cristalinas e amorfas. As regiões cristalinas são resultantes da ação combinada da polimerização e cristalização da celulose comandada por processos enzimáticos. As regiões amorfas são resultantes da má formação da estrutura devido à alteração no processo de cristalização (SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

A celulose nativa, ou seja, tal como é encontrada na natureza, recebe denominação I, sendo a base da estrutura cristalina encontrada em materiais lignocelulósicos. Este tipo de celulose possui uma mistura de dois tipos de estruturas cristalinas diferentes: I_{α} e I_{β} . O tipo I_{α} , triclinica, é encontrado largamente em celulose de alga (Valonia) e de bactéria, enquanto na celulose de algodão, rami e madeira prevalecem o tipo I_{β} , monoclinica. Quando a celulose nativa é submetida a algum tratamento, seja químico e/ou térmico, pode ocorrer uma transformação na sua estrutura cristalina, resultando em diferentes polimorfos de celulose (tipos II, III₁, III₂, IV₁ e IV₂).

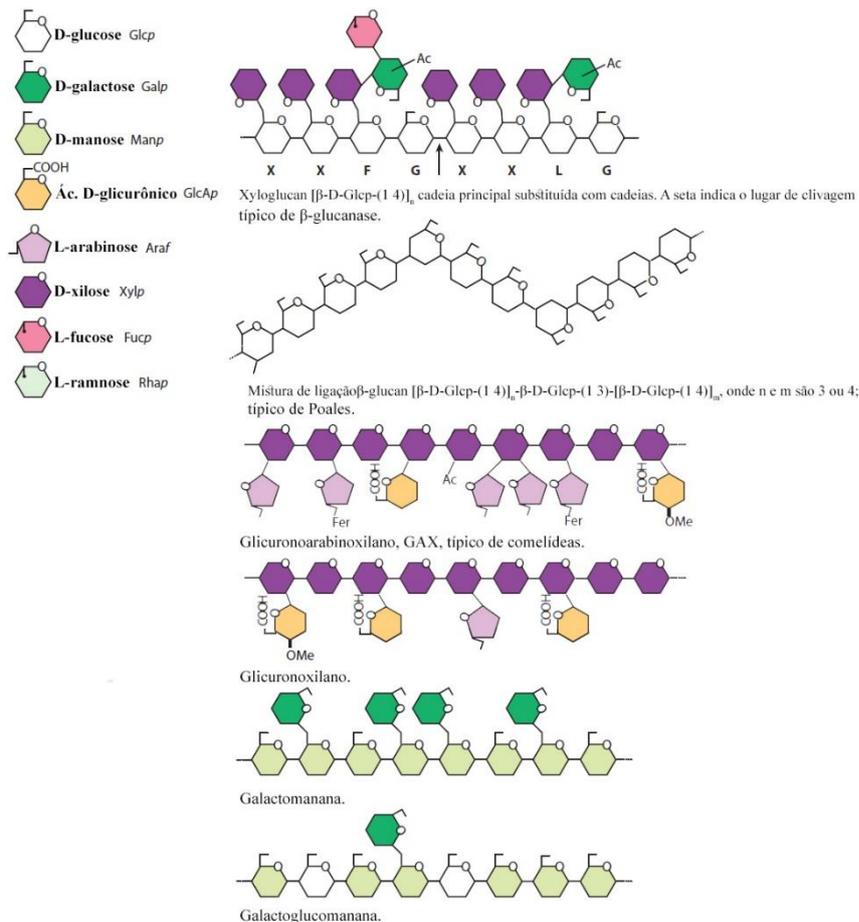
A celulose é largamente utilizada na produção do papel, além de ser empregada na indústria têxtil, e nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética na forma de aditivos (KLEMM et al., 2005). Atualmente, inúmeras pesquisas visam utilizar a celulose para produção de etanol (AMORES et al., 2013; CARA et al., 2008; BALLESTEROS et al., 2006), na extração de nanocelulose para preparo de compósitos (NASCIMENTO et al., 2014;

SILVA; D'ALMEIDA, 2009; SOUZA et al; 2015) e até mesmo em possíveis aplicações no campo da biomedicina devido às características de higroscopicidade e não-toxicidade (CHERIAN et al., 2010).

2.1.3 Hemicelulose

A hemicelulose (Figura 7) é um polissacarídeo complexo formado por diferentes tipos de monossacarídeos, tais como D-xilose, D-manose, D-galactose, D-glicose, L-arabinose, ácidos 4-O-metilglicurônico, D-galacturônico e D-glicurônico, diferindo da celulose que contém exclusivamente D-glicose como unidade fundamental. Possui baixo peso molecular, inferior ao da celulose, baixo grau de polimerização, estrutura altamente ramificada e aleatória, além de fórmula química indefinida e ser amorfa.

Figura 7 – Representação esquemática da estrutura da hemicelulose.



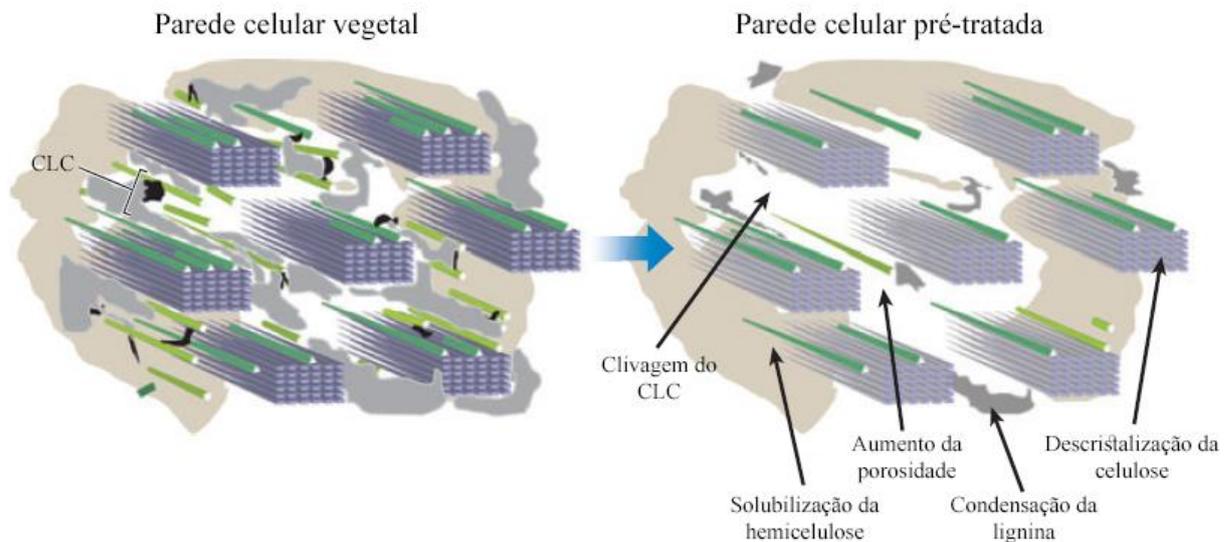
Fonte: adaptado de Scheller e Ulvskov (2010).

Como a celulose e lignina, o teor de hemicelulose também varia grandemente, de acordo com a espécie vegetal e, provavelmente, de vegetal para vegetal dentro da mesma espécie (KLOCK et al., 2005). Também são facilmente hidrolisáveis e extraíveis em soluções alcalinas (CHUNDAWAT et al., 2011).

2.2 Pré-tratamentos

Os pré-tratamentos são métodos que consistem em desconstruir os materiais lignocelulósicos com a principal finalidade de recuperar algum ou todos os seus constituintes, principalmente a celulose e lignina. Os pré-tratamentos também podem ser utilizados como uma forma de fragilizar o complexo lignina-carboidratos (CLC) da parede celular vegetal a fim de facilitar os tratamentos posteriores, deste modo, podendo gerar aumento da porosidade, superfície de contato, solubilização das hemiceluloses, dentre outros (Figura 8).

Figura 8 – Efeito do pré-tratamento na parede celular vegetal.



Fonte: adaptado de CHUNDAWAT et al., 2011.

2.2.1 Polpação organossolve

O método de polpação surgiu nas indústrias de papel e celulose, utilizando como matéria-prima cavacos de madeira. O método consiste em uma série de processos químicos que utilizam biomassa vegetal com a finalidade de obter polpa de celulose. Além de celulose,

obtêm-se outros coprodutos, como lignina e hemiceluloses. Os principais processos de polpação são Kraft, sulfito e organossolve.

Polpação organossolve é um processo químico que consiste em expor a biomassa vegetal a solventes orgânicos com o intuito de recuperar a celulose, além de outros componentes lignocelulósicos como a lignina. Essa rota tem como principal característica a utilização de solventes orgânicos como acetona, etanol, ácido fórmico, ácido acético dentre outros e sua possível reutilização.

Diferentemente da polpação Kraft e sulfito, a polpação organossolve tem a vantagem de extrair a lignina e outros componentes dissolvidos, tais como extrativos, em uma forma não degradada, simplesmente destilando o solvente após o processo de polpação (JOHANSSON; AALTONEN; YLINEN, 1987). Assim, estes componentes podem ser utilizados posteriormente em uma variedade de formas. Além da vantagem da fácil recuperação de solvente, este processo ainda possibilita um maior fracionamento da biomassa em relação ao processo Kraft ou sulfito.

Na polpação organossolve, obtém-se resíduo sólido, rico em celulose, mais licor negro, rico em lignina. A lignina obtida por organossolve é insolúvel em água, podendo ser facilmente isolada como sólido, diferindo de métodos convencionas como Kraft e sulfito. A organossolve produz grande quantidade de lignina, como um coproduto de alta qualidade, primariamente inalterado e menos condensado quando comparado à lignina produzida por outros pré-tratamentos (BROSSE; SANNIGRAHI; RAGAUSKAS, 2009). Muitos estudos levaram à conclusão que a clivagem das ligações do tipo éter, como as ligações α -aryl-éter e β -aryl-éter, é o principal responsável pela dissolução da lignina nos processos organossolve (MCDONOUGH, 1992).

Souza (2014), ao submeter fibras de prensagem do mesocarpo do dendê à polpação organossolve, utilizando solução de ácido acético (93%) e HCl (0,3%), obteve rendimento médio de obtenção de lignina de 63%. Nascimento (2014), utilizando procedimento semelhante para fibras de coco, obteve rendimento de obtenção de lignina de cerca de 47%.

2.2.2 Branqueamento

O branqueamento tem como função a remoção de lignina e hemiceluloses com o uso de agentes oxidantes com a finalidade de purificação de materiais lignocelulósicos para obtenção de uma polpa celulósica de alta qualidade. A polpa celulósica é um material

proveniente de origem vegetal com elevado teor de celulose, utilizada, principalmente, na indústria do papel. A qualidade das polpas celulósicas está diretamente relacionada com o alto teor de celulose, baixos teores hemicelulose e lignina, além de alta estabilidade térmica e alto grau de cristalinidade. Os principais agentes oxidantes são hipocloritos de sódio e cálcio, clorito de sódio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio e sódio. O branqueamento consiste basicamente na reação dos agentes oxidantes com a lignina, formando compostos solúveis. Os processos mais tradicionais de branqueamento envolvem a utilização de reagentes químicos a base de cloro (hipoclorito de sódio, clorito de sódio, dióxido de cloro, outros) que apresentam a desvantagem da formação de compostos organoclorados de alta toxicidade.

Além do elevado consumo de água, o descarte de efluentes contendo compostos organoclorados constitui um dos mais sérios problemas ambientais do setor de papel e celulose. No entanto, o uso de branqueadores como oxigênio, ozônio e peróxido de hidrogênio não apresenta esse inconveniente. Muitos estudos vêm utilizando o peróxido de hidrogênio como agente alvejante na etapa de branqueamento. Nascimento (2014) e Souza (2015) revelaram que branqueamento com agentes oxidantes livres de cloro produziram nanocristais de celulose semelhantes ao branqueamento tradicional à base de cloro. O branqueamento é utilizado com o intuito de obtenção de polpas celulósicas de alta qualidade e pureza.

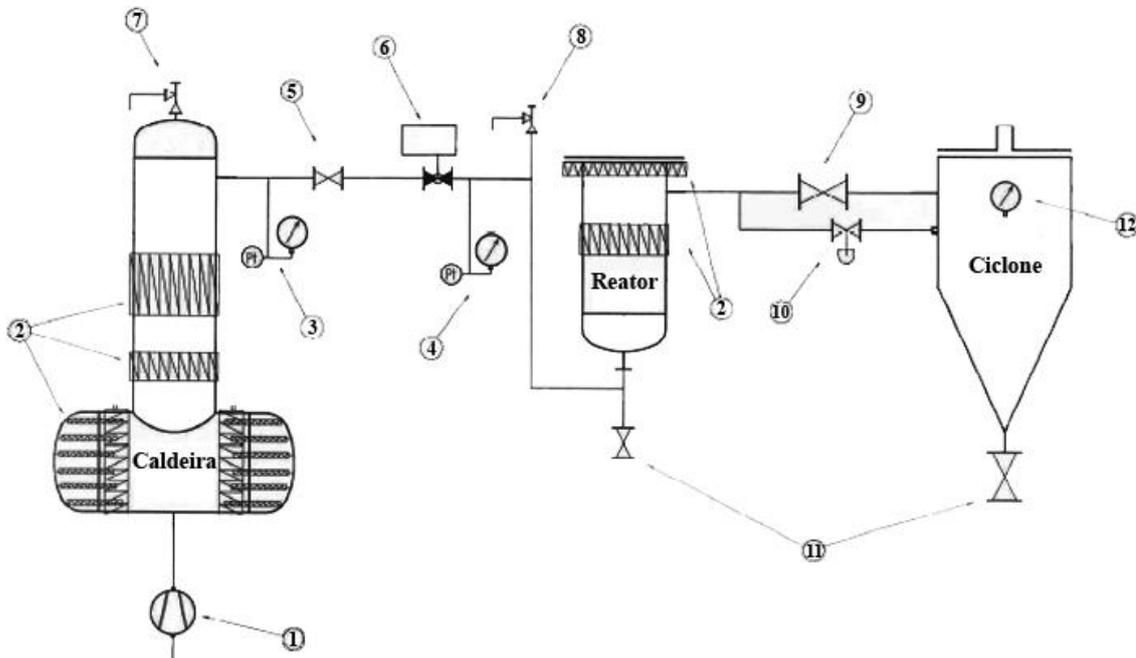
2.2.3 Explosão a Vapor

A explosão a vapor foi primeiramente utilizada por Mason em 1926, para a desfibrilação (desintegração) de materiais lignocelulósicos na fabricação de papelão e outros produtos (MOSIER et al., 2005). Mason (1926) concluiu que, para desintegração de materiais lignocelulósicos, não haveria a necessidade da utilização de tratamento intermediário, pois a explosão a vapor possuía um efeito completamente efetivo. No entanto, para obtenção de lignina e nanocelulose faz-se necessário o emprego de outros pré-tratamentos como acetossolve e branqueamento. A explosão a vapor é um pré-tratamento eficiente e relativamente simples na separação dos constituintes de materiais lignocelulósicos, representando combinação de ação química e mecânica (DEEPA et al., 2011). A Figura 9 representa esquematicamente o reator de explosão a vapor e seus principais componentes. Reator de explosão a vapor é composto por caldeira, responsável pela produção de vapor, reator propriamente dito, onde é adicionado o substrato a ser “explodido”, e ciclone,

responsável pelo recolhimento do material. Além disso, há válvulas que controlam entrada e saída de vapor no reator.

No método de explosão a vapor, o material lignocelulósico é adicionado e mantido em um reator sob temperatura e pressão elevadas, com saturação de vapor d'água, produzido pela caldeira. Durante o tratamento, o vapor é absorvido pelo material, iniciando reação de autohidrólise. Na reação de autohidrólise, ácido acético é produzido a partir da degradação de xilanos, permitindo a hidrólise e dissolução de grande parte das hemiceluloses e quebra de ligações lignina-carboidrato (EL HAGE et al., 2010). Após determinado tempo de reação, o reator é subitamente despressurizado e o material é ejetado para o ciclone a pressão atmosférica, ocorrendo descompressão explosiva. O vapor d'água penetra no material lignocelulósico e condensa na forma de água líquida no interior da fibra. Depois da súbita descompressão, a água evapora rapidamente causando literalmente uma explosão no interior da fibra (OLIVEIRA et al., 2013).

Figura 9 – Reator de explosão a vapor e seus principais componentes.



Fonte: JACQUET et al. (2015) adaptado pelo autor.

Legenda: (1) Bomba de alta pressão; (2) Aquecedores; (3) Manômetro da caldeira; (4) Manômetro do reator; (5) Válvula de isolamento; (6) Válvula de carregamento; (7) Válvula de segurança da caldeira; (8) Válvula de segurança do reator; (9) Válvula de explosão; (10) Válvula de purga; (11) Válvulas de recuperação e (12) Manômetro do tanque de explosão.

