

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA



Otimização no Processo de Deslignificação de Resíduo Celulósico

Mylena Capareli do Nascimento Craveiro

Trabalho de Conclusão de Curso

Orientadoras

Prof^a. Dr^a. Michelle Gonçalves Mothé (EQ/UFRJ)

Prof^a. Dr^a. Maria de Fátima Vieira Marques (IMA/UFRJ)

M.Sc. Ana Paula Senra Soares (EQ/UFRJ)

Rio de Janeiro

2023

Mylena Capareli do Nascimento Craveiro

Otimização no Processo de Deslignificação de Resíduo Celulósico

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau em Engenharia Química.

Orientadoras:

Prof^a. Dr^a. Michele Gonçalves Mothé (EQ/UFRJ)

Prof^a. Dr^a. Maria de Fátima Vieira Marques (IMA/UFRJ)

M.Sc. Ana Paula Senra Soares (EQ/UFRJ)

Rio de Janeiro

2023

CIP - Catalogação na Publicação

C236o Capareli do Nascimento Craveiro, Mylena
Otimização no Processo de Deslignificação de
Resíduo Celulósico / Mylena Capareli do Nascimento
Craveiro. -- Rio de Janeiro, 2023.
60 f.

Orientadora: Michelle Gonçalves Mothé.
Coorientadora: Ana Paula Senra Soares.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2023.

1. Celulose. 2. Resíduo Florestal. 3.
Deslignificação. I. Gonçalves Mothé, Michelle,
orient. II. Senra Soares, Ana Paula, coorient. III.
Titulo.

Otimização no Processo de Deslignificação de Resíduo Celulósico

Mylena Capareli do Nascimento Craveiro

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau em Engenharia Química.

Aprovado em 03 de agosto de 2023:

Prof. Marcelo Mendes Viana, D.Sc., DPI/EQ/UFRJ

Naienne da Silva Santana, D.Sc., EQ/UFRJ

Orientado por:

Prof^a. Michelle Gonçalves Mothé, D.Sc., DPO/EQ/UFRJ

Prof^a. Maria de Fátima Vieira Marques, D.Sc., IMA/UFRJ

Ana Paula Senra Soares, M.Sc., EQ/UFRJ

Dedico este trabalho à minha mãe, Glaucia Capareli do Nascimento, que foi, é e sempre será a minha maior fonte de apoio, incentivo e força. Sem ela não teria sido possível chegar até aqui.

*“You'll never find rainbows if you're
looking down.”*

- Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus por permitir que eu tivesse saúde e determinação para não desanimar durante todos os meus anos de estudos, e conseguir perseverar mesmo diante das dificuldades.

À minha família, especialmente minha mãe Glaucia, meu irmão Lucas, minha avó Nilza e minha cachorrinha-irmã Paçoca, que me incentivaram nos momentos em que mais precisei e compreenderam a minha ausência enquanto eu me dedicava aos estudos. Espero um dia poder retribuir tudo o que vocês fizeram por mim. Obrigada por serem minha válvula de escape e suporte incondicional.

Agradeço ao meu namorado Breno, que esteve ao meu lado diariamente e vivenciou não só os momentos de alegria durante essa jornada, mas também os de estresse, dificuldades e choros. Obrigada por ser o meu colo e sempre dizer que tudo vai dar certo. E deu.

Às minhas amigas de longa data Beatriz, Julianne, Larissa e Stephanie, por procurarem me alegrar durante os períodos mais difíceis; e Joyce, que além de uma grande amiga, escolheu o mesmo curso para graduação que eu e viveu comigo toda essa experiência.

Aos meus amigos de faculdade, Giovanna, Hugo e Letícia. Obrigada por cada material, conversa e suporte compartilhado. Vocês tornaram a graduação um pouco mais fácil.

Agradeço à minha orientadora Michelle por, além de conduzir o trabalho com paciência e confiança, toda a compreensão, paciência e empatia comigo ao longo dos anos; e à coorientadoras Maria de Fátima e Ana Paula pelo suporte na realização deste trabalho.

À UFRJ e aos professores, responsáveis por tudo o que aprendi ao longo dos anos do curso e essenciais no meu processo de formação profissional.

RESUMO

CRAVEIRO, Mylena C N; **Otimização no Processo de Deslignificação de Resíduo Celulósico**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

A celulose é um dos polímeros naturais mais versáteis de origem renovável e sustentável. Sua forma na escala nanométrica tem sido muito estudada pois combina importantes propriedades físico-químicas da celulose e dos nanomateriais cujo potencial para diversas aplicações. O resíduo florestal é uma fonte de biomassa abundante e de baixo custo com grande potencial para ser utilizada como matéria-prima na obtenção de nanocelulose. Entretanto, é fundamental a extração da celulose da fibra. Para isso é necessário o rompimento da parede celular, que é constituída majoritariamente por lignina, permitindo assim o aumento e a acessibilidade à cristalinidade da celulose. O objetivo deste trabalho foi realizar um monitoramento do processo de deslignificação de um resíduo florestal a fim de avaliar as condições no processo que mais contribuiriam para o aumento do teor de celulose no produto gerado. O pré-tratamento com hidróxido de sódio foi realizado com a casca de resíduo florestal previamente moída e seca. Foi utilizado um planejamento fatorial 2^3 , com três repetições no ponto central, para avaliar a influência dos seguintes parâmetros no processo: temperatura, tempo e concentração de NaOH. A variável dependente selecionada foi determinada pela temperatura inicial de decomposição obtida pela técnica de Termogravimetria. A recuperação da água de lavagem também foi realizada a fim de reinseri-la no processo. Ao final da análise do planejamento estatístico, os parâmetros que mais exerceram influência sobre a variável dependente foram a temperatura e o tempo juntos.

Palavras-chave: celulose, resíduo florestal, deslignificação.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fotografia da planta de papiro (<i>Cyperus papyrus</i>).....	15
Figura 2. Fotografia da trama de papiro.	15
Figura 3. Fotografia de pergaminho.	16
Figura 4. Diagrama de blocos de fonte de biomassa.	18
Figura 5. (a) camadas de uma parede celular completa. (b) esquema da disposição das fibrilas de celulose nas diferentes camadas da parede secundária.....	21
Figura 6. Estrutura molecular da celulose.	23
Figura 7. Pré-tratamento nos materiais lignocelulósicos.	25
Figura 8. Razão de produção celulose/papel no Brasil até 2020.....	30
Figura 9. Estrutura molecular da hemicelulose.	32
Figura 10. Modelo da estrutura molecular da lignina.....	34
Figura 11. Curva termogravimétrica.	39
Figura 12. Fotografia da casca de resíduo florestal moída.	40
Figura 13. Fotografia da fibra em pré-tratamento alcalino.....	41
Figura 14. Fotografia das fibras obtidas em cada experimento.....	42
Figura 15. Diagrama de blocos do processo de deslignificação da fibra.....	43
Figura 16. Fotografia da aparelhagem para destilação simples.	45
Figura 17. Fotografia do evaporador rotatório.....	45
Figura 18. Curva TG da casca de resíduo florestal pré-tratada com NaOH – fator concentração.....	47
Figura 19. Curva TG da casca de resíduo florestal pré-tratada com NaOH – fator temperatura.....	48
Figura 20. Curva TG da casca de resíduo florestal pré-tratada com NaOH – fator tempo.	49
Figura 21. Gráfico de Pareto referente ao processo de deslignificação da casca do eucalipto.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Ranking dos maiores produtores de celulose no mundo em 2020.....	29
Tabela 2. Concentrações, temperaturas e tempos estudados no pré-tratamento alcalino de resíduo florestal. Rendimento mássico obtido.....	42
Tabela 3. Faixa de valores estudados no planejamento 2 ³ do pré-tratamento da amostra de resíduo florestal.....	44
Tabela 4. Resumo dos resultados obtidos pela caracterização por termogravimetria das amostras.....	49
Tabela 5. Quantidade de água recuperada no tratamento alcalino.....	52

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO.....	11
II. OBJETIVOS	14
II.1 Objetivo Geral	14
II.2 Objetivos Específicos.....	14
III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
III.1. Breve Histórico	15
III.2. Biomassa.....	18
III.3. Materiais Lignocelulósicos.....	20
III.3.1. Constituição geral dos materiais lignocelulósicos.....	20
a) Propriedades físico-químicas	24
b) Extração e processamento.....	24
c) Extração da Celulose.....	25
d) Mercado.	28
e) Perspectivas futuras.....	31
III.4. Planejamento Experimental.....	36
III.5. Análise Térmica.....	38
IV. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
IV.1. Materiais.....	40
IV.2. Métodos	41
IV.2.1. Obtenção e preparação das fibras naturais da casca de resíduo florestal.....	41
IV.2.2. Diagrama de blocos do processo.....	43
IV.2.3. Planejamento Estatístico.....	44
IV.2.4. Análise Térmica (TG).....	44
IV.2.5. Recuperação da Solução Alcalina.....	45
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
V.1. Análise Térmica	46
V.2. Planejamento Estatístico.....	50
V.3. Recuperação da solução alcalina	51
VI. CONCLUSÃO	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

I. INTRODUÇÃO

Em 2021, a produção brasileira de celulose cresceu 7,4% e consolidou o país como o segundo maior produtor de celulose do mundo, com um volume de produção de 22,5 milhões de toneladas, ficando atrás apenas dos Estados Unidos (IBÁ, 2022). Ao desempenhar importante papel na economia, a qualidade e origem ambientalmente sustentável da celulose mantiveram o segmento como um dos mais necessários do mundo em 2020, no pior momento da pandemia (IBÁ, 2022).