Geralmente, a explosão a vapor é aplicada a temperaturas na faixa de 160°C–260 °C (correspondendo à pressão de 6,9 bar – 48,3 bar) por vários segundos até alguns minutos antes do material ser exposto à pressão atmosférica (Tabela 2). A explosão a vapor é

reconhecida como pré-tratamento eficiente na ruptura do material lignocelulósico, causando solubilização de hemiceluloses (hidrólise parcial), parcial despolimerização dos componentes da lignina e desagregação (abertura) da matriz lignocelulósica através da quebra das ligações inter e intramoleculares (CARA et al., 2008; LÓPEZ-LINARES et al., 2015; ROMANÍ et al., 2013). A hidrólise parcial da fração hemicelulósica e despolimerização dos componentes da lignina dão origem a açúcares e compostos fenólicos solúveis em água. Além disto, o processo de explosão a vapor leva à abertura das estruturas lignocelulósicas, às modificações nas propriedades físicas do material, bem como, ao aumento da superfície acessível para reações químicas (JACQUET et al., 2015).

Tabela 2 – Condições de explosão a vapor encontradas na literatura com os respectivos materiais utilizados e referências.

Material	Explosão a vapor	Referências
Bagaço de Cana-de-Açúcar	13bar 190 °C 15min	ROCHA et al., 2012
Criptoméria	35,3bar – 243°C 45,1bar – 258°C 1–10min.	TAKE et al., 2006
Álamo	185–220°C 5–15min	LI, HENRIKSSON, GELLERSTEDT, 2007
Abeto da Noruega, Pinheiro Silvestre, Bétula, Álamo	205–225°C 5–10min	LI, GELLERSTEDT, TOVEN, 2007
Oliveira	41,2bar 190–240°C 5min	CARA et al., 2008
Caroço de Azeitona	200–236°C 2–4min	FERNANDEZ-BOLAÑOS et al., 1999
Álamo	220°C 2min	WU, HEITZ, CHORNET, 1994

O uso desse pré-tratamento aliado com posterior etapa de deslignificação são responsáveis pela quebra do complexo celulose-hemicelulose-lignina e são passos essenciais para o fracionamento do material lignocelulósico em seus principais componentes para a sua utilização de acordo com o conceito de biorrefinaria (OLIVEIRA et al., 2013; ROCHA et al., 2012). Atualmente, a explosão a vapor tem sido utilizada como pré-tratamento de materiais lignocelulósicos com a finalidade de aprimorar a eficiência de hidrólise enzimática na produção de etanol de segunda geração (AMORES et al., 2013; LÓPEZ-LINARES et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2013) e também para a obtenção de nanoestruturas de celulose

(BALLESTEROS et al., 2006; CHERIAN et al, 2010; DEEPA et al.,2015). Comparados com outras tecnologias de pré-tratamentos, as vantagens de explosão a vapor incluem maior potencial de eficiência energética, menores investimentos de capital, maiores cargas de substrato, processos químicos menos perigosos, possibilidade de utilização em larga escala e, conseqüentemente, potencial menor preço do produto e impacto ambiental significativamente menor (CHEN; QIN; YU, 2015; WOOD et al., 2014).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

– Determinar os efeitos da explosão a vapor nas características das fibras de prensagem do mesocarpo do dendê e ligninas obtidas.

3.2 Objetivos específicos

– Otimizar o processo de explosão a vapor para extração de lignina contida nas fibras de prensagem do mesocarpo do dendê;

– Otimizar o processo de explosão a vapor para obtenção de polpa celulósica;

– Caracterizar a polpa celulósica proveniente das fibras explodidas no ponto que maximiza o rendimento total da mesma e compará-la com a polpa celulósica proveniente das fibras brutas;

– Caracterizar a lignina extraída das fibras explodidas no ponto que maximiza o rendimento total de obtenção de polpa celulósica e compará-la com a lignina extraída das fibras brutas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Fibra de prensagem do mesocarpo do dendê

As fibras de prensagem do mesocarpo do dendê (FPMD) foram cedidas pela empresa Oldesa Óleo de Dendê Ltda., situada na cidade de Nazaré, estado da Bahia, Brasil. As FPMD foram armazenadas em câmara fria antes do início das análises.

4.2 Seleção e moagem das fibras

Primeiramente, o material foi seco em estufa de circulação de ar a 45°C por 24h, para retirada do excesso de umidade e evitar o colapso da celulose. O material foi selecionado manualmente com o intuito de separar as FPMD do endocarpo do dendê. As FPMD foram submetidas a ajuste granulométrico em moinho de facas tipo Willey da marca FORTINOX (STAR FT 80) e peneiradas. O material que passou na peneira de 5 mesh (4mm) foi utilizado nos pré-tratamentos.

4.3 Pré-tratamentos das fibras

4.3.1 Polpação Acetossolve

As FPMD foram submetidas à polpação acetossolve com solução formada por 93% (m/m) de solução aquosa de ácido acético PA e 0,3% (m/m) de solução de ácido clorídrico PA (HCl) como catalisador na razão fibra/solução acetossolve de 1:10 (m/v) (base seca). Esse processo foi realizado em sistema de refluxo em balão de fundo chato e mantido em banho de silicone a 115°C por 180min. (adaptado de BENNAR et al., 1999; MORANDIM-GIANNETTI et al., 2012). Em cada polpação acetossolve do presente trabalho, foram utilizados 10g de FPMD (base seca) para 100mL de solução acetossolve.

Ao término do tempo de reação, o hidrolisado obtido foi filtrado em funil de Büchner com papel de filtro 28µm de abertura para a separação da fração sólida da líquida. A fração sólida, denominada de fibras acetossolve (FA), foi lavada com solução acetossolve a 80°C até que o líquido de lavagem das fibras apresentasse coloração incolor, indicando remoção da lignina livre na superfície das fibras. O licor negro obtido (LN) foi reservado para posterior obtenção de lignina. As FA foram lavadas com água destilada até pH próximo de 7 e

colocadas em estufa com circulação de ar a 45°C até peso constante. O LN foi concentrado em evaporador rotativo (Rotavapor R-210/215 Buchi) até 10% do volume inicial, para recuperação da solução acetossolve. Após concentrado, o LN foi adicionado em água destilada a 80°C, na razão licor/água de 1:10 (v/v), para precipitação de lignina, denominada lignina bruta (LB). A LB foi filtrada em funil de Büchner com papel de filtro 8µm de abertura e lavada até pH próximo de 7. A LB obtida foi seca a 45°C em estufa de circulação de ar até atingir peso constante.

O rendimento de polpação acetossolve (R_A), ou seja, o percentual de FPMD (base seca) que foi convertido em FA (base seca), foi calculado utilizando a Equação 1:

$$R_A = \frac{m_{FA}}{m_{FPMD}} \times 100 \quad (1)$$

onde:

R_A = rendimento de polpação acetossolve;

m_{FA} = massa de fibra acetossolve obtida no processo; e

m_{FPMD} = massa de fibra de prensagem do mesocarpo do dendê utilizada no processo.

A produtividade específica de lignina (p_{Lig}), ou seja, a massa de lignina (base seca) obtida a partir de FPMD no início do processo (base seca), foi calculado utilizando a Equação 2:

$$p_{Lig} = \frac{m_{Lig}}{m_{FPMD}} \quad (2)$$

onde:

p_{Lig} = produtividade específica de lignina apenas da polpação acetossolve;

m_{Lig} = massa de lignina obtida no processo; e

m_{FPMD} = massa de fibra de prensagem do mesocarpo do dendê utilizada no processo.

4.3.2 Branqueamento

O branqueamento da FA foi realizado na proporção de 1g de material (base seca) para 20 mL de NaOH 4% (m/v) e 12 mL de H₂O₂ PA (30%), sendo metade do peróxido de

hidrogênio adicionado no início da reação e o restante após 60min de reação, totalizando 150min a 65°C.

Ao término do tempo de reação, o hidrolisado obtido foi filtrado em funil de Büchner com papel de filtro 28µm de abertura para a separação da fração sólida da líquida. A polpa celulósica (fração sólida), denominada de polpa celulósica proveniente das fibras brutas (PCB), foi lavada com água destilada até pH próximo de 7 e mantida úmida. A PCB foi colocada em frasco Scott e refrigerada a temperatura de aproximadamente 4°C. A fração líquida foi descartada. Então, foi determinado o conteúdo de umidade (ver item 4.4.1.1) da PCB com o intuito de determinar o rendimento de branqueamento.

O rendimento de branqueamento (R_{BR}), ou seja, o percentual de FA (base seca) que foi convertido em PCB (base seca), foi calculado utilizando a Equação 3:

$$R_{BR} = \frac{m_{PCB}}{m_{FA}} \times 100 \quad (3)$$

onde:

R_{BR} = rendimento de branqueamento;

m_{PCB} = massa de polpa celulósica proveniente das fibras brutas obtida no processo; e

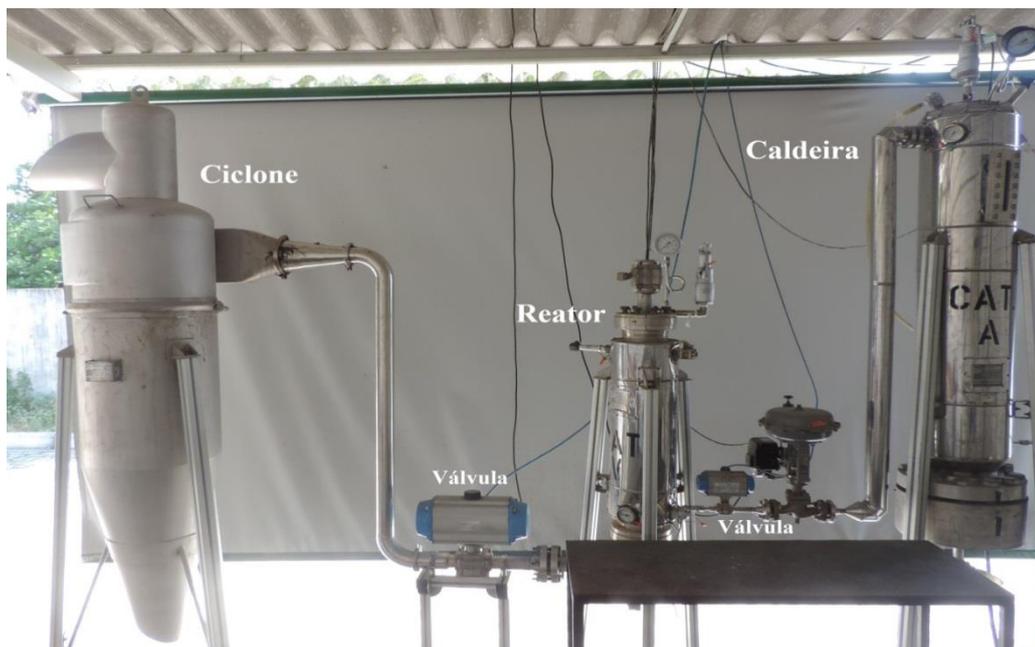
m_{FA} = massa de fibra acetossolve utilizada no processo.

4.3.3 Explosão a vapor

Os ensaios de explosão a vapor foram conduzidos em Reator de Explosão a Vapor em escala piloto, fabricado pela Metalúrgica Metalquim Ltda. O Reator de Explosão a Vapor está localizado no Laboratório de Tecnologia da Biomassa (LTB) da Embrapa Agroindústria Tropical situada em Fortaleza, estado do Ceará, Brasil.

O sistema do Reator de Explosão a Vapor é composto, principalmente, por caldeira, reator propriamente dito (para o tratamento das fibras), e ciclone. O sistema possui ainda duas válvulas que controlam entrada e saída de vapor no reator (Figura 10). A caldeira tem capacidade de 56L e pressão máxima de operação de 40 bar. O reator tem capacidade para 17L e pressão máxima de operação de 40 bar. Todo o sistema do Reator de Explosão a Vapor é controlado eletronicamente.

Figura 10 – Reator de Explosão a Vapor.



Fonte: o autor.

200g de FPMD foram adicionados ao reator e mantidos por tempo de reação preestabelecido em planejamento estatístico (ver item 4.3.4). Após o tempo, a pressão foi liberada, o material foi ejetado para o ciclone e coletado em um recipiente.

O material coletado foi filtrado em tecido TNT para separação da fração sólida (fibra explodida – FE) e líquida (licor de explosão a vapor – LEV). O LEV obtido foi guardado e refrigerado a 4°C para análises posteriores. As FE foram liofilizadas e guardadas para realização dos demais tratamentos.

O rendimento de explosão a vapor (R_{FE}), ou seja, o percentual de FPMD (base seca) que foi convertido em FE (base seca), foi calculado utilizando a Equação 4:

$$R_{EV} = \frac{m_{FE}}{m_{FPMD}} \times 100 \quad (4)$$

onde:

R_{EV} = rendimento de explosão a vapor;

m_{FE} = massa de fibra explodida obtida no processo; e

m_{FPMD} = massa de fibra de prensagem do mesocarpo do dendê utilizada no processo.

As fibras explodidas obtidas no processo sofreram os mesmos tratamentos das fibras brutas (item 4.3.1 e 4.3.2), obtendo-se lignina explodida (LE) e polpa celulósica proveniente das fibras explodidas (PCE). O rendimento de branqueamento (R_{BR}), ou seja, o percentual de FA (base seca) que foi convertido em PCE (base seca), foi calculado utilizando a Equação 5:

$$R_{BR} = \frac{m_{PCE}}{m_{FA}} \times 100 \quad (5)$$

onde:

R_{BR} = rendimento de branqueamento;

m_{PCE} = massa de polpa celulósica proveniente das fibras explodidas obtidas no processo;

m_{FA} = massa de fibra acetossolve utilizada no processo.

A produtividade específica de lignina ($p_{Lig\ Total}$), ou seja, a massa de lignina (base seca) extraída a partir das fibras explodidas em relação as FPMD utilizadas no início do processo (base seca), foi calculada utilizando a Equação 6:

$$p_{Lig\ Total} = p_{Lig} \times R_{EV} \quad (6)$$

onde:

$p_{Lig\ Total}$ = produtividade específica de lignina de todo o processo;

p_{Lig} = produtividade específica de lignina na polpação acetossolve;

R_{EV} = rendimento de explosão a vapor.

O rendimento total (R_{Total}), ou seja, o rendimento de todos os processos foi calculado utilizando a Equação 7:

$$R_{Total} = \frac{R_{FE} \times R_A \times R_{BR}}{1000} \quad (7)$$

onde:

R_{Total} = rendimento total;

R_{EV} = rendimento de explosão a vapor;

R_A = rendimento de polpação acetossolve;

R_{BR} = rendimento de branqueamento.

4.3.4 Planejamento experimental

A busca da otimização de produtos e processos com custos e tempos operacionais minimizados têm levado à maior procura por técnicas de planejamento experimental. O planejamento experimental possui como principais vantagens a redução do número de experimentos, análise dos efeitos de mais de uma variável simultaneamente sobre uma determinada resposta, possibilidade de otimizar mais de uma resposta simultaneamente, dentre outros. O Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) é um procedimento estatístico e matemático que pode ser empregado no planejamento de experimentos no estudo das relações entre um ou mais respostas (fatores dependentes) com seus respectivos fatores (variáveis independentes).

As condições experimentais utilizadas no processo de explosão a vapor seguiram um DCCR 2^2 e Metodologia de Superfície de Resposta, ponto central em triplicata e quatro pontos-estrela, objetivando avaliar os efeitos das variáveis de explosão a vapor (temperatura e tempo de reação) sobre as variáveis dependentes (produtividade específica - p_{Lig} , produtividade específica total - $p_{Lig\ Total}$ e rendimento total do processo - R_{Total}). A análise estatística foi realizada utilizando o programa Statistica 10. A partir deste modelo, foi possível avaliar os efeitos linear e quadrático das variáveis independentes analisadas. Os níveis de variáveis independentes adotados foram codificados e encontram-se nas Tabelas 3 e 4. O valor de α foi calculado em função do número de variáveis independentes ($n=2$) através da Equação 8.

$$\alpha = (2^n)^{1/4} = 1,414 \quad (8)$$

Tabela 3 – Níveis codificados e reais das variáveis independentes do DCCR 2^2 .

Variáveis independentes	Níveis codificados e reais das variáveis independentes				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Temperatura (°C)	168	180	210	240	252
Tempo (minutos)	2,93	5	10	15	17,07

Fonte: o autor.

Tabela 4– Quadro de ensaios do Delineamento Composto Central Rotacional.

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	X ₁	X ₂
1	180	5	-1	-1
2	240	5	+1	-1
3	180	15	-1	+1
4	240	15	+1	+1
5	210	10	0	0
6	210	10	0	0
7	210	10	0	0
8	168	10	- α	0
9	252	10	+ α	0
10	210	3	0	- α
11	210	17	0	+ α

Fonte: o autor.

4.4 Caracterização dos materiais

4.4.1 Caracterização química da fibra de prensagem do mesocarpo do dendê

Os conteúdos de umidade, cinzas, extrativos, lignina e alfacelulose foram obtidos segundo as normas TAPPI T 203 cm-99 (2009), TAPPI T 204 cm-97 (1997), TAPPI T 211 om-02 (2002), TAPPI T 413 om-93 (1993), TAPPI T 421 om-02 (2002), respectivamente. Os conteúdos de holocelulose e hemicelulose foram determinados de acordo com YOKOYAMA et al. (2002). Para determinação de lipídeos totais (óleo residual) foi utilizado o Método Soxhlet a quente com hexano como solvente (adaptado de ZENEBON; PASCUET; TIGLEA, 2008). As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa CNPAT. Todas as caracterizações foram realizadas em no mínimo triplicata.

4.4.1.1 Teor de umidade

Inicialmente, foi realizada a secagem de cadinhos 105°C por no mínimo 2 h e então resfriados em dessecador. Os cadinhos secos foram pesados e, em seguida, foi

adicionada uma massa de aproximadamente 2g de amostra aos cadinhos previamente tarados. Em seguida, o conjunto foi levado à estufa, onde permaneceu a 105°C por 24 h. Ao final do tempo, os cadinhos foram retirados da estufa e colocados em dessecador até atingirem temperatura ambiente. Em seguida, o conjunto cadinho-amostra foi pesado. O teor de umidade (TU) foi calculado com base na Equação 9.

$$TU = \frac{MRAC - MC}{MA} * 100 \quad (9)$$

onde:

MRAC = massa do conjunto cadinho contendo amostra calcinada;

MC = massa do cadinho calcinado;

MA = massa da amostra.

4.4.1.2 Teor de cinzas

Inicialmente, foi realizada a calcinação de cadinhos 600°C por 30min e então resfriados em dessecador. Os cadinhos calcinados foram pesados e, em seguida, foi adicionada uma massa de aproximadamente 2g de amostra aos cadinhos previamente tarados. Em seguida, o conjunto foi levado a um forno mufla onde permaneceu a 600°C por 3h. Ao final do tempo, os cadinhos foram retirados do forno mufla e colocados em dessecador até atingirem temperatura ambiente. Em seguida, o conjunto cadinho-amostra foi pesado. O teor de cinzas (TC) foi calculado com base na Equação 10.

$$TC = \frac{MRAC - MC}{MA} * 100 \quad (10)$$

onde:

MRAC = massa do conjunto cadinho contendo amostra calcinada;

MC = massa do cadinho calcinado;

MA = massa da amostra.

4.4.1.3 Determinação de extrativos

Pesou-se aproximadamente 4g de amostra seca em um cartucho de papel. Ao balão de vidro foram adicionados aproximadamente 350 mL de etanol. Em seguida, o sistema de extração tipo Soxlet foi montado. Ajustou-se o sistema para completar 24 ciclos de refluxos de solvente. Após esta etapa, o cartucho contendo a amostra sem extrativos foi retirado do sistema e o solvente recuperado. O cartucho foi levado a estufa por 24h a 105°C. Após o tempo, o cartucho foi retirado da estufa e colocado em dessecador até atingir temperatura ambiente. Então, foi realizada a pesagem do cartucho. O teor de extrativos (TE) presente na amostra seca foi calculado com base na Equação 11.

$$TE = \frac{MRE - MRRS}{MA} * 100 \quad (11)$$

onde:

MRE = massa do conjunto recipiente/extrativos;

MRRS = massa do conjunto recipiente/resíduo de solvente;

MA = massa da amostra.

4.4.1.4 Determinação de lignina

Para determinação de lignina insolúvel (Klason), foi utilizado aproximadamente 1g de amostra moída. A amostra foi colocada em almofariz e foram adicionados 17 mL de ácido sulfúrico (72% m/m). A amostra, junto do ácido sulfúrico, foi macerada com o auxílio de pistilo durante 15min ou até que não houvessem partículas visíveis. Então, o material foi deixado em repouso por 24 h.

Após as 24h, ao material foram adicionados 306 mL de água destilada e em seguida transferiu-se todo o conteúdo do almofariz para um balão de fundo chato de 500mL. O balão contendo a amostra foi conectado ao sistema de refluxo composto de manta aquecedora e condensador. A amostra foi aquecida até ebulição e mantida em refluxo por 4h, contadas a partir do momento que iniciou à fervura. Ao final do tempo, o balão foi desconectado do sistema até atingir a temperatura ambiente. A amostra foi filtrada em funil de vidro sinterizado ASTM n° 4 previamente lavado e seco em estufa (105°C por no mínimo 24 h). O primeiro filtrado foi reservado com o intuito de realizar determinação de lignina solúvel.

A amostra foi lavada sucessivas vezes até atingir a neutralidade. O funil foi colocado em estufa a 105°C por 24h. Após o tempo de secagem, o funil foi pesado. O teor de lignina insolúvel foi calculado com base na Equação 12.

$$TLI = \left(\frac{MFL - MF}{MA} * 100 \right) - TC \quad (12)$$

onde:

MA = massa da amostra;

MFL = massa do funil com a lignina pós-estufa;

MF = massa do funil limpo e seco em estufa;

TC = teor de cinzas da lignina.

Para a determinação de lignina solúvel, foi realizada a leitura em espectrofotômetro nos comprimentos de onda 280 nm e 215 nm do primeiro filtrado do procedimento de determinação de lignina insolúvel. A amostra foi diluída em ácido sulfúrico 4% nos casos em que a absorvância foi maior de 1,0. O teor de lignina solúvel (TLS) foi calculado com base nas Equações 13, 14 e 15.

$$CLS = \frac{(4,53 * A_{215}) - A_{280}}{300} * 100 \quad (13)$$

$$MLS = 0,323 * CLS \quad (14)$$

$$TLS = \frac{MLS}{MA} * 100 \quad (15)$$

onde:

CLS = concentração de lignina solúvel na amostra;

A₂₁₅ = absorvância da amostra em 215nm;

A₂₈₀ = absorvância da amostra em 280nm;

MLS = massa de lignina solúvel na amostra;

MA = massa inicial da amostra.

4.4.1.5 Determinação de holocelulose

Para determinação de holocelulose, pesou-se aproximadamente 3g de amostra a qual foi adicionada a um erlenmeyer de 500mL. Foi adicionado ao erlenmeyer 120mL de água destilada, aquecido até temperatura de 70°C e em banho-maria com o auxílio de uma chapa aquecedora. Ao atingir a temperatura de 70°C, foram adicionados ao erlenmeyer 2,5g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial. A mistura foi mantida sob agitação todo o tempo de reação. Após uma hora de reação, foram adicionados novamente 2,5g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial. Este processo foi repetido três vezes ao total e a reação continuou por mais 3h. Ao final das 5h de reação, o erlenmeyer foi colocado em banho de gelo até atingir temperatura ambiente. Em seguida, foi realizada filtração em funil de vidro sinterizado ASTM n° 2 previamente lavado e seco a 105° por no mínimo 2h. Foram realizadas sucessivas lavagens com água destilada até que o precipitado atingisse a neutralidade. O funil então foi seco em estufa a 105°C até atingir peso constante e, em seguida, pesado. O teor de holocelulose (TH) foi calculado com base a Equação 16.

$$TH = \frac{MFH - MF}{MA} * 100 \quad (16)$$

onde:

MFH = massa do funil somada à massa de holocelulose;

MF = massa do funil vazio e seco;

MA = massa da amostra.

4.4.1.6 Determinação de alfacelulose e hemicelulose

A partir da holocelulose determinada anteriormente, pôde-se obter os teores de alfacelulose e hemicelulose. Cerca de 1g de holocelulose foi pesado e adicionado a um almofariz. Em seguida, 15 mL de hidróxido de sódio 17,5% (m/v) foram adicionados ao almofariz. O sistema permaneceu em repouso por 2min. Ao fim do tempo, a mistura foi macerada com o auxílio de um pistilo por 8min. Então, foram adicionados a mistura 40mL de água destilada e, em seguida, filtrada em funil de vidro sinterizado ASTM n° 2 previamente lavado e seco a 105°C por no mínimo 2h. O precipitado foi lavado com água destilada até atingir a neutralidade. O funil foi colocado em estufa a 105°C até atingir peso constante. Após

a secagem, o funil foi colocado em dessecador até atingir temperatura ambiente e, em seguida, pesado. Deste modo, foi obtido a alfacelulose. O teor de holocelulose é a soma dos teores de alfacelulose e hemicelulose. O teor de alfacelulose (TA) foi calculado com base na Equação 17.

$$TA = \frac{MFA - MF}{MAH} * 100 \quad (17)$$

onde:

TA = teor de alfacelulose presente na amostra;

MFA = massa do funil somada à massa de alfacelulose pós-estufa;

MAH = massa da amostra de holocelulose;

MF = massa do funil seco vazio.

O valor real de alfacelulose ($TA_{\text{Corrigido}}$), ou seja, o conteúdo de alfacelulose contido na amostra bruta, foi calculado com base na Equação 18. O teor de hemicelulose foi calculado pela diferença entre os teores de holocelulose e alfacelulose (Equação 19).

$$TA_{\text{Corrigido}} = \frac{TH * TA}{100} \quad (18)$$

$$THe = TH - TA_{\text{Corrigido}} \quad (19)$$

onde:

THe = teor de hemicelulose presente na amostra.

4.4.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro com Transformada de Fourier, modelo Frontier FT-IR/NIR da marca Perkin Elmer, nos comprimentos de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Todas as amostras foram misturadas, maceradas com KBr e prensadas sob a forma de pastilha. As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Produtos e Tecnologia de Processos (LPT) da Universidade Federal do Ceará.

4.4.3 Análise termogravimétrica (TGA/dTG)

A estabilidade térmica das amostras foi avaliada por termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (dTG) em equipamento da marca modelo STA 6000 da Perkin Elmer. Todas as medidas foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de 30 mL/min, taxa de aquecimento de 10°C/min e aquecidas de 30 °C a 700°C. A massa de amostra utilizada nas análises de TG/dTG foi aproximadamente de 12mg. As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Tecnologia da Biomassa (LTB) da Embrapa Agroindústria Tropical.

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram previamente metalizadas com ouro utilizando o metalizador Emitech K550. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas por um microscópio eletrônico de varredura da DSM 940 A da Carl Zeiss, operando a 15 kV. As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Embrapa Agroindústria Tropical.

4.4.5 Difração de raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X foram realizadas em difratômetro modelo X'pert PRO MPD da PANanalytical, com tubo de Cu em 40kv e 40mA com ângulo 2θ de 5° a 50°. As análises foram realizadas no Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará (UFC). O índice de cristalinidade (I_C) foi calculado pela Equação 20 (SEGAL et al., 1959).

$$I_C = \frac{I_C}{I_C + I_A} \times 100 \quad (20)$$

onde:

I_C = índice de cristalinidade;

I_C = intensidade do máximo de difração relacionada a parte cristalina ($2\theta = 22,5^\circ$);

I_A = intensidade do mínimo de difração relacionada a parte amorfa ($2\theta = 18,5^\circ$).

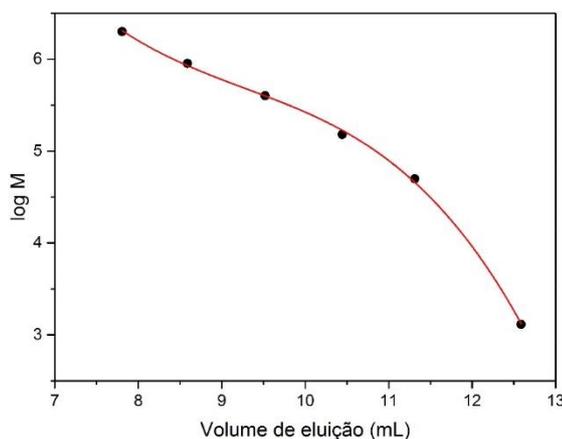
4.4.6 Ressonância magnética nuclear (RMN)

A determinação das unidades monoméricas das ligninas obtidas foi realizada por ressonância magnética nuclear. Os espectros de RMN foram obtidos em um equipamento Agilent DD2 de 600 MHz e equipado com uma sonda One Probe de 5 mm de diâmetro interno (H-F/15N-31P) de detecção inversa e gradiente de campo no eixo “z”. As amostras foram preparadas dissolvendo-se 60mg em uma solução de DMSO-d₆ e piridina-d₅ na proporção de 4:1 (v/v), com auxílio de um banho ultrassônico durante 24h.

4.4.7 Distribuição da massa molar

A distribuição da massa molar das ligninas obtidas foi realizada por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC – Size Exclusion Chromatography). A análise foi realizada utilizando cromatógrafo LC-20AD da marca Shimadzu, equipado com detector de índice de refração SPD-20A UV-Vis no comprimento de onda de 254 nm. O solvente utilizado como fase móvel foi o tetraidrofurano (THF, grau HPLC). Utilizou-se volume de injeção de 20µL e fluxo de fase móvel de 1mL.min⁻¹ em coluna Shimadzu, modelo GPC 803. A temperatura utilizada na análise foi de 40°C. As amostras de lignina foram solubilizadas em THF. Foram utilizados seis padrões de poliestireno com massas molares variando de 1300 g.mol⁻¹ a 20000000 g.mol⁻¹ (Figura 11). As análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros e Inovação de Materiais (LPIM) da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Figura 11 – Curva de calibração de poliestireno para determinação da massa molar das ligninas obtidas.



Fonte: o autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Planejamento experimental

Os efeitos da temperatura e do tempo de reação no rendimento de explosão a vapor, produtividade específica (p_{Lig}) e produtividade específica total ($p_{Lig\ Total}$) foram avaliados usando o planejamento experimental descrito no item 4.3.4. A Tabela 5 mostra os valores das variáveis independentes com seus respectivos valores de rendimento, p_{Lig} e $p_{Lig\ Total}$. O experimento zero (0) indica o $p_{Lig\ Total}$ da polpação acetossolve sem a explosão a vapor.

Tabela 5 – Resultados de rendimento de explosão a vapor (R_{EV}), produtividade específica (p_{Lig}) e produtividade específica total ($p_{Lig\ Total}$) de acordo com o planejamento experimental descrito no item 4.3.4.

Experimento	T (°C)	t (min)	R_{EV}	p_{Lig}	$p_{Lig\ Total}$
0	-	-	-	-	$0,197 \pm 0,01$
1	180	5	76,8	0,195	0,150
2	240	5	51,5	0,226	0,117
3	180	15	68,8	0,191	0,131
4	240	15	53,1	0,241	0,128
5	210	10	70,3	0,207	0,146
6	210	10	67,6	0,200	0,135
7	210	10	70,9	0,196	0,139
8	168	10	65,2	0,226	0,147
9	252	10	50,0	0,238	0,119
10	210	3	66,5	0,199	0,132
11	210	17	73,4	0,171	0,125

Fonte: o autor.

Pode-se observar que os resultados obtidos foram inferiores ao obtido pela polpação acetossolve sem a utilização da explosão a vapor (experimento 0). Isto indica que utilização da explosão a vapor não influenciou de forma positiva na extração de lignina, sendo mais viável a não utilização da explosão a vapor para este fim.

Deste modo, optou-se pela mudança da variável dependente no planejamento experimental. Utilizou-se, então, o rendimento de branqueamento de fibras brutas explodidas para verificar o efeito da explosão a vapor na obtenção da mesma. A Tabela 6 mostra os valores de rendimento de explosão a vapor (R_{EV}), rendimento de polpação acetossolve (R_A), rendimento de branqueamento (R_{BR}) e rendimento total do processo (R_{Total}). O experimento zero (0) corresponde aos valores de rendimentos para o processo sem explosão a vapor.

Tabela 6 – Resultados de rendimento de explosão a vapor (R_{EV}), rendimento de polpação acetossolve (R_A), rendimento de branqueamento (R_{BR}) e rendimento total do processo (R_{Total}) de acordo com o planejamento experimental descrito no item 4.3.4.

Experimento	T (°C)	t (min)	R_{EV} (%)	R_A (%)	R_{BR} (%)	R_{Total} (%)
0	-	-	-	41,6 ± 0,7	40,9 ± 3,7	17,0 ± 1,4
1	180	5	76,8	48,4	64,8	24,1
2	240	5	51,5	64,9	57,7	19,3
3	180	15	68,8	52,4	64,5	23,3
4	240	15	53,1	66,0	58,4	20,5
5	210	10	70,3	58,8	65,8	27,2
6	210	10	67,6	59,3	66,4	26,6
7	210	10	70,9	58,4	66,7	27,6
8	168	10	65,2	50,2	69,1	22,6
9	252	10	50,0	69,8	57,1	19,9
10	210	3	81,0	51,8	62,7	26,3
11	210	17	73,4	57,8	71,7	30,4

Fonte: o autor.