Cada tipo de fibra de madeira resulta em características distintas. A celulose de fibra longa é mais resistente, já a de fibra curta possui maior capacidade absorvente, e a pasta de alto rendimento, pode ser obtida de ambos os tipos de madeira. O tempo de rotação no Brasil é menor, devido ao fato do eucalipto (fibra curta), que é a principal fibra da celulose brasileira, atingir mais rapidamente a idade ideal para corte, em média 7 anos, do que o pinus (fibra longa), que leva em média 15 a 20 anos (DEPEC/BRADESCO, 2016). Esses fatores contribuem para a maior produtividade do Brasil, que favorece o menor custo de produção do mesmo.

Em 2021, ano em que as economias voltaram a crescer, o setor reafirmou sua resiliência ao ampliar a capacidade nos mercados externo e interno (IBÁ, 2022). Além disso, o país ocupou a liderança no ranking mundial de exportação de celulose em 2020 ao exportar mais de 15 milhões de toneladas de celulose, o que o torna um grande fornecedor mundial desse insumo, sendo cerca de 74% da produção brasileira destinada ao mercado externo (EPE, 2022).

A celulose tem sido amplamente estudada como substituta de materiais não renováveis, como os plásticos derivados do petróleo. O uso de celulose em embalagens e produtos descartáveis pode reduzir a dependência de materiais não biodegradáveis e minimizar os efeitos negativos no meio ambiente. Outro produto altamente versátil a partir da celulose é a nanocelulose, que possui propriedades mecânicas e térmicas induzidas, além de ser leve e ter uma alta área superficial. Ela pode ser utilizada na fabricação de filmes, revestimentos, materiais compósitos e até

mesmo em eletrônicos, substituindo os materiais não renováveis (KARGARZADEH et al., 2017).

O resíduo florestal é uma fonte de biomassa abundante, no qual se encontra majoritariamente celulose, hemicelulose e lignina. Estes componentes estão organizados na parede celular vegetal, sendo que presença de lignina e hemicelulose na matriz lignocelulósica dificulta a degradação do material e diminui a acessibilidade à celulose, propriedade chamada de recalcitrância (ZHAO et al., 2014). A lignina é responsável por conferir rigidez a planta, colaborando com sua integridade estrutural (MIEDES et al., 2014). Intimamente associada à celulose está a hemicelulose, conectada por ligações de hidrogênio. A hemicelulose e lignina agem como barreira protegendo a celulose, sendo necessária sua remoção ou modificação para expor a celulose. A lignina é um polímero natural de estrutura amorfa, composta de fenilpropanoides, presente na estrutura da biomassa e é responsável pela resistência dos materiais, uma vez que atua como uma espécie de "cola" natural, mantendo as fibras de celulose unidas nas plantas e sua presença pode dificultar a obtenção de celulose pura.

Nesse contexto, a remoção da lignina é um passo essencial na obtenção de celulose de alta qualidade utilizada na fabricação de papéis, fibras têxteis e produtos químicos, pois a presença excessiva desse composto pode prejudicar a qualidade e as propriedades finais do produto desejado. Além disso, a lignina pode interferir nos processos de produção, como branqueamento e transformação química da celulose. Entretanto, a lignina também pode ser desejável em outras aplicações, como precursora para obtenção de fibra de carbono.

Ao remover a lignina, é possível obter uma celulose de maior pureza, que pode ser utilizada em diversas aplicações industriais. Além disso, a lignina solubilizada durante o processo pode ser aproveitada na produção de materiais e produtos químicos de valor agregado, garantindo uma economia circular e redução do impacto ambiental.

Durante o processo de deslignificação, a lignina é quebrada e solubilizada, permitindo sua separação da celulose. Esse processo pode ocorrer em diferentes estágios, com diferentes condições de temperatura, pressão e concentração dos

agentes químicos ou enzimas utilizadas. Após a deslignificação, a celulose resultante pode passar por outros pré-tratamentos para purificação e branqueamento, se necessário.

A deslignificação pode ser realizada por meio de diferentes métodos, incluindo processos químicos, físicos ou biológicos. A escolha do método depende das características do resíduo celulósico e das propriedades desejadas para o produto.

Os processos químicos mais comuns envolvem o uso de álcalis, isolados ou combinados ambos para solubilizar e remover a lignina das fibras celulósicas. Esses métodos têm sido amplamente estudados e otimizados ao longo dos anos para melhorar a eficiência da deslignificação.

Além dos métodos químicos, a deslignificação também pode ser realizada através de processos físicos, como a moagem de alta pressão ou a extrusão termomecânica. Esses processos aplicam forças mecânicas intensas para promover a ruptura das paredes celulares e a remoção da lignina. Embora esses métodos possam ser energeticamente intensivos, eles podem ser combinados com processos químicos para alcançar uma deslignificação mais eficiente.

II. OBJETIVOS

II.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho é realizar um monitoramento das condições de processo ótimas utilizadas no processo de deslignificação de resíduo celulósico, a partir de dados da termogravimetria associados a um planejamento estatístico fatorial.

II.2 Objetivos Específicos

- Realizar um processo de deslignificação de resíduo florestal da planta de eucalipto por tratamento alcalino, variando as condições de processo: tempo, temperatura e concentração de hidróxido de sódio;
- Caracterizar pela técnica de Análise Térmica (Termogravimetria) as amostras obtidas a partir dos processos de deslignificação realizados;
- Realizar um planejamento experimental estatístico através de uma análise fatorial de 2^3 (com 3 pontos centrais) utilizando o software *Statistica V.7.0*;
- Recuperar a água de lavagem utilizada no processo de deslignificação e reinseri-la nos experimentos.

III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1. Breve Histórico

A história da celulose remonta a milhões de anos, por volta de 2500 a.C, com o papiro sendo uma das primeiras formas documentadas de uso desse material (MACIEL, 2020).

A palavra papel vem do latim *papyrus* e faz referência a uma planta aquática de grande importância para os egípcios, *Cyperus papyrus* (Figura 1). Essa planta era encontrada ao longo das margens do rio Nilo no Egito e abundante no território. O papiro era obtido utilizando a parte interna, branca e esponjosa, do caule da planta, cortado em finas tiras que eram posteriormente molhadas, sobrepostas e cruzadas, para depois serem prensadas e secas. A folha obtida era martelada, alisada e colada ao lado de outras folhas para formar uma longa fita que era depois enrolada. Dessa forma, era produzida uma folha de papel rudimentar para escrever textos, fazer rolos e confeccionar documentos importantes (MACIEL, 2020), conforme a Figura 2.



(a)

Figura 1. Fotografia da planta de papiro (*Cyperus papyrus*).

Fonte: Captura da Internet.



(b)

Figura 2. Fotografia da trama de papiro.

Fonte: Captura da Internet.

O papiro se mostrou um suporte de grande qualidade, tanto em maleabilidade quanto em sensibilidade à tinta. Tal suporte proporcionou o grande triunfo que foi a biblioteca de Alexandria e fez com que outros povos aderissem ao uso do mesmo

material. Assim, o Egito começou a exportar seu “papel” e a biblioteca de Pérgamo, na Grécia, tornou-se concorrente da biblioteca de Alexandria. Por temerem a escassez de matéria prima, os egípcios proibiram a exportação do papiro no século II d.C. (HAYASAKA et al 2013).

Com a falta do papiro como suporte para a escrita, foi desenvolvido o pergaminho, em Pérgamo. O pergaminho era obtido através do tratamento do couro de carneiro, vitelo de ovelhas e bezerras. Sua produção era muito demorada e cara, mas, por outro lado, ele era bem mais resistente que o papiro (HAYASAKA et al 2013).

Enquanto na Europa e Egito eram usados materiais pontiagudos para a escrita, junto com suportes firmes, como o papiro e o pergaminho (Figura 3), na China a escrita se desenvolveu de maneira mais fluida com o uso do pincel e de tecidos para escrever (HAYASAKA et al 2013).



Figura 3. Fotografia de pergaminho.

Fonte: Captura da Internet.

No ano 105 d.C, o chinês T’sai Lun, ao realizar experimentos com uma tela de pano esticada no bambu e aplicação de fibras maceradas, descobriu um suporte que absorvia melhor a tinta: o papel. A descoberta do papel revolucionou o império chinês e foi utilizado apenas pelos chineses, por quase 600 anos (HAYASAKA et al 2013).

Embora o papiro tenha sido um dos primeiros exemplos históricos do uso de celulose na fabricação de papel, o desenvolvimento da celulose moderna, como matéria-prima para a indústria de papel e outros materiais, tem raízes mais recentes. As plantas evoluíram ao longo do tempo para desenvolver paredes celulares compostas principalmente de celulose. No entanto, o uso comercial da celulose começou no século XIX, com o avanço da indústria de papel (VAN DE VEM et al, 2016).

A celulose moderna é obtida principalmente a partir de fontes de plantas fibrosas, como madeira, e passou por um processo de produção mais sofisticado e tecnologicamente avançado. É importante ressaltar que essas formas e técnicas não compõem uma linha reta de evolução, uma vez que cada cultura desenvolveu sua forma de registro ao redor do globo de acordo com os materiais disponíveis em cada momento. A partir do século XIX, o desenvolvimento de tecnologias como a polpação química e mecânica permitiu a produção em larga escala de celulose para a fabricação de papel e outros produtos. Essas inovações foram fundamentais para o crescimento da indústria de papel ao longo dos séculos XIX e XX (VAN DE VEM et al, 2016).