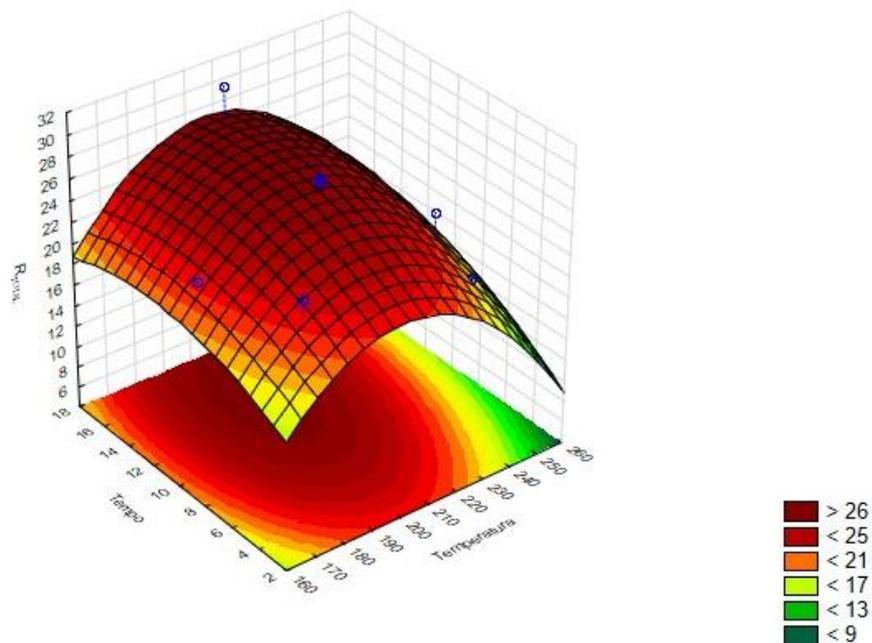
Através dos valores obtidos, foi possível verificar a análise de variância (Tabela 7), construir a superfície de resposta (Figura 12) e o diagrama de Pareto (Figura 13) para a variável dependente R_{Total} . O coeficiente de correlação obtido na análise de regressão foi relativamente elevado, $R^2 = 0,79$. Pode-se observar no diagrama de Pareto que o efeito quadrático da temperatura influenciou de forma negativa a variável dependente, indicando que nas condições estudadas o aumento do rendimento total ocorre em taxas decrescentes.

Entretanto, o efeito linear da temperatura não influenciou a variável dependente, indicando nenhuma dependência da variável resposta (R_{Total}) com a temperatura.

Tabela 7 – Análise de variância para R_{Total} .

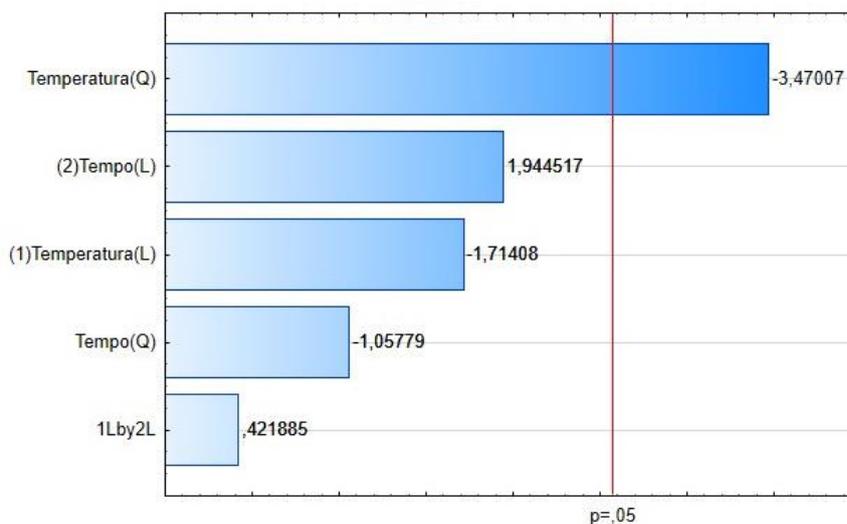
	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p valor
Temperatura (L)	15,9111	1	15,91113	2,93481	0,147361
Temperatura (Q)	65,2558	1	65,25584	12,03647	0,017862
Tempo (L)	20,4977	1	20,49771	3,78081	0,109448
Tempo (Q)	6,0628	1	6,06279	1,11828	0,338680
Temperatura x Tempo	0,9647	1	0,96473	0,17795	0,690668
Erro	27,1076	5	5,42151		
Total	129,7612	10			

Figura 12 – Superfície de resposta para variável dependente rendimento total (R_{Total}).



Fonte: o autor.

Figura 13 – Diagrama de Pareto para variável dependente rendimento total (R_{Total}).



Fonte: o autor.

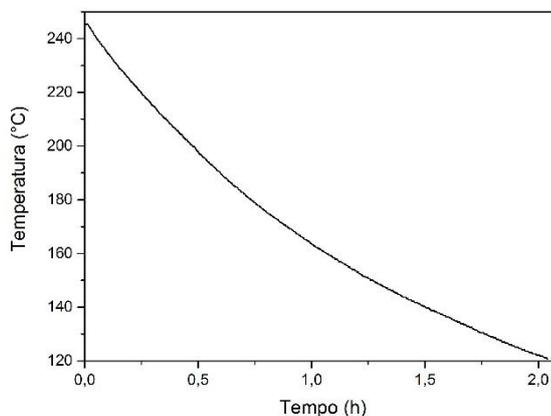
Ou seja, se a temperatura e o tempo estudados não influenciaram no rendimento total, isto quer dizer que todos os pontos são estatisticamente iguais. Assim, como todos os pontos são estatisticamente iguais, foi necessário verificar se o R_{Total} obtido sem explosão a vapor era significativamente diferente daquele obtido com explosão a vapor, a fim de avaliar se a explosão a vapor causou aumento de rendimento total de polpa celulósica. Os resultados do R_{Total} mostraram que os dois processos são significativamente diferentes entre si para Intervalo de Confiança de 95%: sem explosão a vapor = $17,03\% \pm 0,50\%$, com explosão a vapor (média entre todas as condições utilizadas) = $23,91\% \pm 0,73\%$ (os valores após o sinal de “±” são referentes ao Intervalo de Confiança). Indicando que o uso da explosão a vapor propiciou o aumento no R_{Total} de obtenção de polpa celulósica.

Deste modo, fez-se necessário determinar a melhor condição da explosão a vapor por meio do menor gasto energético do sistema. O gasto energético foi calculado com base na taxa de resfriamento do reator com o tempo. A quantidade de calor (energia) foi calculada de acordo com a Equação Fundamental da Calorimetria, ou seja, a quantidade de calor gasta no sistema depende da massa total de materiais utilizada, o calor específico dos materiais e a variação de temperatura do sistema ($Q=m.c.\Delta T$). A variação de temperatura pode ser calculada como a taxa de perda de calor do reator multiplicada pelo tempo de reação.

A fim de facilitar os cálculos, o calor específico dos materiais foi considerado como o calor específico da água ($1 \text{ cal.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$). A taxa de perda de calor foi estabelecida através da diferencial da temperatura em relação ao tempo. Este dado foi gerado pelo software do reator de explosão a vapor (Figura 14). A Tabela 8 mostra os gastos energéticos de cada

condição da explosão a vapor para o planejamento experimental. Pode-se observar que os gastos energéticos gerados para cada condição do planejamento experimental.

Figura 14 – Gráfico de perda de calor produzido pelo programa da explosão a vapor.



Fonte: o autor.

Tabela 8 – Gasto de energia em Wh do reator de explosão a vapor em todas as condições do planejamento experimental.

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Gasto de energia (Wh)
1	180	5	46,22
2	240	5	58,00
3	180	15	78,31
4	240	15	118,80
5	210	10	65,99
6	210	10	63,51
7	210	10	71,94
8	168	10	53,28
9	252	10	76,35
10	210	3	45,77
11	210	17	116,50

Fonte: o autor.

O ponto escolhido do planejamento experimental foi o experimento 10, com temperatura de 210°C e tempo de reação 3min, devido o mesmo apresentar o menor gasto energético total. A partir do item 5, quando o presente trabalho se referir às fibras explodidas,

polpa celulósica proveniente das fibras explodidas ou lignina explodida significa que estes materiais foram produzidos a partir do material obtido pela explosão a vapor do experimento 10.

5.2 Composição química das fibras e polpas celulósicas

A composição química das fibras brutas (FB), fibras explodidas (FE), polpa celulósica proveniente das fibras brutas (PCB) e polpa celulósica proveniente das fibras explodidas (PCE) obtidas no presente trabalho está apresentada na Tabela 8. Observa-se que as FB apresentaram como composto majoritário a lignina, em torno de 33%. Este valor pode ser considerado elevado quando comparado com outros materiais lignocelulósicos, como palha de trigo (17,43%), palha de arroz (13,3%), *Eucalyptus globulus* (25%) e bagaço de cana-de-açúcar (21,1) (CHEN; QIN; YU, 2011; KAUSHIK; SINGH, 2011; LIGERO et al. 2008; ROCHA et al., 2012).

Tabela 9 – Composição química das fibras brutas (FB), fibras explodidas (FE), polpa celulósica proveniente das fibras brutas (PCB) e polpa celulósica proveniente das fibras explodidas (PCE).

Material	FB (%)	FE (%)	PCB (%)	PCE (%)
Umidade	8,3 ± 0,2	10,0 ± 0,6	–	–
Cinzas	9,0 ± 0,1	12,4 ± 0,6	14,4 ± 1,3	7,9 ± 0,4
Extrativos	9,3 ± 0,1	8,6 ± 0,1	N.D.	N.D.
Lignina Insolúvel	33,0 ± 0,7	33,8 ± 0,7	4,4 ± 1,3	5,4 ± 1,3
Lignina Solúvel	2,0 ± 0,0	1,8 ± 0,1	N.D.	N.D.
Celulose	22,6 ± 1,5	34,8 ± 0,4	66,3 ± 0,1	70,2 ± 2,0
Hemicelulose	20,0 ± 1,5	18,4 ± 0,5	31,8 ± 1,0	27,5 ± 2,0

N.D.: Não determinado. Fonte: o autor.

O teor de lignina nas fibras brutas foi superior ao encontrado por NORDIN et al., 2013 (20,5%), SOUZA et al., 2015 (29%) e ZAKARIA et al., 2015 (25,5%) utilizando resíduos fibrosos do dendê. Como dito anteriormente, a composição química das FPMD pode variar de acordo com as características geográficas, climáticas, tempo de crescimento da planta etc., que pode justificar a diferença nos resultados.

Com o uso da explosão a vapor, observou-se uma diminuição do conteúdo relativo de hemiceluloses. A diminuição não foi acentuada provavelmente pela ausência de lavagem das fibras, após o uso da explosão a vapor. A hemicelulose hidrolisada pode ter ficado na superfície das fibras. A explosão a vapor provoca a desestruturação do material lignocelulósico, parcial hidrólise das hemiceluloses e alguma despolimerização da lignina (KAUSHIK; SINGH, 2011).

Xiao, Sun e Sun (2001) sugerem que durante a explosão a vapor, a hemicelulose é parcialmente hidrolisada e a lignina despolimerizada, gerando compostos solúveis em água, como açúcares e compostos fenólicos. Em altas temperaturas, ocorre a formação de ácido acético pela degradação de grupos xilanos, catalisando a reação. O ácido acético permite a hidrólise e dissolução de grande parte das hemiceluloses e quebra de ligações lignina carboidrato. Esta reação é chamada de autohidrólise. No final do processo, ainda ocorre a ação mecânica da explosão a vapor pela súbita despressurização do reator, causando ainda o desfibrilamento do material.

O teor de lignina na fibra explodida manteve-se constante com o uso da explosão a vapor. Isto pode estar ligado com a média severidade utilizada no processo ou a falta de catalizador, como o hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico. A explosão a vapor em meio ácido ou básico provoca uma maior dissolução de hemiceluloses e lignina (KAUSHIK; SINGH, 2011; DEEPA et al., 2011; CHEN et al., 2011). Entretanto, estes materiais não são totalmente solubilizados. Pode-se observar que na fibra explodida houve aumento relativo do teor de α -celulose, que pode ser justificado pela redução relativa dos outros componentes.

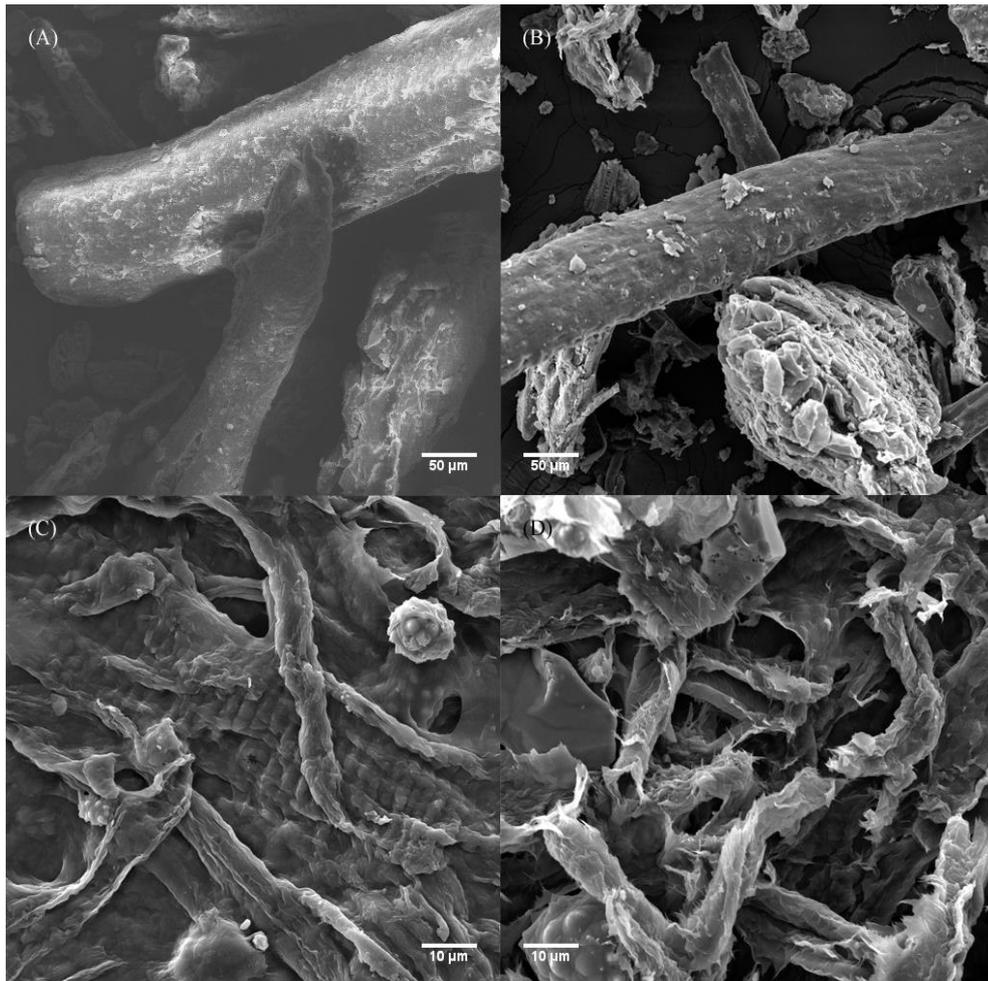
Foi observada diferença no teor de hemicelulose, lignina e α -celulose nas PCB e PCE. As PCE apresentaram menor teor de hemiceluloses, maior teor de α -celulose e teor de lignina semelhante. A diminuição do teor de hemiceluloses está relacionada à hidrólise deste componente realizado pela explosão a vapor como visto anteriormente. Os valores do teor de lignina mantiveram-se semelhantes em ambas as polpas celulósicas, indicando que a explosão a vapor não afetou na remoção de lignina no branqueamento. Deste modo, pode-se que a PCE apresentou melhor qualidade na sua composição quando comparada à PCB, devido ao menor teor de hemicelulose e maior teor de α -celulose.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 15 mostra as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) obtidas para fibras brutas (FB), fibras explodidas (FE), polpa celulósica proveniente das fibras

brutas (PCB) e polpa celulósica proveniente das fibras explodidas (PCE). A Figura 15(A) mostra as micrografias das FB e Figura 15(B) mostra as micrografias das FE. Inicialmente, foi observado que as FB apresentaram superfície rígida, compacta, irregular e homogênea antes de qualquer tratamento.

Figura 15 – Micrografias das fibras brutas (A), fibras explodidas (B), polpa celulósica proveniente das fibras brutas (C) e polpa celulósica proveniente das fibras explodidas (D).



Fonte: o autor.

Pode-se observar que as FE sofreram desfibrilação produzida pela a explosão a vapor. Entretanto, alguns feixes de fibras não apresentaram tanta mudança em sua estrutura, mas também foi possível observar maiores irregularidades na sua superfície, que pode indicar remoção de ceras e, principalmente, hemiceluloses. A remoção desses materiais provoca um aumento da área superficial da fibra, que é grande importância para melhorar a eficiência dos tratamentos posteriores. A baixa severidade da explosão a vapor pode ter influenciado em um menor grau de desfibrilamento.

Cherian et al. (2010) obtiveram um maior desfibrilamento dos feixes de fibras de folhas de abacaxi utilizando explosão a vapor catalisada por hidróxido de sódio 2%. O uso de um catalisador promove um maior desfibrilamento do material lignocelulósico, devido à solubilização de grande parte das hemiceluloses e lignina presentes nas fibras. Chen et al. (2011) utilizaram explosão a vapor catalisada por ácido sulfúrico 15% em palha de arroz para promover maior desfibrilamento. O estudo revelou que os prótons do H₂SO₄ são capazes de penetrar na superfície da fibra e catalisar adicionalmente reações de desacetilação e hidrólise, promovendo maior clivagem das ligações β-glicosídicas das hemiceluloses e promover a desfibrilação da palha de arroz com o uso posterior da explosão a vapor.

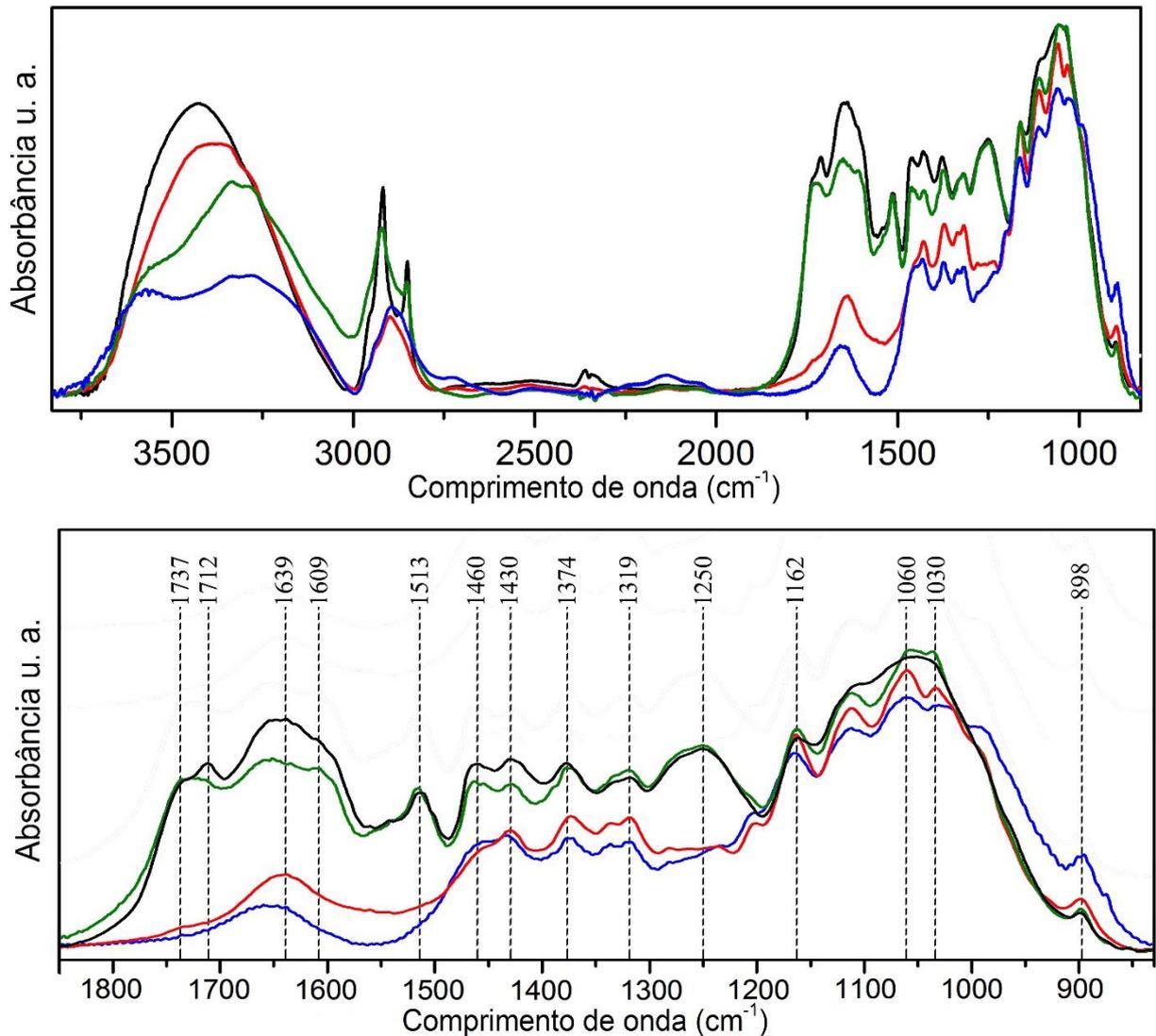
A morfologia das polpas celulósicas provenientes das fibras brutas e explodidas é mostrada na Figura 15(C) e Figura 15(D), respectivamente. Estas micrografias evidenciam a redução no tamanho das fibras durante o branqueamento. Pode-se observar que a PCE sofreu um maior desfibrilamento que a PCB. Este fato indica que a explosão a vapor produziu fibras com maior área superficial, promovendo um maior contato das mesmas com os reagentes da polpação acetossolve e branqueamento.

5.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As bandas de absorção obtidas no espectro FTIR revelaram alterações significativas nas intensidades e/ou ausência de modos vibracionais referentes à lignina e hemicelulose, evidenciando o efeito dos pré-tratamentos. A Figura 9 ilustra os espectros obtidos e o *fingerprint* da região entre os comprimentos de onda 1850 cm⁻¹ a 830 cm⁻¹ das fibras brutas (FB), fibras explodidas (FE), polpa celulósica proveniente das fibras brutas (PCB) e polpa celulósica proveniente das fibras explodidas (PCE). A Tabela 10 sumariza as principais bandas obtidas nos espectros de FTIR e suas respectivas atribuições.

Todos os espectros apresentaram banda ampla em torno de 3750-3000 cm⁻¹ atribuída aos grupos hidroxila (-OH) da celulose, lignina, hemicelulose e água. A largura da banda reflete a tendência hidrofílica das fibras, indicando o forte poder dos grupos -OH em realizar ligações de hidrogênio. Todos os espectros de infravermelho apresentaram bandas entre 2920 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹ referentes aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações C-H (metil e metilênico) respectivamente, correspondendo às porções alifáticas dos constituintes das fibras.

Figura 16 – Espectros de infravermelho para fibras brutas (preto), fibras explodidas (verde), polpa celulósica proveniente das fibras brutas (vermelho) e polpa celulósica proveniente das fibras explodidas (azul), acima; *fingerprint* da região entre os comprimentos de onda 1850 cm^{-1} a 830 cm^{-1} , abaixo.



Fonte: autor.

As bandas em 1737 cm^{-1} a 1715 cm^{-1} presentes nas fibras brutas e explodidas são referentes ao estiramento C=O de grupos acetil e éster urônico de pectina, hemiceluloses e ligações ésteres de grupos carboxílicos de ácidos ferúlicos e p-cumarílicos presentes na lignina e/ou hemicelulose (MANDAL, CHAKRABARTY, 2011; DEEPA et al., 2015), podendo também ser presença de óleo residual.

Pode-se observar que há uma diminuição da intensidade das bandas em 1737 cm^{-1} a 1715 cm^{-1} nas FE quando comparada com as FB, indicando que a explosão a vapor causou a diminuição do conteúdo de hemiceluloses, corroborada pela caracterização química da fibra

explodida. A intensidade é máxima na fibra bruta e diminui de acordo com o seguimento dos pré-tratamentos, indicando que os pré-tratamentos foram efetivos na remoção do óleo residual, lignina e parte da hemicelulose presente inicialmente nas fibras.

Tabela 10 – Principais frequências vibracionais para as fibras obtidas.

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Atribuição*	Componentes
3750-3000	Deformação axial –OH	Celulose, hemicelulose, lignina e água
2920	Deformação axial C–H	Celulose, hemicelulose e lignina
2850	Deformação axial C–H em OCH ₃	Lignina e lipídeos
1737	Deformação axial C=O	Hemiceluloses e lignina
1712	Deformação axial C=O	Lipídeos
1639	Deformação angular H ₂ O; Deformação axial C=O	Água; Lignina
1609	Vibração C=C do esqueleto aromático	Lignina
1513	Vibração C=C do esqueleto aromático	Lignina
1460	Vibração C=C do esqueleto aromático; deformação angular C-H	Lignina; Hemiceluloses e lignina
1430	Deformação angular C-H	Celulose e lignina
1374	Deformação angular C-H	Celulose, hemiceluloses e lignina
1319	Vibração em balanço (tipo <i>wag</i>) CH ₂	Celulose
1250	Deformação axial C-O	Hemiceluloses e lignina
1162	Deformação axial assimétrica C-O-C	Celulose, hemiceluloses e lignina
1107	Vibração assimétrica C-O-C	Celulose, hemiceluloses e lignina
1060	Deformação axial C-O	Celulose (C ₃ e C ₆) e hemiceluloses
1030	Deformação axial C-O	Celulose (C ₃ e C ₆) e lignina
898	Vibração do anel glicosídico; deformação axial C-H	Celulose e hemiceluloses

*Referências: CHERIAN et al., 2008; ROSA et al., 2010; SOUZA et al., 2015; WANG et al., 2009.

A banda em torno de 1654 cm⁻¹ é primariamente atribuída à deformação angular da ligação O–H causada pela absorção de água pelas fibras. Também pode ser indicativo de presença de lignina. A contribuição da água nessa banda predomina em caso de fibras tratadas por branqueamento (CHERIAN et al., 2008). Foi possível observar que nesta região a intensidade da banda diminui drasticamente para PCB e PCE, sendo atribuída somente à

absorção a contribuição da água em 1640 cm^{-1} (ABRAHAM et al., 2011). As bandas em torno de 1609 cm^{-1} e 1513 cm^{-1} nas FB e FE são atribuídas aos estiramentos no plano simétrico das ligações C=C dos anéis aromáticos presentes na lignina (MANDAL, CHAKRABARTY, 2011).

Foi observado nas polpas celulósicas o desaparecimento das bandas em torno de 1730 cm^{-1} atribuída à remoção da hemicelulose e 1609 cm^{-1} e 1513 cm^{-1} atribuídas a remoção de lignina. Foi observada, também, uma redução significativa da intensidade da banda em torno de 1638 cm^{-1} relacionada com a redução de lignina devido os tratamentos. A banda em 1250 cm^{-1} diminui drasticamente nas PCB e PCE quando comparadas com as FB, indicando a remoção parcial de hemicelulose durante o branqueamento (CHERIAN et al., 2008).

As bandas em 1162 cm^{-1} e 898 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações das ligações β -glicosídicas entre os anéis de celulose. Foi possível observar o aumento na intensidade desta banda indicando o aumento do conteúdo de celulose com o seguimento dos tratamentos (LAMAMING et al., 2015). As bandas fortes em 1060 cm^{-1} e 1033 cm^{-1} são indicativo do estiramento C-O no C_3 e estiramento C-C e C-O no C_6 da celulose (WANG et al., 2009).

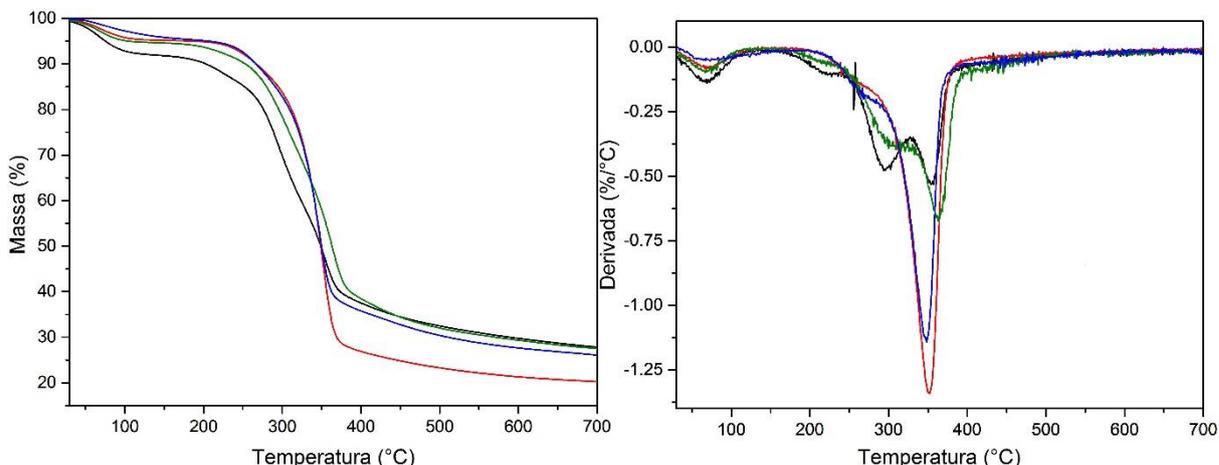
De acordo com o seguimento dos tratamentos, desde as fibras brutas até as polpas celulósicas, as bandas indicativas da presença de celulose (1159 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} , 1033 cm^{-1} e 898 cm^{-1}) ficaram mais aparentes, revelando que os tratamentos foram efetivos na remoção de lignina e hemicelulose.

5.5 Análise termogravimétrica (TGA/dTG)

A Figura 17 apresenta as curvas termogravimétricas em atmosfera inerte para as fibras brutas (FB), fibras explodidas (FE), polpa celulósica proveniente das fibras brutas (PCB) e polpa celulósica proveniente das fibras explodidas (PCE) e a Tabela 11 os respectivos eventos térmicos. Em todas as curvas termogravimétricas foi observada uma pequena perda de massa iniciada abaixo dos 100°C , atribuída à evaporação de água devido à umidade presente nas fibras, provavelmente.

Para FB e FE foram observados três eventos térmicos principais, indicando a presenças dos três constituintes majoritários das fibras lignocelulósicas: hemicelulose, celulose e lignina. De acordo com a curva dTG das FB, foi observado que a temperatura máxima de decomposição térmica ocorreu por volta dos 226°C com perda de massa de 8,47%.

Figura 17 – Curvas termogravimétricas para fibras brutas (preto), fibras explodidas (verde), polpa celulósica proveniente das fibras brutas (vermelho) e polpa celulósica proveniente das fibras explodidas (azul) em atmosfera inerte.



Fonte: o autor.

Tabela 11 – Eventos térmicos das fibras brutas (FB), fibras explodidas (FE), polpa celulósica proveniente das fibras brutas (PCB) e polpa celulósica proveniente das fibras explodidas (PCE) obtidos a partir das curvas termogravimétricas TG/dTG em atmosfera inerte (N₂).

Amostras	1° Evento		2° Evento		3° Evento		Resíduo a 700°C
	m (%)	T _{máx} (°C)	m (%)	T _{máx} (°C)	m (%)	T _{máx} (°C)	m (%)
FB	8,47	225,87	19,92	295,05	29,66	354,23	27,84
FE	4,05	220,00	25,32	309,16	27,98	363,33	27,41
PCB	6,40	255,83	62,39	352,50	-	-	20,26
PCE	9,37	265,83	50,90	348,33	-	-	25,88

Fonte: o autor.

Este fato pode ser atribuído a fácil decomposição térmica das hemiceluloses, geralmente de 220°C a 315°C e à ampla faixa de decomposição térmica da lignina, geralmente de 150°C a 900°C (YANG et al., 2007). A ampla faixa de decomposição da lignina pode ser atribuída a diferentes tipos de ligações químicas presentes em sua estrutura. A região 200°C a 300°C é geralmente atribuída à despolimerização térmica das hemiceluloses e a clivagem das ligações glicosídicas da celulose. (MANFREDI et al., 2006).

Para FE, foi observada uma menor perda de massa no primeiro evento (aproximadamente 220°C), quando comparado com FB, o que pode indicar diminuição de hemiceluloses provocada pela explosão a vapor. No segundo evento (em torno dos 300°C),

foi observado um aumento na perda de massa, indicando o aumento relativo de celulose nas FE quando comparado com FB, e no terceiro evento (em torno de 360°C) foi observado semelhantes perdas nas duas fibras, indicando quantidades relativas semelhantes de lignina. Os resultados anteriores são confirmados pelos obtidos na caracterização químicas dessas fibras.

Nas PCB e PCE foram observados dois eventos térmicos: o primeiro em torno de 260°C e o segundo em torno dos 350°C. Estes eventos indicam a presença de hemicelulose e celulose, resultados corroborados pela caracterização química das fibras. Deste modo, foi possível concluir que o processo de branqueamento foi eficiente na remoção parcial de hemicelulose e de maior parte da lignina. As curvas termogravimétricas indicam a melhora na estabilidade térmica das PCB e PCE (início da degradação em torno de 220°C) quando comparado com as FB e FE (início da degradação em torno de 180°C). Este comportamento foi associado à diminuição dos teores de hemiceluloses e lignina promovida pelos tratamentos, indicando um aumento da porção celulósica e, deste modo, aumentando a estabilidade térmica.

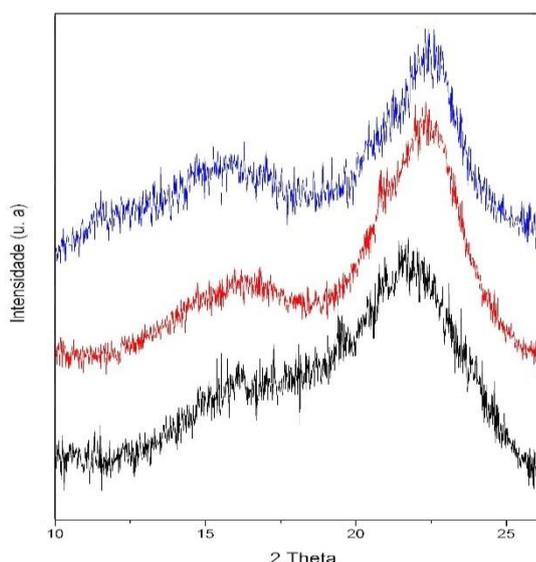
Pode-se observar no último evento de todos os materiais que houve um deslocamento do pico máximo de decomposição térmica, nas quais as FB e FE decompuseram-se a temperatura maior que os demais materiais. Este deslocamento está relacionado com o complexo lignina-celulose que é mais termicamente estável que a celulose pura, refletindo na maior quantidade de resíduo. A lignina do complexo lignina-celulose protege a α -celulose da degradação em uma extensão considerável (ABRAHAM et al., 2013), observando menor resíduo nas polpas celulósicas nas quais tem menor teor de lignina.