Durante o século XIX, várias inovações tecnológicas ocorreram no processo de fabricação de papel, incluindo a introdução da máquina de papel contínua e a invenção da polpação química. A polpação química, desenvolvida por Carl F. Dahl em 1879, permitiu a produção de celulose a partir de madeira, tornando-se uma alternativa viável à celulose de algodão.

Posteriormente, a demanda por celulose aumentou significativamente devido ao crescimento da indústria de papel e às aplicações em outros setores. Novos métodos de produção e processamento foram desenvolvidos, incluindo a fabricação de papel a partir de celulose recuperada de resíduos de papel (reciclagem), o que contribuiu para a sustentabilidade e conservação dos recursos naturais.

III.2. Biomassa

A biomassa pode ser definida como o conjunto de materiais de origem orgânica derivada de plantas, como resíduos agrícolas, culturas energéticas e florestais, além de outros materiais vegetais. Isso inclui resíduos provenientes da colheita, florestas e resíduos do processamento da madeira, resíduos de origem animal, dejetos humanos, resíduos sólidos municipais (com exceção de plásticos e componentes não orgânicos), resíduos do processamento de alimentos, dentre outros (IEA, 2007). A Figura 4 representa um diagrama de blocos das fontes de biomassa.

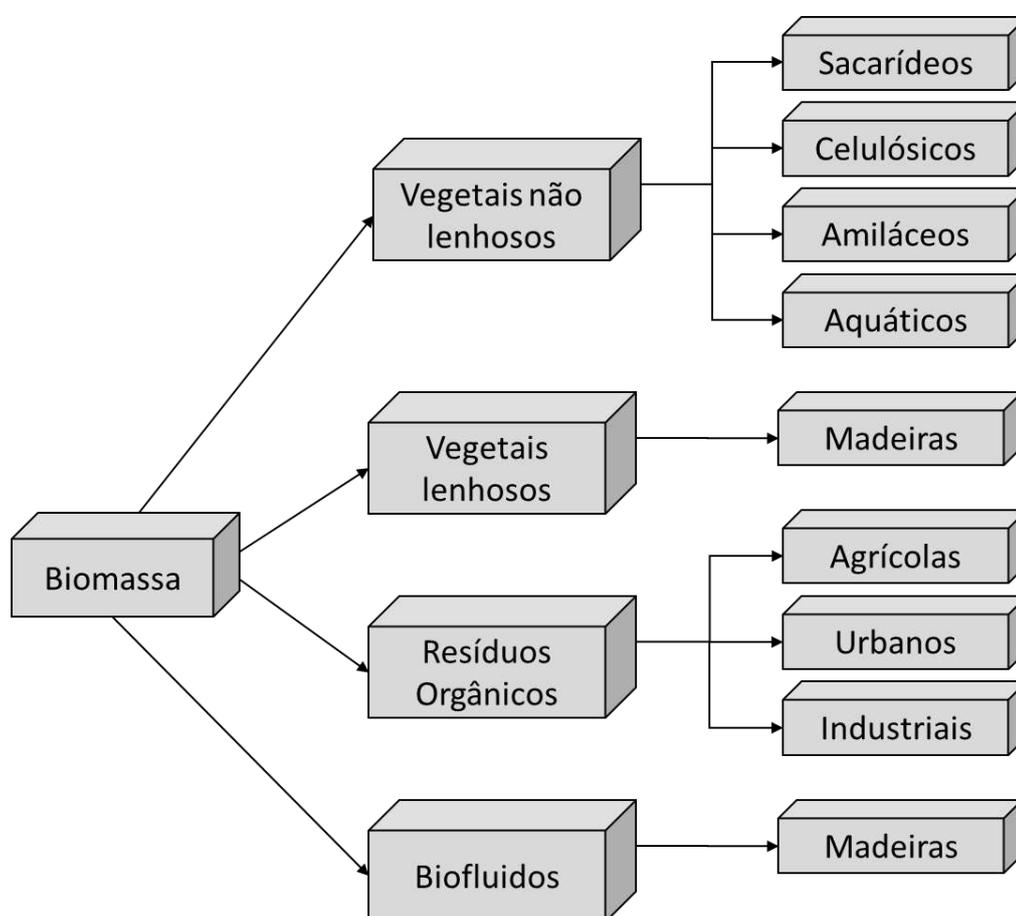


Figura 4. Diagrama de blocos de fonte de Biomassa.

Fonte: MOTHÉ, MIRANDA, 2013.

Existem vários tipos de biomassa disponíveis para aproveitamento energético. Entre eles estão os resíduos agrícolas, que são gerados durante a produção de alimentos e podem ser utilizados como fonte de energia. Além disso, a combinação de fontes de energia renovável e práticas sustentáveis de agricultura que trabalham

juntas para melhorar a qualidade do solo, aumentar o rendimento das culturas e reduzir as emissões de gases de efeito estufa, chamadas de culturas energéticas, como o milho e a cana-de-açúcar são cultivadas especificamente para a produção de biomassa com finalidades energéticas (GARROTE et al, 2004).

A biomassa geralmente consiste de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. O enxofre também está presente, embora em menores proporções. Alguns tipos de biomassa também apresentam quantidades significantes de espécies inorgânicas. As plantas, via fotossíntese, produzem carboidratos, os quais formam os "blocos" de construção da biomassa (DERMIBAS, 2001).

A biomassa pode ser obtida por meio de vegetais não lenhosos, vegetais lenhosos, como são os casos da madeira e seus resíduos, e também de resíduos orgânicos, nos quais se encontram os resíduos agrícolas, urbanos e industriais. A biomassa pode ainda ser obtida de biofluidos, como os óleos vegetais (óleo de mamona, soja, dentre outros) (CORTEZ, LORA & GÓMEZ, 2008).

As fontes de biomassa podem ser utilizadas para produção de energia cobrindo uma vasta gama de materiais, os quais podem ser classificados em dois tipos, a saber em biomassa tradicional e biomassa moderna. A biomassa tradicional está associada à produção de energia por recursos oriundos de manejo insustentável e por técnicas de baixa eficiência e altos índices de poluentes. A biomassa moderna é obtida por meio de um manejo adequado, com o emprego de tecnologias que garantem maior eficiência nos processos de produção e conversão, garantindo um combustível com qualidade mais elevada. Neste caso, pode-se citar: etanol, biogás, bio-óleo, óleos vegetais, madeira de reflorestamento, dentre outros (CHU & GOLDEMBERG, 2007; DERMIBAS, 2001).

A composição química da biomassa lignocelulósica em geral apresenta em média 40-50% de celulose, 18-27% de hemicelulose e 18-27% de lignina, apresentando variação em função do tipo de material (GARROTE et al, 2004).

III.3. Materiais lignocelulósicos

Os materiais celulósicos, também chamados de materiais lignocelulósicos, são complexos heterogêneos compostos de polímeros carboidratados e lignina (ADEL et al., 2010).

Segundo BALAT (2010), a composição estrutural e química dos materiais lignocelulósicos é muito variável devido a influências genéticas e ambientais e suas interações. A composição típica de materiais lignocelulósicos é 48% em peso de carbono, 6% em peso de hidrogênio, e 45% em peso de oxigênio, sendo o material inorgânico um componente minoritário (MOLINA-SABIO & RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004).

Lignoceluloses consistem principalmente de celulose, hemicelulose e lignina; estes componentes estabelecem cerca de 90% da matéria seca em lignoceluloses, com o restante consistindo, por exemplo, de extrativos e cinzas (DEHKHODA, 2008).

A celulose e a hemicelulose, as quais tipicamente compõem dois terços da parede celular da matéria seca, são polissacarídeos que podem ser hidrolisados a açúcar e então fermentados a bioetanol (MOTHÉ, MIRANDA, 2013).

III.3.1. Constituição geral dos materiais lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos são muito utilizados industrialmente, como por exemplo, as fibras naturais. No processo de polpação na indústria de papel, a fibra de madeira é amplamente utilizada sendo a fibra mais importante economicamente. Embora a maior parte das fibras seja proveniente do tronco das árvores (parte lenhosa), elas também podem vir das folhas e dos frutos (RUEDA, 2010). A constituição básica dos materiais lignocelulósicos é celulose, lignina, hemicelulose e constituintes em menor quantidade, como extrativos e cinzas.

A estrutura da parede celular vegetal é subdividida em parede primária (P), parede secundária (S1, S2 e S3) e parede terciária (T). A Figura 5 mostra as camadas da parede celular e a lignina envolvendo as células. A celulose existe na forma de

microfibrilas, e os microcapilares que circundam a armação da parede celular são preenchidos com hemicelulose e lignina (RABELO, 2007).