Observa-se que os valores de cinzas dos materiais, entre 7,9% e 14,4% (item 5.2), diferem dos valores de resíduos obtidos a 700°C, entre 20,3% e 27,8%. Essa diferença está relacionada com o tipo de atmosfera utilizada em cada análise, na qual cada atmosfera produz um tipo diferente de resíduo. Na análise de cinzas, a atmosfera é oxidativa, gerando resíduo inorgânico. Entretanto, a análise de TGA foi realizada em atmosfera inerte, gerando uma mistura de resíduo inorgânico e orgânico. O resíduo orgânico é, provavelmente, proveniente da degradação ou condensação dos anéis aromáticos da lignina em atmosfera inerte (SUN, LU, SUN, 2001).

5.6 Difração de raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X foram realizadas com o intuito de estudar o comportamento da cristalinidade das fibras não tratadas e tratadas com o seguimento dos tratamentos. A Figura 18 mostra os difratogramas de raios-X para as fibras brutas (FB), polpa celulósica proveniente das fibras brutas (PCB) e polpa celulósica proveniente das fibras explodidas (PCE).

Figura 18 – Difratogramas das fibras brutas (preto), polpa celulósica proveniente das fibras brutas (vermelho) e polpa celulósica proveniente das fibras explodidas (azul).



Fonte: o autor.

Os padrões de difrações de raios-X mostraram-se semelhantes aos relatados para outros materiais lignocelulósicos ou fibras brutas que apresentam principalmente base celulósica. Todas as amostras apresentaram padrões de difração típicos das estruturas cristalinas de celulose do tipo I, com os principais picos de difração do ângulo 2θ em $14,9^\circ$, $16,3^\circ$ e $22,5^\circ$, geralmente atribuídos aos planos de difração 101, $10\bar{1}$, 002 e 040.

Entretanto, a PCB apresentou, além dos picos anteriormente citados, pico em $11,8^\circ$ (plano $1\bar{1}0$) típico de estruturas cristalinas de celulose do tipo II. Esta conversão na estrutura cristalina da celulose pode ter sido causada pelo uso da explosão a vapor. As fibras apresentaram aumento de cristalinidade com os tratamentos. Os índices de cristalinidade das FB, PCB e PCE foram de 24,4%, 51,5% e 54,4%, respectivamente. O aumento da cristalinidade foi atribuído ao efeito dos tratamentos na solubilização parcial da porção

amorfa antes contida nas fibras (hemiceluloses e lignina). Observa-se que houve um leve aumento na cristalinidade da PCE quando comparadas com a PCB, devido ao efeito causado pela explosão a vapor na solubilização dos componentes amorfos não celulósicos das fibras brutas principalmente hemiceluloses, corroborando os resultados obtidos na caracterização química dos materiais.

5.7 Obtenção de lignina

A produtividade específica total ($p_{\text{Lig Total}}$) é a relação entre a massa produzida de lignina na polpação acetossolve e a massa de fibra utilizada no início do processo. O $p_{\text{Lig Total}}$ das ligninas brutas e explodidas foi $0,197 \pm 0,01$ e $0,148 \pm 0,02$, respectivamente, em relação às massas iniciais de FPMD utilizadas nos dois processos. Foi possível observar que o $p_{\text{Lig Total}}$ da lignina explodida foi menor que a da lignina bruta. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que o rendimento de explosão a vapor ($R_{\text{EV}}=81,0\%$) impactou de maneira negativa no total de lignina extraída, ou seja, houve uma perda significativa de fibra no processo de explosão a vapor, cerca de 19%, visto que o p_{Lig} (produtividade específica levando em consideração a massa utilizada somente na polpação acetossolve) foi semelhante nas duas polpações (0,197 para fibra bruta e 0,183 para fibra explodida).

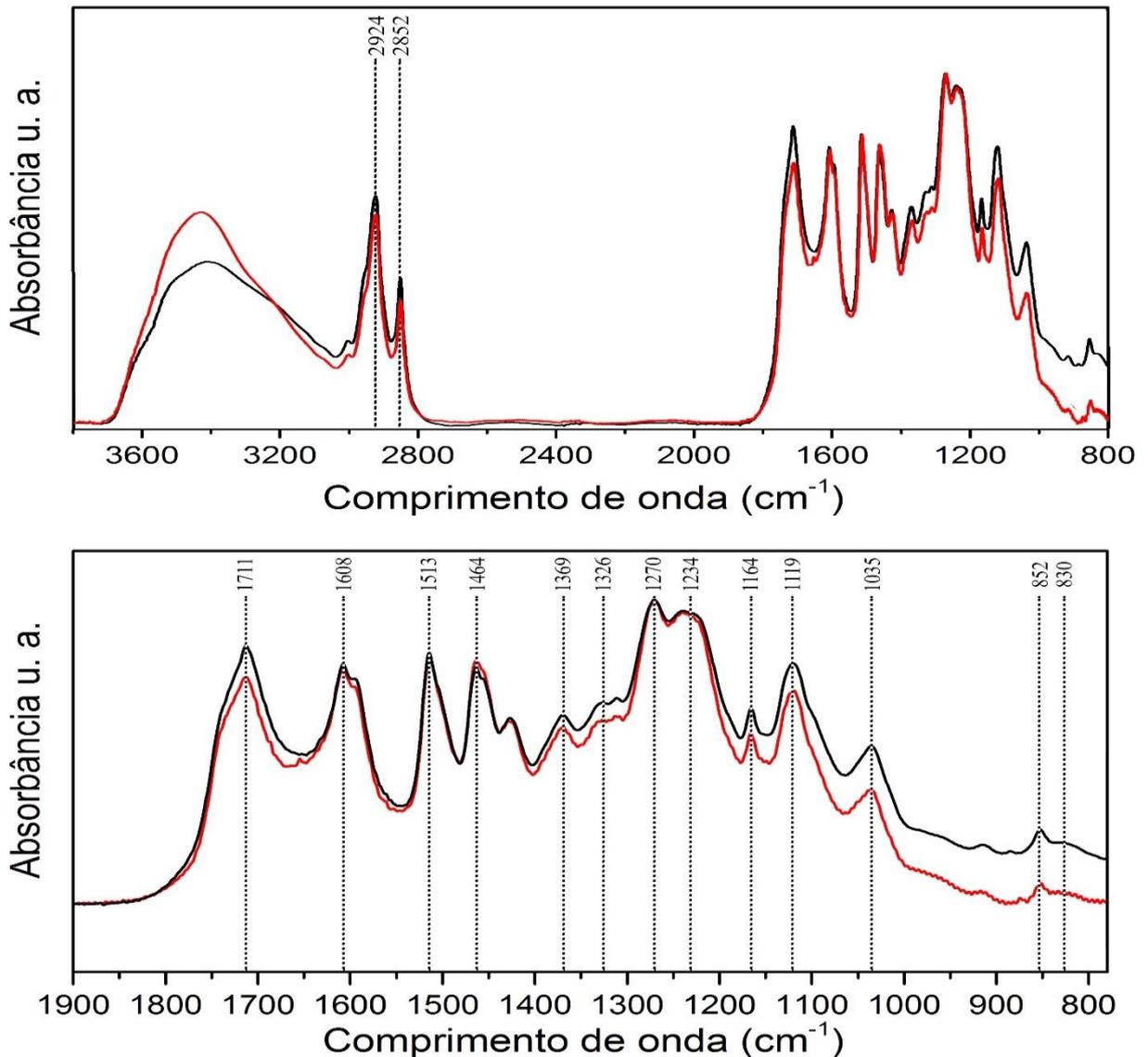
A perda de 19% de fibra na explosão a vapor está relacionada à formação de voláteis durante o processo, principalmente ácido acético, proveniente da degradação das hemiceluloses e a adesão das fibras dentro das tubulações do reator. A formação de voláteis está diretamente relacionada com a temperatura e o tempo de reação. Pode-se observar que o R_{EV} no presente trabalho diminuiu de acordo com o aumento de temperatura e tempo de retenção (item 5.1). A perda por adesão nas tubulações do reator está diretamente relacionada com a quantidade de fibra utilizada no processo, visto que, provavelmente, a mesma quantidade de fibra adere no interior do reator independentemente da quantidade utilizada inicialmente. Ou seja, esta perda pode ser minimizada utilizando a maior quantidade de fibra possível.

Rocha et al. (2012) e Oliveira et al. (2013), ambos utilizando explosão a vapor na faixa de temperatura de 180-200°C e tempo de 15min, obtiveram rendimento de explosão a vapor em torno de 64% e 57%, respectivamente. Oliveira et al. (2013) relata que a perda de fibra no processo dá-se principalmente pela produção de voláteis através da solubilização dos componentes lignocelulósicos, no qual está relacionado moderadamente com a temperatura de retenção do material no reator.

5.7.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho informa as principais características de grupos funcionais das ligninas e as mudanças sofridas nestes com o uso de tratamentos. A Figura 19 ilustra os espectros de absorção na região do infravermelho e o *fingerprint* da região entre os comprimentos de onda 2000 cm^{-1} a 780 cm^{-1} das ligninas bruta (LB) e explodida (LE) extraídas a partir da polpação acetossolve das FPMD e fibras explodidas, respectivamente.

Figura 19 – Espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) para lignina bruta (preto) e lignina explodida (vermelho), acima; *fingerprint* da região entre os comprimentos de onda 2000 cm^{-1} a 780 cm^{-1} , abaixo.



Fonte: o autor.

A Tabela 12 sumariza as principais bandas obtidas nos espectros de FTIR e suas respectivas atribuições. Os espectros de infravermelho foram padronizados de acordo com a banda de referência em 1513 cm^{-1} , referentes à vibração do esqueleto aromático das ligninas. Esta banda deve permanecer constante para ambas as ligninas.

A banda em 1711 cm^{-1} é atribuída a cetonas não conjugadas ou grupos carboxílicos não conjugados de ácidos ou ésteres (SUN et al., 2004). Foi possível observar que a lignina explodida apresentou intensidade menor desta banda quando comparada com a lignina bruta, indicando a possível degradação dos grupos carbonilos não conjugados.

Tabela 12 – Principais frequências vibracionais para ligninas.

Comprimento de onda (cm^{-1})	Atribuição*
3700–3000	Deformação axial O–H
2924	Deformação axial C–H dos grupos metílicos e metilênicos
2852	Vibração C–H em metil de metolixa
1711	Deformação axial C=O em cetonas não conjugadas, carbonilas, ácidos carboxílicos e éster
1608	Vibração C=C do esqueleto aromático da lignina; Deformação axial C=O
1513	Vibração do esqueleto aromático
1464	Deformação angular assimétrica em –CH ₃ e –CH ₂
1426	Vibração do esqueleto aromático com deformação C–H no plano
1369	Deformação simétrica C–H em metoxila
1326	Vibração do anel aromático siringílico (S) com deformação axial C–O
1270	Vibração do anel aromático guaiacílico (G) com deformação axial C–O
1234	Vibração do anel aromático guaiacílico (G) com deformação axial C–O
1164	Típico de ligninas HGS
1119	Deformação angular no plano de C–H de anel aromático siringílico (S)
1035	Deformação angular no plano de C–H de anel aromático guaiacílico (G); deformação angular de C–O em álcool primário; Deformação axial C=O
852	Deformação angular fora do plano de C–H dos H do C ₂ , C ₅ e C ₆ do anel aromático guaiacílico (G)
830	Deformação angular fora do plano de C–H dos H do C ₂ e C ₆ do anel aromático siringílico (S) e todas as unidades p-cumarílicas (H)

*Referências: AMMAR *et al.*, 2013; BYKOV, 2008; MINU ; JIBY; KISHORE, 2012; ZHAO; DAI; LIU, 2009.

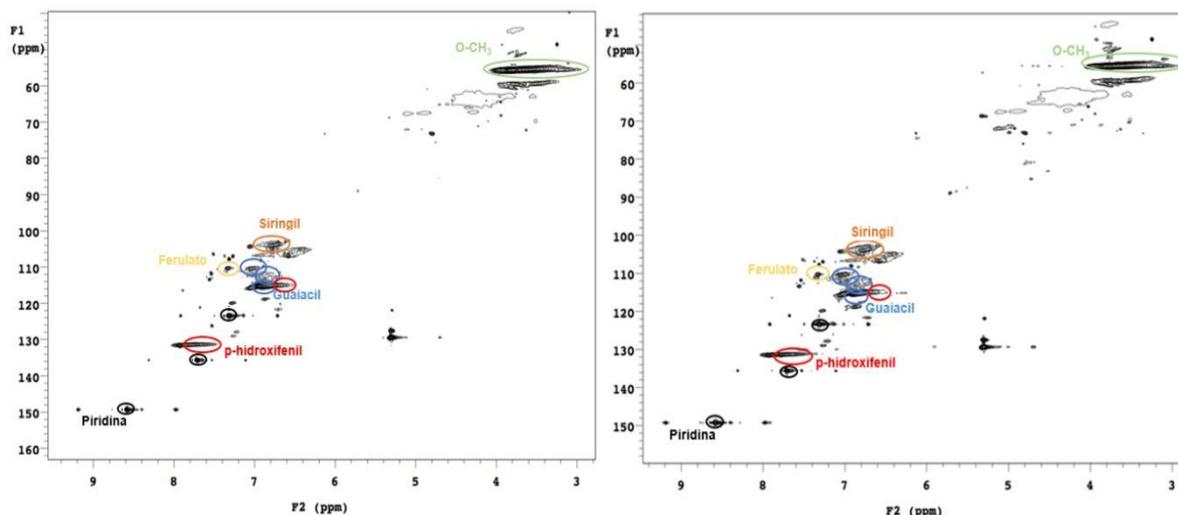
As vibrações do esqueleto aromático da lignina ocorrem em 1608 cm^{-1} , 1513 cm^{-1} e 1464 cm^{-1} . As absorbâncias nestas bandas mostraram-se similares para os dois tipos de lignina, sugerindo que as propriedades aromáticas nas diferentes amostras permaneceram as mesmas. Nos espectros de FTIR foram observadas amplas bandas em torno de $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas são atribuídas às vibrações dos grupamentos --OH alifáticos e fenólicos envolvidas em ligações de hidrogênio (MOUBARIK et al., 2013). O possível aumento desta banda na lignina explodida pode ser atribuído a maior formação de hidroxilas alifáticas e fenólicas nas quais podem ter sido produzidas através da clivagem de ligações do tipo éter oriundas do uso da explosão a vapor. As bandas em torno de 2924 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} , nos dois espectros, são atribuídas às vibrações C–H alifáticos de grupos metil e metilênicos.

Os espectros revelaram que ambas as ligninas são formadas por unidades monoméricas S, G e H, mas em quantidades diferentes. As bandas em 1119 cm^{-1} e 830 cm^{-1} são referentes as deformações C-H no plano e fora do plano típicos das unidades S, respectivamente, enquanto, o sinal *ring breathing* com estiramento C-O da estrutura S foi encontrado em 1326 cm^{-1} . As deformações C-H no plano e fora do plano típicos das unidades G apresentaram absorbância em 1035 cm^{-1} e 855 cm^{-1} (ALRIOLS et al., 2010). A presença das unidades H da lignina pode ser confirmada pela presença da banda em 1164 cm^{-1} (ZHAO; DAI; LIU, 2009). Deste modo, pode-se afirmar que tanto a lignina bruta quanto a lignina explodida são do tipo HGS, ou seja, formada por unidades do álcool *p*-cumarílico, guaiacílico e siringílico polimerizadas.

5.7.2 Ressonância magnética nuclear (RMN)

A Figura 20 representa os espectros HSQC das amostras de lignina bruta e explodida. A Tabela 13 mostra os valores de proporção relativa obtidos através do espectro de ressonância de unidades monoméricas *p*-hidroxifenil, guaiacil e siringil das ligninas.

Figura 20 – Espectro de ressonância magnética nuclear HSQC para a lignina bruta (esquerda) e lignina explodida (direita).



Fonte: o autor.

Tabela 13 – Proporção relativa dos monômeros *p*-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S).

Material	H (%)	G (%)	S (%)
LB	49,0	13,8	37,2
LE	46,8	10,7	42,5

Fonte: o autor.