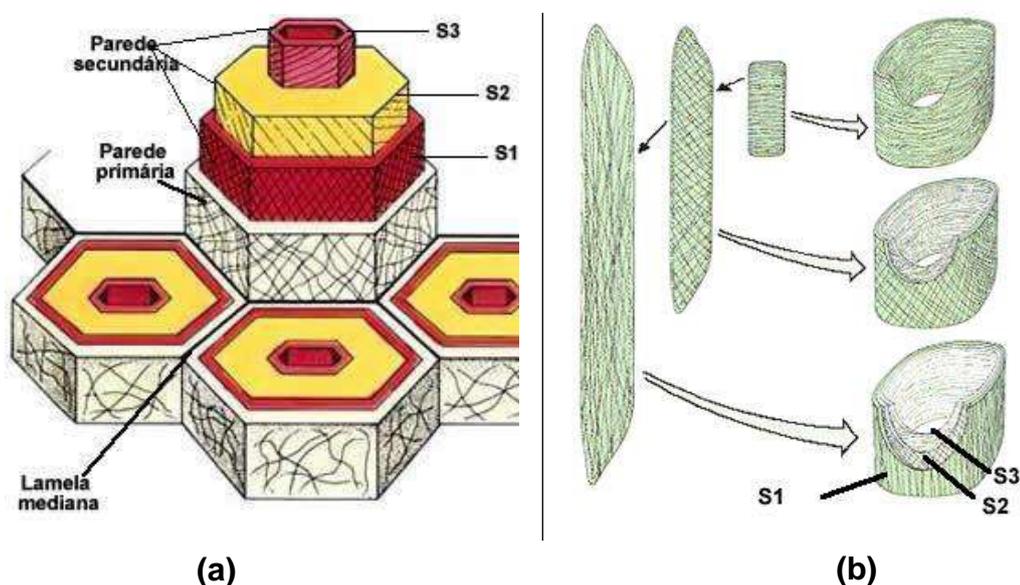


Figura 5. (a) Camadas de uma parede celular completa. (b) Esquema da disposição das fibrilas de celulose nas diferentes camadas da parede secundária.

Fonte: RAVEN, 2001.

A parede secundária é formada por três subcamadas: S1 (camada externa), S2 (camada média) e S3 (camada interna) (CHUNDAWAT et al., 2011). As microfibrilas de celulose da parede secundária estão inseridas em lignina, funcionando comparativamente com uma estrutura contendo “hastes de aço” cobertas por “concreto”, mas mantendo certa flexibilidade (STICKLEN, 2008).

A celulose, hemicelulose e lignina têm distribuições diferenciadas entre as camadas da parede celular (ZHAO et al., 2014). Nas fibras de madeira, a concentração de celulose aumenta da lamela média para a parede secundária, tendo as regiões S2 (camada média) e S3 (camada interna) como as que possuem as maiores concentrações de celulose (AGARWAL, 2006). As hemiceluloses têm sua distribuição parecida com a celulose, concentrando-se na parede secundária (MCMILLAN, 1994).

Na lamela média (estrutura externa da parede), a lignina se encontra em maior quantidade na porção exterior, tendo sua porcentagem na matriz lignocelulósica diminuída com o aumento da distância em relação a lamela média (ZHAO et al., 2014).

Evidência disso é a quantidade significativamente maior de lignina na porção S1 da parede secundária se comparada com as porções S2 e S3 (MCMILLAN, 1994). As extremidades da célula têm as maiores concentrações de lignina, em média (AGARWAL, 2006).

A hemicelulose liga-se a celulose através de pontes de hidrogênio estabilizando a parede celular e a lignina por meio de ligações covalentes. Acredita-se que as interações entre hemicelulose e microfibrilas de celulose sejam mais fortes que as interações entre as hemicelulose e ligninas (WYMAN et al, 2005).

A presença da lignina confere rigidez e uma proteção natural à parede celular, fornecendo resistência às pestes e às doenças e impedindo a hidrólise enzimática dos carboidratos. A celulose e a hemicelulose são fontes potenciais de açúcares para processos fermentativos (SREENATH; JEFFRIES, 2000).

III.3.1.1. Celulose

A celulose está presente na estrutura básica das células de todas as plantas e é a substância orgânica mais abundante na biosfera terrestre, correspondendo a aproximadamente 40% de toda reserva de carbono disponível (O'SULLIVAN, 1997). Sua importância vai além de sua presença nas paredes celulares das plantas, pois a celulose possui propriedades únicas que a tornam uma matéria-prima versátil para uma ampla gama de aplicações industriais e de consumo, como embalagens, papel, aditivo alimentar, materiais de construção, adesivos, dentre outros (STOKKE et al, 2014).

A celulose é classificada como um homopolímero natural de estrutura linear, cuja unidade repetitiva é a celobiose, unidade de glicose unida por ligações β -1,4 glicosídicas e apresenta muitas ligações de hidrogênio intra e intermolecular (ZHANG et al., 2005). Possui fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$ e a celulose nativa é considerada um material semi-cristalino (PINKERT et al, 2009). O grau de polimerização da cadeia de celulose varia de acordo com a fonte e com o grau de maturação da parede celular (MOTHÉ, MIRANDA, 2013).

As ligações glicosídicas conferem uma estrutura linear para a molécula de celulose e faz com que haja ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, acarretando na junção das cadeias celulósicas em fibrilas com grau de cristalinidade elevado. Isso confere à celulose características como elevada resistência à tensão, insolúvel em vários solventes e resistência à degradação microbiana (DING; HIMMEL, 2006). O grau de cristalinidade da celulose pode ser entre 50-90%, dependendo da fonte de biomassa e processamento. A estrutura molecular da celulose é mostrada na Figura 6.

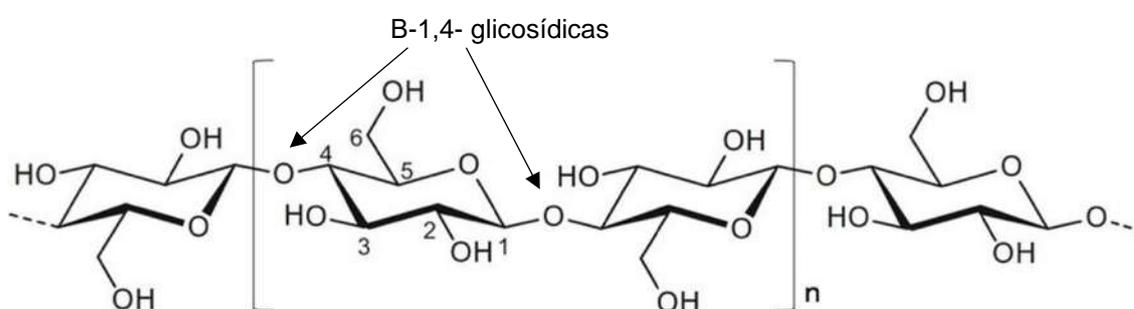


Figura 6. Estrutura molecular da celulose.

Fonte: Adaptado de ZHANG & LYND, 2004.

A celulose possui regiões amorfas e cristalinas com diferentes características. As regiões cristalinas são formadas por microfibrilas, que são arranjos paracristalinos de dezenas de cadeias de (1,4) β -D-glicose unidas por ligações de hidrogênio ao longo do seu comprimento, formando uma cadeia de glicose melhor organizada que as regiões amorfas (LAUREANO-PEREZ et al., 2005). A presença das ligações de hidrogênio origina as regiões cristalinas, as quais são mais recalcitrantes, aumentando sua resistência a ação de enzimas e, por consequência, diminuindo a digestibilidade da celulose (ZHU et al., 2008).

Outra propriedade importante é o grau de polimerização. A celulose é um carboidrato formado por unidades de glicose, e o número de unidades na cadeia de uma molécula de celulose é o que se chama de grau de polimerização. Um alto grau de polimerização dificulta a ação de enzimas celulolíticas, pois diminui a digestibilidade da celulose oferecendo uma estrutura maior e mais resistente (ZHENG et al., 2014).

Além de ser utilizada na produção de biocombustíveis, a celulose é empregada na indústria alimentícia, na produção de fibras, cosméticos, aglomerados de madeira, filmes, agentes gelificantes, membranas de papel, adesivos, plásticos, tintas para impressão, revestimentos e nano materiais (GUERRIERO et al., 2016).

A maioria dos polissacarídeos encontrados em paredes celulares vegetais pertence à celulose, hemicelulose ou classes de pectinas. Ainda que a celulose funcione como o componente rígido e sustentador de peso da parede celular, a rigidez da microfibrila celulósica é reforçada dentro de uma matriz de hemicelulose e pectinas.

a) Propriedades físico-químicas

A celulose apresenta propriedades físicas e químicas notáveis que a tornam uma matéria-prima versátil. Ela é insolúvel em água e solventes orgânicos comuns, mas pode ser dissolvida em soluções específicas, como derivados de celulose microbiana (DING; HIMMEL, 2006). Além disso, possui alta resistência mecânica, sendo um dos materiais naturais mais fortes conhecidos. Suas propriedades são influenciadas por fatores como grau de polimerização, grau de cristalinidade e grau de substituição (ZHENG et al., 2014). O grau de cristalinidade da celulose pode ser aumentado e acessado a partir do rompimento da parede celular, que é constituída majoritariamente por lignina. Esse processo é chamado de deslignificação (ou pré-tratamento alcalino) e, além de potencializar a fase cristalina na fibra, garante o grau de polimerização da molécula.

b) Extração e processamento

A extração da celulose pode ser realizada a partir de várias fontes, incluindo madeira, algodão, bagaço de cana-de-açúcar e outros resíduos vegetais. Existem diferentes métodos de extração, como polpação química, polpação mecânica e polpação química, que permitem obter celulose com diferentes propriedades.

A celulose pode passar por processos de branqueamento, deslignificação e modificação química para atender às necessidades específicas das aplicações industriais.

c) Extração da Celulose

Como descrito nos itens anteriores, a resistência da biomassa é explicada por vários fatores como a cristalinidade da celulose, a proteção da celulose pela lignina e pela hemicelulose e a área superficial (HOLTZAPPLE, 2000), isto é o relacionamento entre os fatores estruturais e composicionais que refletem a complexidade dos materiais lignocelulósicos.

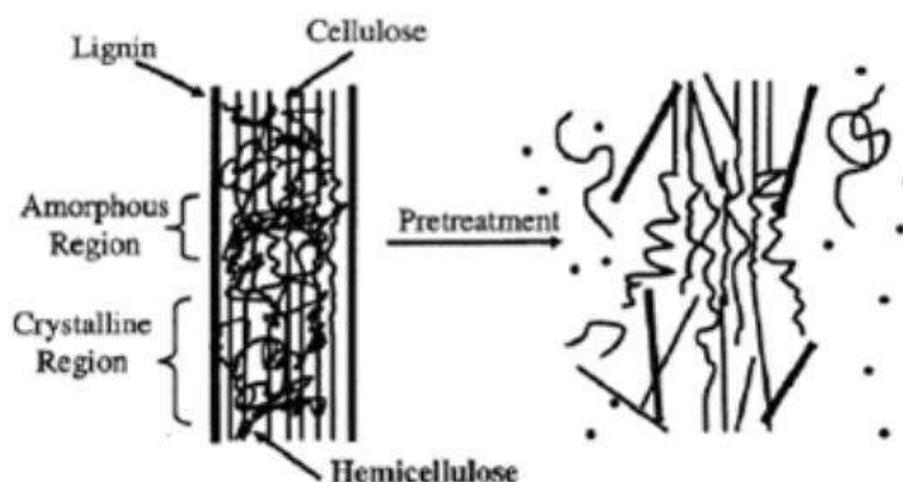


Figura 7. Pré-tratamento nos materiais lignocelulósicos.

Fonte: HSU et al, 1996.

O propósito de um pré-tratamento é ser seletivo e funcional garantindo a acessibilidade da celulose, ser eficiente em termos de rendimento, evitar a degradação de carboidratos, apresentar consumo reduzido de energia e insumos (BAUDEL, 2006). Além disso, deve contemplar fatores econômicos como o custo do reagente de pré-tratamento, a possibilidade de este ser reciclável e a possibilidade de aproveitamento de coprodutos da lignina de alto valor agregado (DELGENES et al, 1996; WYMAN, 1995).

c.1) Tipos de pré-tratamento

Diferentes métodos de pré-tratamento têm sido desenvolvidos para fragmentar a matriz que a hemicelulose e a lignina formam em torno da celulose aumentando assim a susceptibilidade da biomassa as celulasas (MCMILLAN, 1994).

O pré-tratamento da biomassa lignocelulósica pode ser organizado em várias categorias como os pré-tratamentos físicos (ex. moagem), físico-químico (ex. autohidrólise), químicos (ex. ácidos, agentes oxidantes, bases), biológicos, elétricos ou uma combinação deles (KUMAR et al, 2009).

As operações físicas de pré-tratamento utilizam apenas energia mecânica e permitem a redução do tamanho da partícula através de moagem ou trituração, aumentando a superfície específica e causando a quebra de ligações de longas cadeias moleculares diminuindo assim o grau de polimerização (FAN et al, 1982; SOUSA et al, 2009).

Os pré-tratamentos químicos são os mais utilizados, pois são os mais eficientes no aumento da digestibilidade da biomassa (FAN et al, 1982).

Dentre os pré-tratamentos químicos têm-se os ácidos, alcalinos ou oxidativos, que diferem entre si nos tipos de química e mecanismos responsáveis pelas modificações estruturais e químicas da parede celular, para a melhoria de rendimentos e acesso da enzima a celulose.

A literatura relata a utilização de álcalis ou ácidos para extrações seletivas de componentes não-celulósicos (lignina e hemicelulose) sendo os mais promissores o vapor d'água, ácido sulfúrico diluído, amônia e hidróxido de sódio.

No processo de pré-tratamento com ácido diluído tem-se uma elevada reatividade da fibra apresentando cerca de 90% de digestibilidade enzimática. Contudo, além de requerer configurações de equipamentos complexos e resistentes, demanda elevado consumo de água e energia (BAUDEL, 2006; MARTÍN et al, 2007).

O pré-tratamento alcalino promove intensa deslignificação da biomassa aumentando a reatividade da fibra, utiliza temperaturas e pressões moderadas em

relação às utilizadas no pré-tratamento ácido e apresenta baixo custo dos reagentes mais utilizados geralmente utiliza-se soda ou cal (BAUDEL, 2006).

Os pré-tratamentos biológicos utilizam microorganismos, normalmente fungos e algumas bactérias (FAN et al, 1987). Os micro-organismos secretam enzimas extracelulares como lignina peroxidases e lacases que degradam determinadas frações da biomassa, a vantagem desse tipo de pré-tratamento é a baixa energia requerida, mas a taxa de hidrólise ainda é baixa (SUN, CHENG, 2002).

Os pré-tratamentos combinados utilizam a combinação de mais de um tipo de pré-tratamento, e causa a solubilização diferencial e o fracionamento dos vários componentes da parede celular vegetal, incluindo a celulose, pelo rompimento das ligações de hidrogênio entre as microfibras (HEINZE, 2005).

c.2) Pré-tratamento com hidróxido de sólido

O álcali é visto como um agente de inchamento onde a base age indiretamente, sendo a água o agente de quebra (KOSARIC; VARDAR-SUKAN, 2001). Pelo inchaço da biomassa, a superfície é aumentada proporcionando maior abertura da estrutura e facilitando a migração da água para dentro do material. Uma vez dentro da biomassa, a água rompe a ligação de hidrogênio entre a hemicelulose e a lignina-carboidrato (BALAT et al, 2008). O efeito é a diminuição da cristalinidade e a ruptura da lignina através da quebra das ligações aril-éter.

As vantagens do uso do álcali sobre os métodos ácidos são as condições mais amenas e a remoção da fração de lignina, sem a degradação dos outros componentes importantes. (BALAT et al, 2008). Os principais reagentes utilizados para pré-tratamento alcalino são hidróxido de sódio, amônia, etileno diamina (DETROY et al, 1981) e hidróxido de cálcio. A eficiência dessas bases depende da quantidade de lignina presente nos materiais.

O pré-tratamento com hidróxido de sódio é amplamente utilizado devido à sua eficiência na quebra das ligações éster e éter da lignina, tornando-a mais solúvel e facilitando sua extração. O NaOH atua como uma base forte, ionizando-se em solução aquosa e liberando íons hidroxila (OH^-). Esses íons hidroxila reagem com a lignina,

levando à formação de compostos solúveis em água, permitindo sua remoção ou posterior conversão em produtos de alto valor. A lignina solubilizada pode ser recuperada e utilizada como aditivo em produtos químicos, combustíveis renováveis ou como fonte de produtos fenólicos.

As condições de pré-tratamento com hidróxido de sódio podem variar dependendo da biomassa utilizada e das metas do processo. Fatores como a concentração de NaOH, temperatura, tempo de residência e relação sólido-líquido são cuidadosamente ajustados para maximizar os efeitos desejados, como a remoção eficiente de lignina e a preservação da celulose e hemicelulose. Além disso, a utilização de combinações de pré-tratamentos, como o pré-tratamento com hidróxido de sódio seguido de pré-tratamento ácido, pode levar a sinergias e melhorias nos rendimentos de extração de compostos valorizados. Comparado com o processo ácido, o processo alcalino causa menos degradação de açúcares, e muitos dos sais utilizados podem ser recuperados e reutilizados.

d) Mercado

d.1) Mercado Mundial

O mercado de celulose é um setor importante da indústria global, impulsionado pela crescente demanda por papel, embalagens e produtos de celulose em todo o mundo. A celulose é a principal matéria-prima utilizada na fabricação de papel, papelão, tecidos e uma variedade de produtos industriais.

O mercado global de celulose tem experimentado um crescimento significativo nos últimos anos. De acordo com relatórios e análises de mercado, o consumo mundial de celulose aumentou de forma constante devido ao crescimento econômico, urbanização e mudanças nos padrões de consumo em mercados emergentes, como China, Índia e Brasil. A demanda por papel e embalagens tem impulsionado o crescimento do setor, com um aumento na demanda por papel para escrita e impressão, papel higiênico, papelão ondulado e outros produtos de papel e celulose (EPE, 2022).

A indústria de celulose apresenta características diferentes dos demais mercados, devido ao fato de possuir um elevado nível de desenvolvimento tecnológico que utiliza instalações industriais com grande capacidade de produção, uma ampla base de recursos florestais plantados e intenso capital aplicado em tecnologia. Analisando a Tabela 1, observa-se que dez países nesse segmento são considerados como principais produtores mundiais de celulose, sendo juntos responsáveis, em 2020, por cerca de 83% da produção mundial (IBÁ, 2021).

Tabela 1. Ranking dos maiores produtores de celulose no mundo em 2020.
Fonte: IBÁ, 2021 e FAO, 2021.