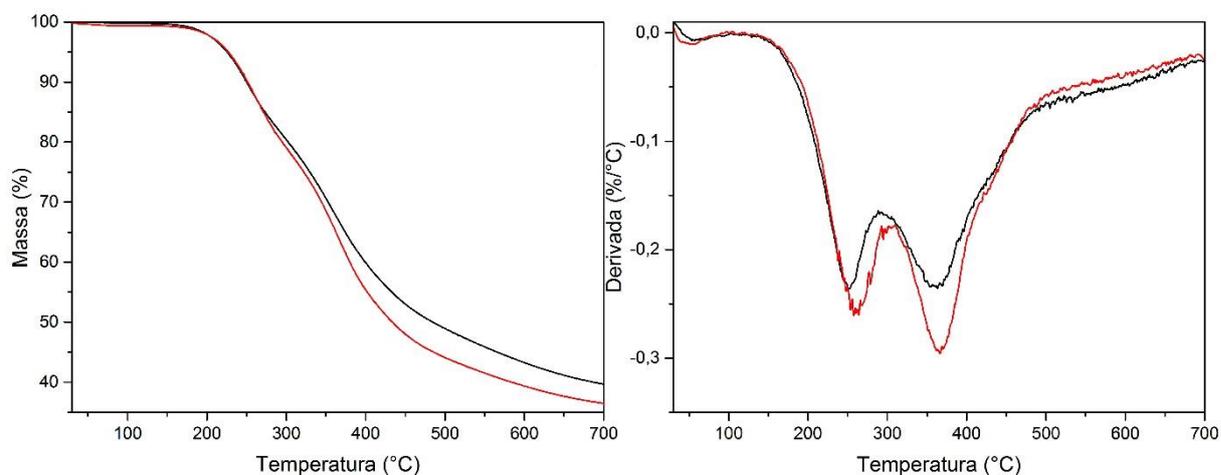
Através dos espectros foi possível observar que há uma notável semelhança entre os sinais das ligninas obtidas. Observou-se, também, que ambas as ligninas são formadas por unidades *p*-hidroxifenil, guaiacil e siringil, confirmando os resultados obtidos de FTIR. As ligninas bruta e explodida apresentaram proporções relativas semelhantes, demonstrando que a explosão a vapor não causou mudanças significativas na estrutura da lignina.

Observou-se que as unidades H e G sofreram uma pequena redução nas suas proporções e a unidade S um leve aumento. Este resultado pode confirmar que a explosão a vapor pode ter causado polimerização da lignina, aumentando o conteúdo de metoxila ligada ao anel aromático e diminuindo a quantidade de hidrogênios ligados ao mesmo.

5.7.3 Análise termogravimétrica (TGA/dTG)

As estabilidades térmicas da lignina bruta e explodida foram investigadas e comparadas entre si através das curvas termogravimétricas ilustradas na Figura 21 e seus respectivos eventos térmicos ilustrados na Tabela 14.

Figura 21 – Curvas termogravimétricas para lignina bruta (preto) e lignina explodida (vermelho) em atmosfera inerte.



Fonte: o autor.

Em todas as curvas termogravimétricas foi observada uma pequena perda de massa (menos de 1%) iniciada abaixo dos 100°C atribuídas à evaporação de voláteis de baixo peso molecular, principalmente de água. Foi observado que ambas as ligninas apresentaram estabilidade térmica semelhantes, com temperatura inicial de degradação em torno de 180°C.

Tabela 14– Eventos térmicos da lignina bruta (LB) e lignina explodida (LE) obtidos a partir das curvas termogravimétricas TG/dTG em atmosfera inerte (N₂).

Amostras	1° Evento		2° Evento		Resíduo a 700°C
	m (%)	T _{máx} (°C)	m (%)	T _{máx} (°C)	m (%)
LB	18,22	250,83	30,16	360,00	39,52
LE	20,75	260,00	32,30	365,83	36,34

Fonte: o autor.

No primeiro evento térmico, as ligninas LB e LE tiveram temperatura de perda mássica máxima em torno dos 250°C e 260°C, respectivamente, e perda de massa em torno de

20%. Este evento pode ser atribuído, provavelmente, à presença de impurezas e lignina de baixo peso molecular, devido a liberação hidrocarbonetos voláteis de rápida decomposição térmica de hemiceluloses, celulose e alguma parte de lignina (ZHAO, LIU, 2010; ZHANG et al., 2012).

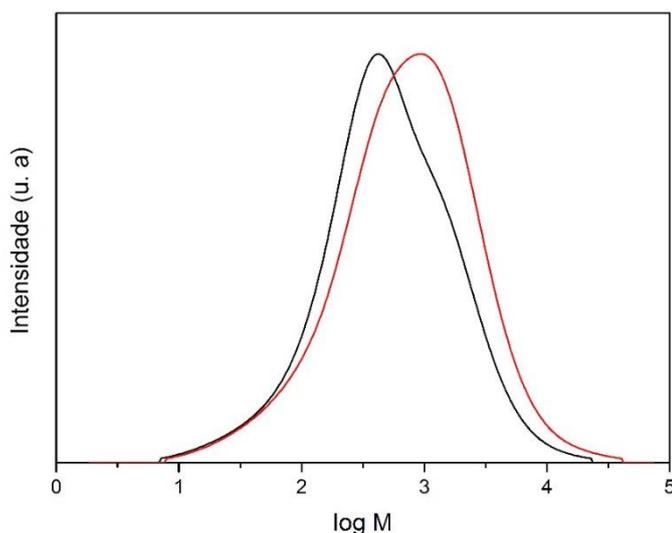
Processos de purificação podem ser realizados a fim de melhorar a sua estabilidade térmica e favorecer seu aproveitamento posterior. Yang et al. (2007) revelaram que as hemiceluloses são facilmente decompostas com temperatura de degradação na faixa de 220-315°C. Entretanto, a lignina apresenta ampla faixa de degradação, podendo variar entre 150°C a 900°C. A região de 150°C a 300°C indicam principalmente a degradação térmica das hemiceluloses, mas a superposição com a degradação da lignina não pode ser excluída (VANDERGHEM et al., 2011).

No segundo evento térmico, a temperatura de perda mássica máxima em torno dos 360°C e perda de massa por volta dos 30% em ambas as ligninas. Este evento pode ser atribuído principalmente a fragmentação das ligações internas da lignina, liberando fenóis monoméricos em fase vapor e também a decomposição de alguns anéis aromáticos (ZHAO, LIU, 2010). Ambas as ligninas apresentaram resíduo a 700°C semelhantes, provavelmente, uma mistura de resíduos carbonáceos e cinzas, provenientes da degradação ou condensação dos anéis aromáticos em atmosfera inerte (SUN, LU, SUN, 2001).

5.7.4 Distribuição de massa molar

A cromatografia por exclusão de tamanho foi utilizada para determinar a massa molar numérica média (\bar{M}_n), massa molar ponderal média (\bar{M}_w) e a polidispersividade (\bar{M}_w/\bar{M}_n). Os cromatogramas de distribuição de massa molar obtidos para as ligninas são apresentados na Figura 22. A Tabela 15 apresenta as massas molares médias calculadas utilizando-se esses cromatogramas.

Figura 22 – Curva de distribuição de massa molar das ligninas bruta (preto) e explodida (vermelho).



Fonte: o autor.

Tabela 15– Valores das massas molares mássicas ponderada (\bar{M}_w) e numérica (\bar{M}_n) médias, e polidispersividade.

Material	\bar{M}_w (gmol ⁻¹)	\bar{M}_n (gmol ⁻¹)	Polidispersividade
Lignina bruta	1614	317	5,1
Lignina explodida	2448	413	5,9

Fonte: o autor.

Observou-se que a lignina proveniente da explosão a vapor com posterior acetossolve apresentou maiores valores de \bar{M}_w , \bar{M}_n e polidispersividade quando comparada com a lignina bruta. A clivagem das ligações β -O-4 da lignina seguida de repolimerização durante o processo de explosão a vapor pode ter resultado no aumento da massa molecular da lignina explodida (LI, HENRIKSSON, GELLERSTEDT, 2007). A explosão a vapor também pode ter ocasionado a perda de frações de lignina de menor massa molecular, aumentando os valores obtidos quando comparados com a lignina bruta. As ligninas apresentaram polidispersividade alta, indicando uma ampla faixa de distribuição de massas molares. Tanto acetossolve seguida de explosão a vapor quanto somente polpação acetossolve produziram ligninas de baixa massa molar quando comparada as obtidas por polpação Kraft e soda (ABRAHAM et al., 2011).

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no planejamento experimental, foi possível determinar que a explosão a vapor não causou efeitos significativos no aumento da extração de lignina das fibras de prensagem do mesocarpo do dendê. Entretanto, foi possível determinar a condição que maximiza a produção de polpa celulósica: temperatura de 210°C e tempo de reação de 3min. Nestas condições o rendimento total de obtenção de polpa celulósica com explosão a vapor foi de 25%, enquanto o rendimento total do mesmo material sem explosão a vapor foi de 17%.

Nesta condição, as polpas celulósicas, tanto a proveniente das fibras brutas quanto a originada das fibras explodidas, apresentaram teores de α -celulose altos, em torno dos 70%, alta estabilidade térmica e características morfológicas e estruturais semelhantes. A maior diferença entre as fibras obtidas foi que a polpa celulósica proveniente das fibras explodidas apresentou constituição formada por celulose do tipo I e II, enquanto a polpa celulósica proveniente das fibras brutas apresentou constituição formada somente por celulose do tipo I.

As ligninas bruta e explodida apresentaram constituição formada pela mistura de unidades monoméricas *p*-hidroxifenila, siringila e guaiacila, além de boa estabilidade térmica. A lignina explodida apresentou menor teor de unidades *p*-hidroxifenila e siringila, quando comparada a lignina bruta. A explosão a vapor pode ter induzido a desmetilação e a clivagem de ligações do tipo éster da lignina. Ambas as ligninas apresentaram massa molar relativamente baixa, entretanto a lignina explodida apresentou maior massa molar que a lignina bruta.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilização das polpas celulósicas e ligninas obtidas no presente trabalho para extração de nanocelulose e produção de resinas fenólicas, respectivamente, bem como as suas caracterizações.

Avaliação do uso da explosão a vapor na redução da severidade da polpação acetossolve sem a redução da produtividade específica da lignina.

REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; POTHAN, L. A.; JACOB, M.; THOMAS, S.; CVELBAR, U.; ANANDJIWALA, R. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: a novel approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1468-1475, 2011.
- ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; POTHAN, L. A.; CINTIL, J.; THOMAS, S.; JOHN, M. J.; ANANDJIWALAD R.; NARINE, S. S. Environmental friendly method for the extraction of coir fibre and isolation of nanofibre. **Carbohydrate polymers**, v. 92, n. 2, p. 1477-1483, 2013.
- AHMED, Y.; YAAKOB, Z.; AKHTAR, P.; & SOPIAN, K. Production of biogas and performance evaluation of existing treatment processes in palm oil mill effluent (POME). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1260-1278, 2015.
- ALENGARAM, U. J.; AL MUHIT, B. A.; BIN JUMAAT, M. Z. Utilization of oil palm kernel shell as lightweight aggregate in concrete—a review. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 161-172, 2013.
- AL-MULALI, M. Z.; AWANG, H.; KHALIL, H. A.; ALJOUMAILY, Z. S. The incorporation of oil palm ash in concrete as a means of recycling: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 129-138, 2015.
- ALRIOLS, M. G.; GARCÍA, A.; LLANO-PONTE, R.; LABIDI, J. Combined organosolv and ultrafiltration lignocellulosic biorefinery process. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 1, p. 113-120, 2010.
- AMMAR, M.; KHIARI, R.; BERRIMA, B.; BELGACEM, M. N.; ELALOUI, E. Isolation and characterization of lignin from *Stipa tenacissima L.* And *Phoenix dactylifera*. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 48, n. 3-4, p. 255-263, 2014.
- AMORES, I.; BALLESTEROS, I.; MANZANARES, P.; SÁEZ, F.; MICHELENA, G.; BALLESTEROS, M. Ethanol production from sugarcane bagasse pretreated by steam explosion. **Electronic Journal of Energy & Environment**, v. 1, n. 1, p. 25-36, 2013.
- BALLESTEROS, I.; NEGRO, M. J.; OLIVA, J. M.; CABAÑAS, A.; MANZANARES, P.; BALLESTEROS, M. Ethanol production from steam-explosion pretreated wheat straw. In: **Twenty-Seventh Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals**. Humana Press, p. 496-508, 2006.
- BARCELOS, E. B.; CHAILLARD, H.; NUNES, C. D. M.; MACÊDO, J. L. V.; RODRIGUES, M. R. L.; TAVARES, A. M.; DANTAS, J. C. R.; BORGES, R. S.; SANTOS, W. C. **A cultura do dendê**. Brasília, DF: EMBRAPA-SPI; Manaus: EMBRAPA-CPAA, p. 68 (Coleção plantar, 32), 1995.
- BENAR, P.; GONÇALVES, A. R.; MANDELLI, D.; SCHUCHARDT, U. Eucalyptus organosolv lignins: study of the hydroxymethylation and use in resols. **Bioresource Technology**, v. 68, n. 1, p. 11-16, 1999.

BOUFI, S.; KADDAMI, H.; DUFRESNE, A. Mechanical performance and transparency of nanocellulose reinforced polymer nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 299, n. 5, p. 560-568, 2014.

BROSSE, N.; SANNIGRAHI, P.; & RAGAUSKAS, A. Pretreatment of *Miscanthus x giganteus* using the ethanol organosolv process for ethanol production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 18, p. 8328-8334, 2009.

BYKOV, I. Characterization of natural and technical lignins using FT-IR spectroscopy. Master's thesis. **Lulea University of Technology**. p. 18, 2008.

CARA, C.; RUIZ, E.; BALLESTEROS, M.; MANZANARES, P.; NEGRO, M. J.; CASTRO, E. Production of fuel ethanol from steam-explosion pretreated olive tree pruning. **Fuel**, v. 87, n. 6, p. 692-700, 2008.

CASTRO-GUERRERO, C. F.; & GRAY, D. G. Chiral nematic phase formation by aqueous suspensions of cellulose nanocrystals prepared by oxidation with ammonium persulfate. **Cellulose**, v. 21, n. 4, p. 2567-2577, 2014.

CHEN, H.; QIN, L.; YU, B. Furfural production from steam explosion liquor of rice straw by solid acid catalysts (HZSM-5). **Biomass and Bioenergy**, v. 73, p. 77-83, 2015.

CHEN, W. H.; PEN, B. L.; YU, C. T.; HWANG, W. S. Pretreatment efficiency and structural characterization of rice straw by an integrated process of dilute-acid and steam explosion for bioethanol production. **Bioresource technology**, v. 102, n. 3, p. 2916-2924, 2011.

CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; DE SOUZA, S. F.; THOMAS, S.; POTHAN, L. A.; KOTTAISAMY, M. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 3, p. 720-725, 2010.

CHERIAN, B. M.; POTHAN, L. A.; NGUYEN-CHUNG, T.; MENNIG, G.; KOTTAISAMY, M.; & THOMAS, S. A novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibers and characterization. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 56, n. 14, p. 5617-5627, 2008.

CHIN, M. J.; POH, P. E.; TEY, B. T.; CHAN, E. S.; CHIN, K. L. Biogas from palm oil mill effluent (POME): Opportunities and challenges from Malaysia's perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 26, p. 717-726, 2013.

CHUNDAWAT, S. P.; BECKHAM, G. T.; HIMMEL, M. E.; DALE, B. E. Deconstruction of lignocellulosic biomass to fuels and chemicals. **Annual review of chemical and biomolecular engineering**, v. 2, p. 121-145, 2011.

COELHO, S. T.; DA SILVA, O. C.; VELÁZQUEZ, S. M. S. G.; DE ALMEIDA MONTEIRO, M.; SILOTTO, E. The use of palm oil for electricity generation in the Amazon region. **RIO 5 - World Climate & Energy Event**, 15-17 fevereiro 2005.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento, 2006. Disponível em <http://www.conab.gov.br/conabweb/download/sureg/BA/dendeicultura_na_bahia.pdf>. Acesso 10 de junho de 2015.

DEEPA, B.; ABRAHAM, E.; CHERIAN, B. M.; BISMARCK, A.; BLAKER, J. J.; POTHAN, L. A.; LEÃO, A. L.; SOUZA, S. F.; KOTTAISAMY, M. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1988-1997, 2011.

DEEPA, B.; ABRAHAM, E.; CORDEIRO, N.; MOZETIC, M.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; FARIA, M.; THOMAS, S.; POTHAN, L. A. Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: a comparative study. **Cellulose**, v. 22, n. 2, p. 1075-1090, 2015.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n. 6, p. 220-227, 2013.

DUTTA, Saikat; WU, Kevin C.-W.; SAHA, Basudeb. Emerging strategies for breaking the 3D amorphous network of lignin. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 11, p. 3785-3799, 2014.

Ê DENDÊ, 2012. Disponível em <<http://www.edende.org/blog/wp-content/uploads/2011/12/galeão-foto-erivan-morais-290308-45-400x267.jpg>>. Acesso 10 de junho de 2015.

EL-WAKIL, N. A.; HASSAN, E. A.; ABOU-ZEID, R. E.; DUFRESNE, A. Development of wheat gluten/nanocellulose/titanium dioxide nanocomposites for active food packaging. **Carbohydrate polymers**, v. 124, p. 337-346, 2015.

FAIX, O. Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy. **Holzforschung** - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, v. 45, n. s1, p. 21-28, 1991.