País	Produção (10⁶ t)	% da produção
EUA	50,9	27,4
Brasil	21,0	11,3
Canadá	15,4	8,3
China	14,9	8,0
Suécia	12,0	6,5
Finlândia	10,5	5,7
Rússia	8,8	4,7
Indonésia	8,4	4,5
Japão	7,2	3,9
Chile	5,2	2,8

Os principais produtores de celulose do mundo estão concentrados em várias regiões. Brasil, Estados Unidos, Canadá, China, Suécia e Finlândia são alguns dos países com uma forte presença na produção de celulose. As empresas líderes no mercado global de celulose incluem Suzano, APP, International Paper, Stora Enso, UPM, Sappi, entre outras. Essas empresas possuem uma ampla capacidade de produção e estão envolvidas em operações em escala global.

A indústria de papel e celulose vem aumentando sua relevância, e seu consumo energético passou de 5% do consumo final industrial em 1970 para 16% em 2020, com um crescimento médio do consumo de 5,4% a.a. (1970 a 2020). O setor pode ser segmentado em plantas de celulose, plantas de papel e plantas integradas, que produzem celulose e papel – evitando a demanda energética para secagem da celulose. A produção de celulose é caracterizada por plantas de grande porte, com

capacidade produtiva de cerca de 1 a 2 milhões de toneladas por ano, intensivas em tecnologia (EPE, 2022).

d.2) Mercado Brasileiro

Na década de 2000, a produção de celulose passou a se expandir mais do que a de papel, aumentando a razão entre a produção de celulose e papel (Figura 8). O país é altamente competitivo na produção de celulose, em especial na etapa florestal, devido ao clima, solo e P&D, e com isso hoje o Brasil exporta cerca de 70% de sua produção (EPE, 2022).

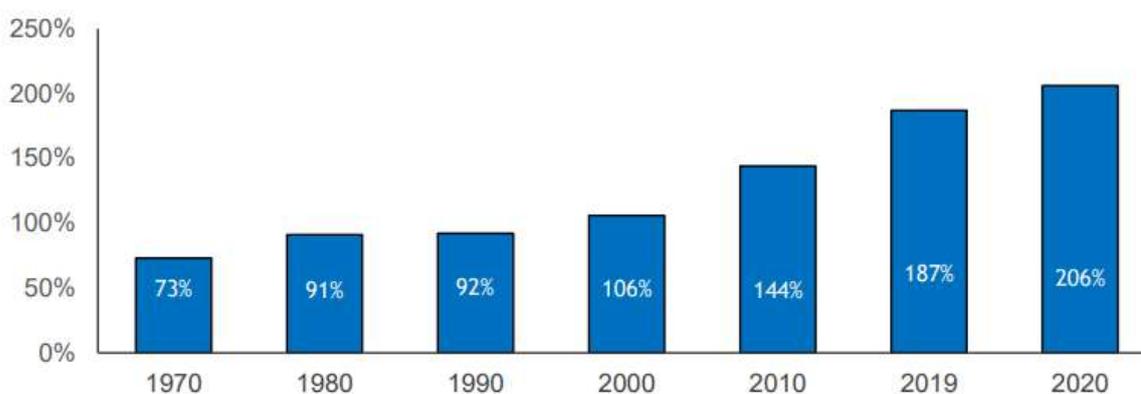


Figura 8. Razão de produção celulose/papel no Brasil até 2020.

Fonte: EPE, 2020.

Mesmo com a eclosão da pandemia do Covid-19, a produção de celulose no Brasil apresentou um crescimento em 2020 de 6,6% em relação à 2019, configurando o setor como um que rapidamente se organizou para atender as demandas do novo formato de consumo dos diversos setores econômicos, incluindo as famílias. O país se manteve como segundo maior produtor mundial, atingindo 21 milhões de toneladas fabricadas, ficando atrás apenas dos Estados Unidos. O Brasil é reconhecido pela qualidade e origem sustentável e certificada da sua celulose, e este fato contribuiu para manter a indústria nacional como uma grande referência no mundo (EPE, 2022).

No entanto, o mercado de celulose também enfrenta desafios. Flutuações nos preços das commodities, custos de produção, regulamentações ambientais e

concorrência são fatores que podem impactar o setor. Além disso, as preocupações com a sustentabilidade ambiental e a demanda por produtos mais eco-friendly têm impulsionado a busca por métodos de produção mais eficientes e sustentáveis, bem como o desenvolvimento de produtos de celulose alternativos.

e) Perspectivas futuras

As perspectivas futuras do mercado de celulose são promissoras. O aumento da demanda por embalagens, papel especializado e produtos de celulose em setores como saúde e higiene, construção e automotivo continuará impulsionando o crescimento do mercado. Além disso, a busca por fontes renováveis e sustentáveis de materiais e a crescente conscientização ambiental estão impulsionando a pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias e produtos de celulose.

Espera-se que a demanda total de papel e papelão continue aumentando até 2030 no cenário de emissões líquidas zero da IEA até 2050, uma vez que as menores necessidades de papel para impressão (devido à digitalização) são compensadas por uma maior necessidade de embalagens e papel higiênico, como resultado do crescimento populacional e econômico. Os esforços para diminuir a demanda e aumentar a reciclagem podem, portanto, ajudar a reduzir o crescimento da intensidade energética e das emissões (EPE, IEA, 2022).

Além disso, a extração da celulose da fibra da biomassa vegetal (resíduo florestal) tem potencial na obtenção de nanocelulose. A nanocelulose é um material derivado da celulose, que possui dimensões na escala nanométrica. Esse material apresenta propriedades únicas, como alta resistência mecânica, baixa densidade, biodegradabilidade e capacidade de formar filmes flexíveis. Neste capítulo, será realizada uma revisão bibliográfica abrangente sobre a nanocelulose, incluindo sua estrutura, métodos de obtenção, propriedades físicas e químicas, bem como suas aplicações em diversos campos.

A nanocelulose é composta por cadeias de celulose que foram desestruturadas e fragmentadas em dimensões nanométricas. Existem dois principais tipos de nanocelulose: nanocristais de celulose (NCC) e nanofibrilas de celulose (NFC). Os

nanocristais de celulose são estruturas cristalinas com formato alongado, enquanto as nanofibrilas de celulose são fibras flexíveis e longas. A estrutura da nanocelulose confere a ela suas propriedades notáveis e a torna um material de grande interesse científico e tecnológico (EICHHORN, 2010).

Na indústria de materiais, ela é utilizada na fabricação de filmes, revestimentos, compósitos, aerogéis e hidrogéis, devido às suas propriedades mecânicas, barreira e capacidade de retenção de água. Na área biomédica, a nanocelulose tem sido estudada para aplicações em engenharia de tecidos, como scaffolds e curativos, devido à sua biocompatibilidade e capacidade de suportar o crescimento celular. Além disso, a nanocelulose também é utilizada em eletrônica, óptica, alimentos, embalagens e diversos outros setores.

III.3.1.2. Hemicelulose

Considerado o segundo complexo natural de maior ocorrência na natureza, a hemicelulose, mostrada na Figura 9, é um polissacarídeo heterogêneo composto por cadeias menores que a da celulose e com uma estrutura linear ramificada. Os constituintes monoméricos da hemicelulose são pentoses (xilose e arabinose), hexoses (manose, galactose e glucose), ácido glicurônico e ácido 4-O-metil-glicurônico (SUMMERSCALES et al., 2010).

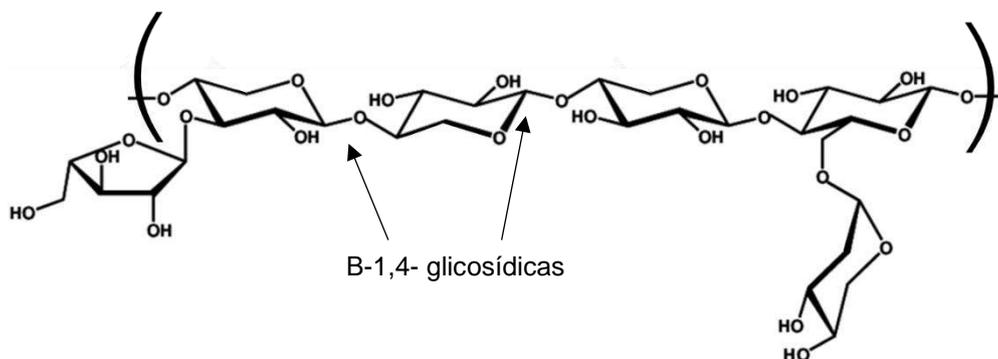


Figura 9. Estrutura molecular da hemicelulose.

Fonte: WALFORD, 2008.

Devido suas ramificações e natureza amorfa, a hemicelulose não possui fibras ordenadas, sendo mais facilmente atacada por agentes químicos e físicos que a celulose, que possui regiões cristalinas. É o primeiro constituinte de uma fibra lignocelulósica a sofrer degradação térmica (FERNANDES, 2005). Além disso, é um dos componentes da parede celular das plantas e possui diversas funções como reserva de carbono, sustentação e transporte de água e nutrientes, além de ser importante para o mecanismo de defesa dos vegetais (BUCKERIDGE et al., 2008).

As hemiceluloses são geralmente classificadas de acordo com o resíduo de açúcar principal no esqueleto, como, as xilanas, mananas e glucanas (WYMAN et al, 2005). Dependendo da espécie da planta, estágio de desenvolvimento e tipo de tecidos, várias subclasses de hemiceluloses podem ser encontradas, incluindo glucuronoxilanas, arabinoxilanas, mananas lineares, glicomananas, galactomananas, galactoglicomananas, β -glucanas e xiloglucanas (OGEDA, 2010). A unidade mais abundante na hemicelulose é a xilose, que se une por ligações glicosídicas nas posições 1 e 4.

As hemiceluloses são estruturalmente mais parecidas com a celulose do que com a lignina, e são depositadas na parede celular em um estágio anterior à lignificação. Sua estrutura apresenta ramificações e cadeias laterais que interagem facilmente com a celulose, dando a estabilidade e flexibilidade ao agregado (RAMOS, 2003). Elas estabilizam a parede celular através de interações de hidrogênio com a celulose e ligações covalentes com a lignina (WYMAN et al, 2005). Comparadas com a celulose, as hemiceluloses apresentam baixo grau de polimerização, não formam arranjo fibroso e apresentam somente regiões amorfas.

Acredita-se que as hemiceluloses estejam envolvidas na regulação da alongação e modificação da parede, e que as interações entre hemiceluloses e as microfibrilas de celulose sejam mais fortes do que as interações entre as hemiceluloses e ligninas (WYMAN et al, 2005). Geralmente as hemiceluloses estão quimicamente associadas ou reticuladas a outros polissacarídeos, como proteínas ou ligninas.

III.3.1.3. Lignina

A lignina é a macromolécula orgânica mais abundante dentre os materiais lignocelulósicos depois da celulose. Ela é um biopolímero tridimensional formado por unidades de fenilpropanóides consistindo primariamente de álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico, resultando em uma estrutura variável, dependendo da proporção de cada um desses compostos. Possui uma estrutura complexa com vários tipos de ligações químicas do tipo C-C, aril-éter e diarílicas, sendo as mais abundantes β -O-4 e α -O-4, β -5, β -1, β - β e β -O-5 (PITARELO, 2007). Um modelo proposto para a lignina está demonstrado na Figura 10.

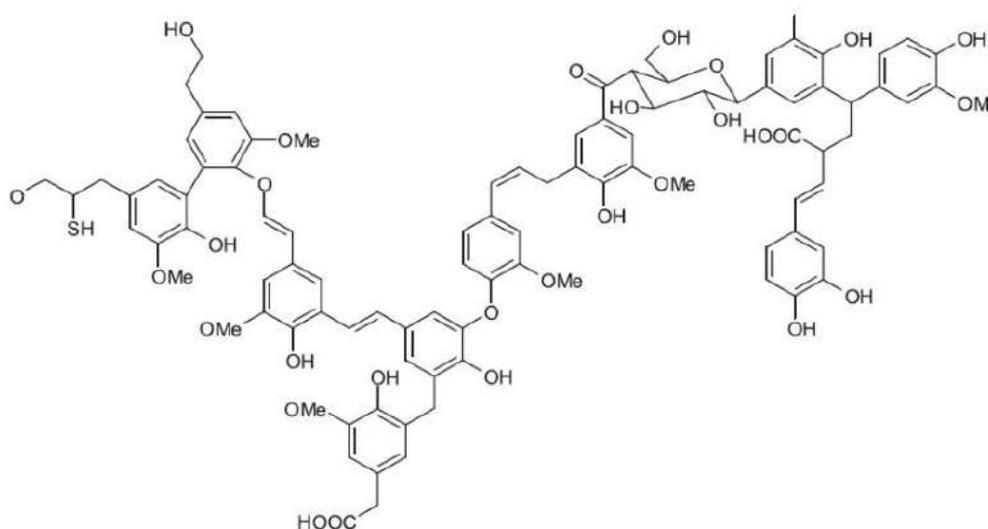


Figura 10. Modelo da estrutura molecular da lignina.

Fonte: WILSON, LEE, 2016.

A complexidade química da molécula de lignina faz com que ela seja insolúvel em água e difícil de ser isolada. É uma molécula amorfa que atua como uma "cola" na estrutura da parede celular do vegetal mantendo a celulose/hemicelulose em conjunto. Isso confere rigidez à parede celular e oferece proteção para a biomassa contra ataques químicos e microbianos (PITARELO, 2007).

A lignina sendo um material hidrofóbico e amorfo atua como um cimento entre as fibras e como um agente enrijecedor no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose (SILVA et

al, 2009). A lignina da mesma forma que a hemicelulose, começa a dissolver aproximadamente a 180 °C em condições neutras (BOBLETER, 1994). Devido a seu caráter hidrofóbico é solúvel em solvente orgânico, a quente. A solubilidade da lignina em ácido, ou meios neutros ou alcalinos depende dos precursores da lignina (GRABBER, 2005). A lignina é bastante resistente a hidrólise ácida, porém quando tratada com soluções alcalinas a temperaturas elevadas podem ocorrer rupturas nas ligações éter entre as unidades de fenil propano, formando grupos fenólicos responsáveis por sua solubilização.

III.3.1.4. Extrativos Orgânicos

Os extrativos são compostos orgânicos que compreendem uma grande variedade de substâncias químicas, são materiais que não fazem parte da parede celular e são importantes para a proteção contra pragas e ajuda no metabolismo das plantas, como reserva de energia. Podem ser extraídos por solventes orgânicos específicos (DEHKHODA, 2008).

Esses constituintes menores englobam compostos orgânicos que apresentam diversas funções químicas e, em menor quantidade, compostos inorgânicos. Os constituintes menores são solúveis em solventes orgânicos, em água ou em ambos. Os extrativos se dividem em duas classes. A primeira está associada aos materiais conhecidos como extrativos por possibilitarem a extração por água, solventes orgânicos ou volatilizados a vapor. A segunda classe está relacionada aos materiais que não são extraídos pelos agentes mencionados, como por exemplo, compostos inorgânicos, proteínas e pectinas, tais como polissacarídeos que apresentam unidades de ácido galacturônico. As principais categorias de extrativos são: óleos voláteis, terpenos (turpentinhas, terpenos e resinas), esteroides, ácidos graxos, material não saponificável, álcoois poli-hídricos, compostos nitrogenados, compostos aromáticos (ácidos, aldeídos, álcoois, estilbenos, flavonoides, taninos, quinonas e dímeros de fenilpropano) (SÁ, 1987).

Sua ocorrência varia de acordo com a espécie vegetal e podem ser extraídas utilizando solventes polares e apolares. Estas substâncias podem ser terpenos/terpenóides, ácidos graxos, esteroides, gorduras/ceras, vários tipos de

compostos fenólicos, assim como proteínas e cinzas. Esses constituintes são frequentemente responsáveis por determinadas características da planta como: cor, sabor, cheiro e resistência natural ao apodrecimento (ANNUNCIADO, 2005).

III.4. Planejamento experimental

O planejamento fatorial é uma estratégia analítica útil e sua principal aplicação reside na triagem das variáveis mais relevantes de um determinado sistema analítico (MONTGOMERY et al., 1991).

Dentre os métodos de planejamento experimental disponíveis na literatura, a análise fatorial é a mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, sendo que em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas (BARROS NETO et al., 1996).

Esse tipo de análise normalmente é representado por b^k , sendo que “k” representa o número de fatores e “b” o número de níveis escolhidos (NEVES et al., 2002). O caso mais simples de planejamento fatorial é aquele em que cada fator k está presente em apenas dois níveis (experimento fatorial 2^k), ou seja, em um experimento com k fatores (ou variáveis) e dois níveis, são realizadas $2 \times 2 \times \dots \times 2$ (k vezes) = 2^k observações da variável resposta.

Para melhor entendimento dos fundamentos do planejamento fatorial é necessário ter um bom domínio de alguns conhecimentos básicos, descritos a seguir.

- a) Fator: cada variável do sistema em estudo.
- b) Nível: condições de operação dos fatores de controle investigadas nos experimentos. Geralmente são identificados por nível baixo (-) e nível alto (+).
- c) Modelo estatístico: modelo do tipo $y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_n x_n$, sendo $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_n$ efeitos de cada fator na resposta.
- d) Efeito: mudança ocorrida na resposta quando se muda do nível baixo (-) para o nível alto (+).

Neste tipo de análise fatorial, no qual os níveis são costumeiramente codificados com os sinais (+) e (-), a atribuição aos níveis superiores ou inferiores se dá de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados. Estes sinais também permitem esquematizar estas variáveis na forma de matrizes de planejamento, assim como determinar, por meio de cálculos, a influência das mesmas e das suas interações no sistema (BRASIL et al., 2007).

Além do exposto, cabe ressaltar que em uma análise fatorial, as réplicas ou repetições de experimentos são de fundamental importância e servem para determinar o erro experimental na resposta em estudo e/ou a reprodutibilidade do esquema experimental utilizado (metodologia + equipamento).

Também é importante salientar que números de experimentos e número de condições experimentais são conceitos distintos, já que certo número de réplicas deve ser adicionado ao número de condições experimentais para fornecer o número de experimentos. Sendo assim, todos os ensaios e replicatas devem ser realizados de forma aleatória, visando evitar distorções estatísticas comprometedoras da qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para as variáveis estudadas (GALDÁMEZ, 2002).

Dentre as diversas vantagens da utilização da análise fatorial, destacam-se as seguintes:

- redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação;
- estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos;
- determinação da confiabilidade dos resultados;
- realização da pesquisa em etapas, num processo iterativo de acréscimo de novos ensaios;
- seleção das variáveis que influenciam um processo com número reduzido de ensaios;
- representação do processo estudado através de expressões matemáticas;
- elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

III.5. Análise Térmica

Análise Térmica é um conjunto de técnicas que medem variações nas propriedades físicas ou químicas de um material em função da temperatura ou tempo.