FERNANDEZ-BOLAÑOS, J.; FELIZON, B.; HEREDIA, A.; GUILLEN, R.; JIMENEZ, A. Characterization of the lignin obtained by alkaline delignification and of the cellulose residue from steam-exploded olive stones. **Bioresource Technology**, v. 68, n. 2, p. 121-132, 1999.

Food and agriculture organization of the United Nations. FAOSTAT: production oilcrops 2012. Disponível: <<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>> Acesso em: 10 de junho de 2015.

FRUTAS NATIVAS DA AMAZÔNIA, 2012. Disponível em <http://frutasnativasdaamazonia.blogspot.com.br/2012_07_01_archive.html>. Acesso em 10 junho de 2015.

GHAFFAR, S. H.; FAN, M. Lignin in straw and its applications as an adhesive. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 48, p. 92-101, 2014.

GLASS, V. **Expansão do dendê na Amazônia Brasileira**: elementos para uma análise dos impactos sobre a agricultura familiar no nordeste do Pará. Centro de Monitoramento de Agrocombustíveis. ONG Repórter Brasil. São Paulo, Brasil, 2013.

GOMES JÚNIOR, R. A.; LOPES, R.; CUNHA, R. N. V.; ABREU PINA, A. J.; SILVA, M. P.; RESENDE, M. D. V. Características vegetativas na fase juvenil de híbridos interespecíficos de caiaué com dendezeiro. *Revista de Ciências Agrárias / Amazonian Journal of Agricultural and Environmental Sciences*, v. 58, n. 1, p. 27-35, 2015.

HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, H. M.; CHANONA-PÉREZ, J. J.; CALDERÓN-DOMÍNGUEZ, G.; PEREA-FLORES, M. J.; MENDOZA-PÉREZ, J. A.; VEGA, A.; LIGERO, P.; PALACIOS-GONZÁLEZ, E.; FARRERA-REBOLLO, R. R. Evaluation of Agave Fiber Delignification by Means of Microscopy Techniques and Image Analysis. *Microscopy and Microanalysis*, v. 20, n. 05, p. 1436-1446, 2014.

HUANG, C. F.; CHEN, J. K.; TSAI, T. Y.; HSIEH, Y. A.; LIN, K. Y. A. Dual-functionalized cellulose nanofibrils prepared through TEMPO-mediated oxidation and surface-initiated ATRP. *Polymer*, 2015.

JACQUET, N.; MANIET, G.; VANDERGHEN, C.; DELVIGNE, F.; RICHEL, A. Application of Steam Explosion as Pretreatment on Lignocellulosic Material: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 10, p. 2593-2598, 2015.

JOHANSSON, A.; AALTONEN, O.; YLINEN, P. Organosolv pulping—methods and pulp properties. *Biomass*, v. 13, n. 1, p. 45-65, 1987.

JORFI, M.; FOSTER, E. J. Recent advances in nanocellulose for biomedical applications. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 14, 2015.

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, 2011.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. Química da madeira. *Universidade Federal do Paraná*. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. Curitiba. (3ª. Edição revisada). p.86 2005.

LAMAMING, J.; HASHIM, R.; SULAIMAN, O.; LEH, C. P.; SUGIMOTO, T.; NORDIN, N. A. Cellulose nanocrystals isolated from oil palm trunk. *Carbohydrate polymers*, v. 127, p. 202-208, 2015.

LAVOINE. N.; DESLOGE. I.; DUFRESNE. A.; BRAS J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, v.90, p.735-764, 2012.

LEE, K. Y.; AITOMÄKI, Y.; BERGLUND, L. A.; OKSMAN, K.; BISMARCK, A. On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. *Composites Science and Technology*, v. 105, p. 15-27, 2014.

LI, J.; GELLERSTEDT, G.; TOVEN, K. Steam explosion lignins; their extraction, structure and potential as feedstock for biodiesel and chemicals. **Bioresource technology**, v. 100, n. 9, p. 2556-2561, 2009.

LI, J.; HENRIKSSON, G.; GELLERSTEDT, G. Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion. **Bioresource technology**, v. 98, n. 16, p. 3061-3068, 2007.

LI, J.; WANG, Y.; WEI, X.; WANG, F.; HAN, D.; WANG, Q.; KONG, L. Homogeneous isolation of nanocelluloses by controlling the shearing force and pressure in microenvironment. **Carbohydrate polymers**, v. 113, p. 388-393, 2014.

LI, W.; ZHAO, X.; HUANG, Z.; LIU, S. Nanocellulose fibrils isolated from BHKP using ultrasonication and their reinforcing properties in transparent poly (vinyl alcohol) films. **Journal of Polymer Research**, v. 20, n. 8, p. 1-7, 2013.

LIGERO, P.; VILLAVERDE, J. J.; DE VEGA, A.; BAO, M. Delignification of Eucalyptus globulus saplings in two organosolv systems (formic and acetic acid): Preliminary analysis of dissolved lignins. **Industrial crops and products**, v. 27, n. 1, p. 110-117, 2008.

LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 302-325, 2014.

LÓPEZ-LINARES, J. C.; BALLESTEROS, I.; TOURÁN, J.; CARA, C.; CASTRO, E.; BALLESTEROS, M.; ROMERO, I. Optimization of uncatalyzed steam explosion pretreatment of rapeseed straw for biofuel production. **Bioresource technology**, v. 190, p. 97-105, 2015.

MANDAL, A; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1291-1299, 2011.

MANFREDI, L. B.; RODRÍGUEZ, E. S.; WLADYKA-PRZYBYŁAK, M.; VÁZQUEZ, A. Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibres. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 2, p. 255-261, 2006.

MASON, W. H. **Process and apparatus for disintegration of wood and the like**. U.S. Patent n. 1,578,609, 30 mar. 1926.

MCDONOUGH, Thomas Joseph. **The chemistry of organosolv delignification**. 1992.

MINU, K.; JIBY, K. K.; KISHORE, V. V. N. Isolation and purification of lignin and silica from the black liquor generated during the production of bioethanol from rice straw. **Biomass and bioenergy**, v. 39, p. 210-217, 2012.

MOHAMMAD, N.; ALAM, M. Z.; KABASHI, N. A. Optimization of effective composting process of oil palm industrial waste by lignocellulolytic fungi. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 17, n. 1, p. 91-98, 2015.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; NASCIMENTO, L. D.; DO NASCIMENTO, D. M.; CASSALES, A. R. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate polymers**, v. 91, n. 1, p. 229-235, 2013.

MORANDIM-GIANNETTI, A. A.; AGNELLI, J. A. M.; LANÇAS, B. Z.; MAGNABOSCO, R.; CASARIN, S. A.; BETTINI, S. H. Lignin as additive in polypropylene/coir composites: Thermal, mechanical and morphological properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2563-2568, 2012.

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, v. 96, n. 6, p. 673-686, 2005.

MOUBARIK, A.; GRIMI, N.; BOUSSETTA, N.; PIZZI, A. Isolation and characterization of lignin from Moroccan sugar cane bagasse: Production of lignin–phenol-formaldehyde wood adhesive. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 296-302, 2013.

NASCIMENTO, D. M. Comparação ambiental e tecnológica de nanoestruturas de celulose obtidas da fibra de coco. Dissertação – Departamento de Química Orgânica e Inorgânica. **Universidade Federal do Ceará. Fortaleza**, 2014.

NASCIMENTO, D. M.; ALMEIDA, J. S.; DIAS, A. F.; FIGUEIRÊDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; FEITOSA, J. P.; ROSA, M. F. A novel green approach for the preparation of cellulose nanowhiskers from white coir. **Carbohydrate polymers**, v. 110, p. 456-463, 2014.

NEMOTO, T.; KONISHI, G. I.; TOJO, Y.; AN, Y. C.; FUNAOKA, M. Functionalization of lignin: Synthesis of lignophenol-graft-poly (2-ethyl-2-oxazoline) and its application to polymer blends with commodity polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, n. 5, p. 2636-2642, 2012.

NIGAM, P. S. N.; & PANDEY, A. Biotechnology for agro-industrial residues utilisation: utilisation of agro-residues. **Springer Science & Business Media**, 2009.

NORDIN, N. I. A. A.; ARIFFIN, H.; ANDOU, Y.; HASSAN, M. A.; SHIRAI, Y.; NISHIDA, H.; YUNUS, W. M. Z. W.; KARUPPUCHAMY, S.; IBRAHIM, N. A. Modification of oil palm mesocarp fiber characteristics using superheated steam treatment. **Molecules**, v. 18, n. 8, p. 9132-9146, 2013.

OLIVEIRA, F. M.; PINHEIRO, I. O.; SOUTO-MAIOR, A. M.; MARTIN, C.; GONÇALVES, A. R.; ROCHA, G. J. Industrial-scale steam explosion pretreatment of sugarcane straw for enzymatic hydrolysis of cellulose for production of second generation ethanol and value-added products. **Bioresource technology**, v. 130, p. 168-173, 2013.

OVEREND, R. P.; CHORNET, E.; GASCOIGNE, J. A. Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments [and discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 321, n. 1561, p. 523-536, 1987.

PIMENTEL, L. R.; SILVA, F. F. D.; SILVA, R. R.; SCHIO, A. R.; RODRIGUES, E. S. D. O.; OLIVEIRA, P. A. D. Feeding behavior of lactating cows fed palm kernel cake in the diet. *Acta Scientiarum. Animal Sciences*, v. 37, n. 1, p. 83-89, 2015.

QIAO, W.; LI, S.; GUO, G.; HAN, S.; REN, S.; MA, Y. Synthesis and characterization of phenol-formaldehyde resin using enzymatic hydrolysis lignin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, p. 1417-1422, 2015.

REIJNDERS, L.; HUIJBREGTS, M. A. J. Palm oil and the emission of carbon-based greenhouse gases. *Journal of cleaner production*, v. 16, n. 4, p. 477-482, 2008.

ROCHA, G. J. M.; GONÇALVES, A. R.; OLIVEIRA, B. R.; OLIVARES, E. G.; ROSSELL, C. E. V. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. *Industrial Crops and Products*, v. 35, n. 1, p. 274-279, 2012.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLEN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, v. 81, n. 1, p. 83-92, 2010.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. D.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. *Ciência rural*, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SAMIRAN, N. A.; JAAFAR, M. N. M.; CHONG, C. T.; JO-HAN, N. A Review of Palm Oil Biomass as a Feedstock for Syngas Fuel Technology. *Jurnal Teknologi*, v. 72, n. 5, 2015.

SCHELLER, H. V.; ULVSKOV, P. Hemicelluloses. *Plant Biology*, v. 61, n. 1, p. 263, 2010.

SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E.; CONRAD, C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, v. 29, 786-794, 1959.

SHINOJ, S.; VISVANATHAN, R.; PANIGRAHI, S.; KOCHUBABU, M. Oil palm fiber (OPF) and its composites: A review. *Industrial Crops and Products*, v. 33, n. 1, p. 7-22, 2011.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. *O papel*, v. 70, n. 7, p. 34-52, 2009.

SIME DARBY PLANTATION. Palm Oil Facts & Figures. 2011.

SOUZA, N. F. Processos de obtenção de nanocelulose a partir das fibras de prensagem do mesocarpo do dendê. Dissertação – Departamento de Engenharia Química. **Universidade Federal do Ceará. Fortaleza**, 2014.

SOUZA, N.F; PINHEIRO, J. A.; SILVA, P.; MORAIS, J. P. S.; SOUZA FILHO, M. S. M.; BRÍGIDA, A. I. S.; MUNIZ, C. R.; ROSA, M. F. Development of Chlorine-Free Pulping Method to Extract Cellulose Nanocrystals from Pressed Oil Palm Mesocarp Fibers. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*. v. 9, p 1–8, 2015

STEWART, D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. **Industrial crops and products**, v. 27, n. 2, p. 202-207, 2008.

SUN, R. C.; LU, Q.; SUN, X. F. Physico-chemical and thermal characterization of lignins from *Caligonum monogoliacum* and *Tamarix* spp. **Polymer degradation and stability**, v. 72, n. 2, p. 229-238, 2001.

SUN, S. N.; CAO, X. F.; XU, F.; SUN, R. C.; JONES, G. L. Structural Features and Antioxidant Activities of Lignins from Steam-Exploded Bamboo (*Phyllostachys pubescens*). **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 62, n. 25, p. 5939-5947, 2014.

SUN, X. F.; XU, F.; SUN, R. C.; WANG, Y. X. Characteristics of degraded lignins obtained from steam exploded wheat straw. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 2, p. 245-256, 2004.

TAKE, H.; ANDOU, Y.; NAKAMURA, Y.; KOBAYASHI, F.; KURIMOTO, Y.; KUWAHARA, Production of methane gas from Japanese cedar chips pretreated by various delignification methods. **Biochemical engineering journal**, v. 28, n. 1, p. 30-35, 2006.

TAPPI. T 203 cm-99. **Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp**. 2009.

TAPPI. T 204 cm-97. **Solvent extractives of wood and pulp**. 1997.

TAPPI. T 211 om-02. **Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C**. 2002.

TAPPI. T 413 om-93. **Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 900°C**. 1993.

TAPPI. T 421 om-02. **Moisture in pulp, paper and paperboard**. 2002.

THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K.; RAGHAVAN, P.; KESSLER, M. R. Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: A review. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 5, p. 1072-1092, 2014.

THEN, Y. Y.; IBRAHIM, N. A.; ZAINUDDIN, N.; ARIFFIN, H.; CHIENG, B. W.; YUNUS, W. M. Z. W. Influence of Fiber Content on Properties of Oil Palm Mesocarp Fiber/Poly (butylene succinate) **Biocomposites**. **BioResources**, v. 10, n. 2, p. 2949-2968, 2015.

UNITES STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). Oilseeds: World Markets and Trade. Foreign Agricultural Service. Fevereiro, 2016.

VANDERGHEM, C.; RICHEL, A.; JACQUET, N.; BLECKER, C.; PAQUOT, M. Impact of formic/acetic acid and ammonia pre-treatments on chemical structure and physico-chemical properties of *Miscanthus x giganteus* lignins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 10, p. 1761-1770, 2011.

WANG, K.; JIANG, J. X.; XU, F.; SUN, R. C. Influence of steaming pressure on steam explosion pretreatment of Lespedeza stalks (*Lespedeza crytobotrya*): Part 1. Characteristics of degraded cellulose. **Polymer degradation and stability**, v. 94, n. 9, p. 1379-1388, 2009.

WOOD, I. P.; ELLISTON, A.; COLLINS, S. R.; WILSON, D.; BANCROFT, I.; WALDRON, K. W. Steam explosion of oilseed rape straw: establishing key determinants of saccharification efficiency. **Bioresource technology**, v. 162, p. 175-183, 2014.

WU, G.; HEITZ, M.; CHORNET, E. Improved alkaline oxidation process for the production of aldehydes (vanillin and syringaldehyde) from steam-explosion hardwood lignin. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 33, n. 3, p. 718-723, 1994.

XIAO, B.; SUN, X. F.; SUN, R. C. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 2, p. 307-319, 2001.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12, p. 1781-1788, 2007.

YOKOYAMA, T.; KADLA, J.F.; CHANG, H.M. Microanalytical method for the characterization of fiber components and morphology of woody plants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p.1040-1044, 2002.

ZAKARIA, M. R.; HIRATA, S.; & HASSAN, M. A. Combined pretreatment using alkaline hydrothermal and ball milling to enhance enzymatic hydrolysis of oil palm mesocarp fiber. **Bioresource technology**, v. 169, p. 236-243, 2014.

ZAKZESKI, J.; BRUIJNINCX, P. C.; JONGERIUS, A. L.; WECKHUYSEN, B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. **Chemical reviews**, v. 110, n. 6, p. 3552-3599, 2010.

ZENEBO, O.; PASCUET N. S.; TIGLEA, P. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4 ed. Brasília: ANVISA; 2008.

ZENG, J.; TONG, Z.; WANG, L.; ZHU, J. Y.; INGRAM, L. Isolation and structural characterization of sugarcane bagasse lignin after dilute phosphoric acid plus steam explosion pretreatment and its effect on cellulose hydrolysis. **Bioresource technology**, v. 154, p. 274-281, 2014.

ZHANG, J.; DENG, H.; LIN, L.; SUN, Y.; PAN, C.; LIU, S. Isolation and characterization of wheat straw lignin with a formic acid process. **Bioresource technology**, v. 101, n. 7, p. 2311-2316, 2010.

ZHANG, M.; RESENDE, F. L.; MOUTSOGLU, A.; RAYNIE, D. E. Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 65-71, 2012.

ZHANG, W.; MA, Y.; WANG, C.; LI, S.; ZHANG, M.; CHU, F. Preparation and properties of lignin-phenol-formaldehyde resins based on different biorefinery residues of agricultural biomass. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 326-333, 2013.

ZHAO, X.; DAI, L.; LIU, D. Characterization and comparison of Acetosolv and Milox lignin isolated from crofton weed stem. **Journal of applied polymer science**, v. 114, n. 2, p. 1295-1302, 2009.

ZHAO, X.; LIU, D. Chemical and thermal characteristics of lignins isolated from Siam weed stem by acetic acid and formic acid delignification. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 284-291, 2010.