Utiliza-se essa técnica para a determinação da decomposição térmica, umidade, voláteis, resíduos, teor de cinzas, oxidação térmica, tempo de armazenamento, determinação de transição vítrea, dentre outros. Além disso, a análise térmica apresenta várias vantagens, como a quantidade pequena de amostra necessária para os ensaios, não necessitando de preparo, além de apresentar uma variedade de resultados no mesmo gráfico. Também são empregadas para a obtenção de parâmetros cinéticos através de modelos matemáticos adequados para o tipo de estudo. Porém, apresenta como desvantagem o alto custo dos equipamentos e a destruição total da amostra (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

III.5.1. Termogravimetria

A Termogravimetria, ou Análise Termogravimétrica, é um processo no qual mede a variação de massa (perda ou ganho) da amostra em função da temperatura ou tempo. A variação da massa pode ser resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação). A amostra pode tanto sofrer aquecimento ou resfriamento a uma razão previamente definida, ou pode ser mantida em uma temperatura fixa. A partir dos resultados pode-se obter informações sobre estabilidade térmica e composição da amostra original, de algum composto intermediário formado e dos resíduos gerados, se houver. Essa técnica é muito utilizada para a caracterização de polímeros, no qual se pode avaliar a resistência ou estabilidade térmica do material devido à alteração da estrutura química e das propriedades físicas do material quando expostos à altas temperaturas (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

A Análise Termogravimétrica pode ser de 3 tipo: isotérmica, semi-isotérmica ou dinâmica. O tipo isotérmico permite avaliar a variação de massa da amostra em função do tempo a uma temperatura constante. No semi-isotérmico a amostra é aquecida a uma massa constante em etapas de aumento de temperatura. A termogravimetria

dinâmica é a mais utilizada e a amostra é aquecida a uma temperatura programada ou pré-determinada a uma determinada razão de aquecimento (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

Um exemplo de curva termogravimétrica é mostrado na Figura 11. Essa curva apresenta vários estágios, no qual a perda de massa é caracterizada pela temperatura inicial de decomposição, que é a temperatura na qual a variação de massa atinge um valor detectável pela termobalança, e a temperatura final, que é onde a variação de massa atinge o valor máximo de degradação. O intervalo de reação é determinado pela diferença dessas temperaturas e, quanto menor o intervalo, mais estável termicamente é o material (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

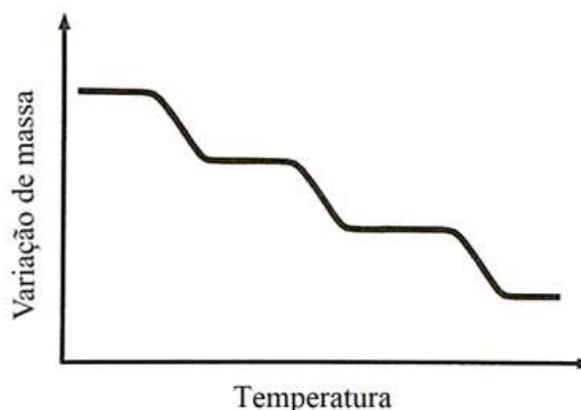


Figura 11. Curva termogravimétrica.

Fonte: MOTHÉ; AZEVEDO, 2009.

Os fatores que podem afetar os resultados da termogravimetria são classificados em duas categorias: devido ao equipamento ou devido as características da amostra. Os fatores instrumentais são: atmosfera do forno, composição da amostra, geometria do forno, razão de aquecimento, dentre outros. Já os fatores relacionados às características da amostra são: calor de reação, condutividade térmica, empacotamento da amostra, natureza da amostra, quantidade de amostra, tamanho da partícula, dentre outros (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

IV. MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1. Materiais

Foi realizado um estudo com amostra de casca de resíduo florestal da espécie *Eucalypto urograndis*, doado por uma indústria de celulose do estado de Minas Gerais, Brasil. O material foi moído até a condição de pó e separado em malha 35/65, conforme norma ASTM D1037. Em seguida, foi seco a 105 °C até que toda a umidade fosse removida. A amostra de casca utilizada está representada pela Figura 12.



Figura 12. Fotografia da casca de resíduo florestal moída.

Também foi utilizado o Hidróxido de Sódio (NaOH) para o preparo das soluções alcalinas.

Além dos equipamentos e vidrarias comuns aos laboratórios, foi utilizado para a obtenção e caracterização das amostras do pré-tratamento da casca de resíduo florestal o equipamento Analisador Termogravimétrico.

IV.2. Métodos

IV.2.1. Obtenção e preparação das fibras naturais da casca de resíduo florestal

A partir do banco de amostras do laboratório de Tecnologia de Polímeros Naturais e Sintéticos (EQ/UFRJ), foi utilizada a casca de resíduo florestal previamente seco e moído. As fibras moídas foram encaminhadas para o pré-tratamento alcalino com NaOH. Foram pesadas 10 g de fibras, que foram imersas em solução de NaOH (2; 3,5 e 5 %m/v) preparada previamente, onde permaneceram sob agitação constante durante 3; 4,5 e 6h à temperatura de 25; 52 e 80°C, conforme ilustra a Figura 13.

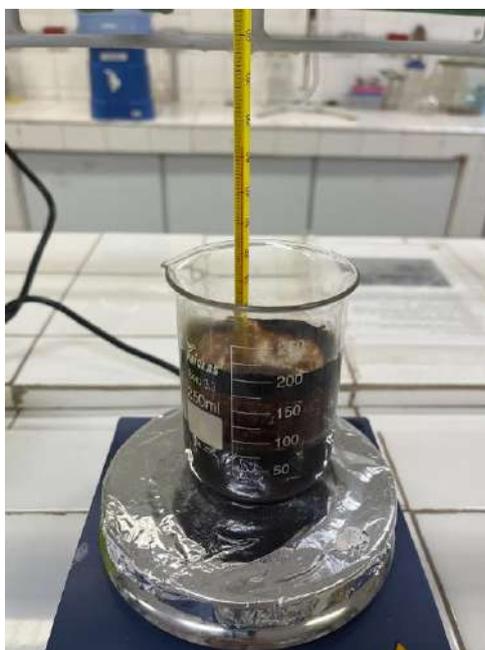


Figura 13. Fotografia da fibra em pré-tratamento alcalino.

Após o tempo de pré-tratamento adequado, a suspensão foi filtrada em uma peneira de metal e as fibras foram lavadas com água destilada até atingir pH neutro e, então, foram secas em estufa a 50°C por 5 horas. Todo o material líquido/solução foi reservado para que posteriormente fosse realizada a recuperação de toda água consumida, de forma a ser reutilizada no processo. A Figura 14 representa as fibras obtidas após cada experimento do tratamento alcalino realizado.

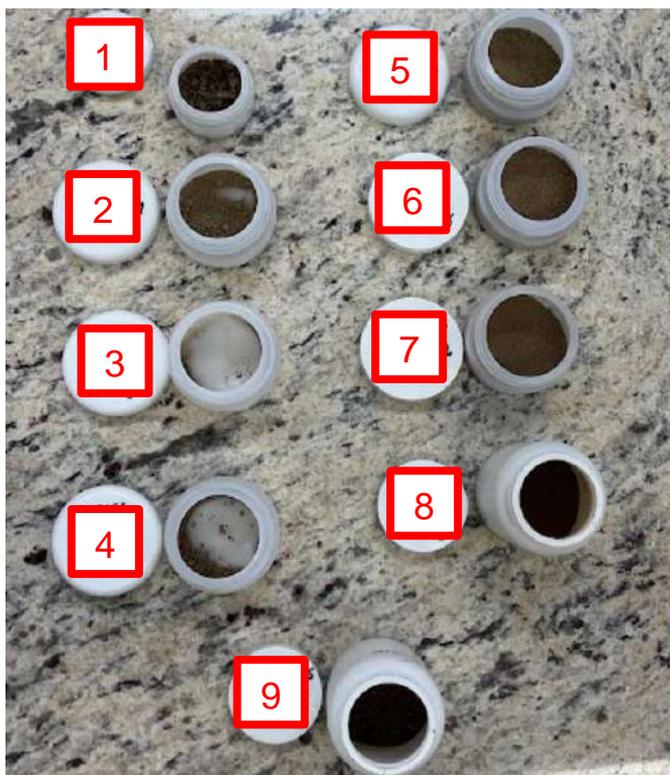


Figura 14. Fotografia das fibras obtidas em cada experimento.

Cabe ressaltar que na Figura 14 alguns recipientes estão com pouca quantidade de fibra, comparado com os demais. Isso é justificado pelo fato de que a fotografia foi tirada após parte da massa dessas fibras serem utilizadas como amostra para outra área de pesquisa.

A Tabela 2 apresenta as condições de processo e o rendimento mássico obtido de cada experimento.

Tabela 2. Concentrações, temperaturas e tempos estudados no pré-tratamento alcalino de resíduo florestal. Rendimento mássico obtido.

Exp.	C (%m/v)	T (°C)	t (h)	Rendimento Mássico (%)
1	2	25	3	40,6
2	2	80	3	39,5
3	2	25	6	69,2
4	2	80	6	54,5
5	5	25	3	97,9
6	5	80	3	22,5
7	5	25	6	47,9
8	5	80	6	64,7
9	3,5	52	4,5	46,6

IV.2.2. Diagrama de blocos do processo

Na Figura 15 é apresentada uma ilustração do processo simplificado do pré-tratamento alcalino e das principais etapas que envolvem o processo.

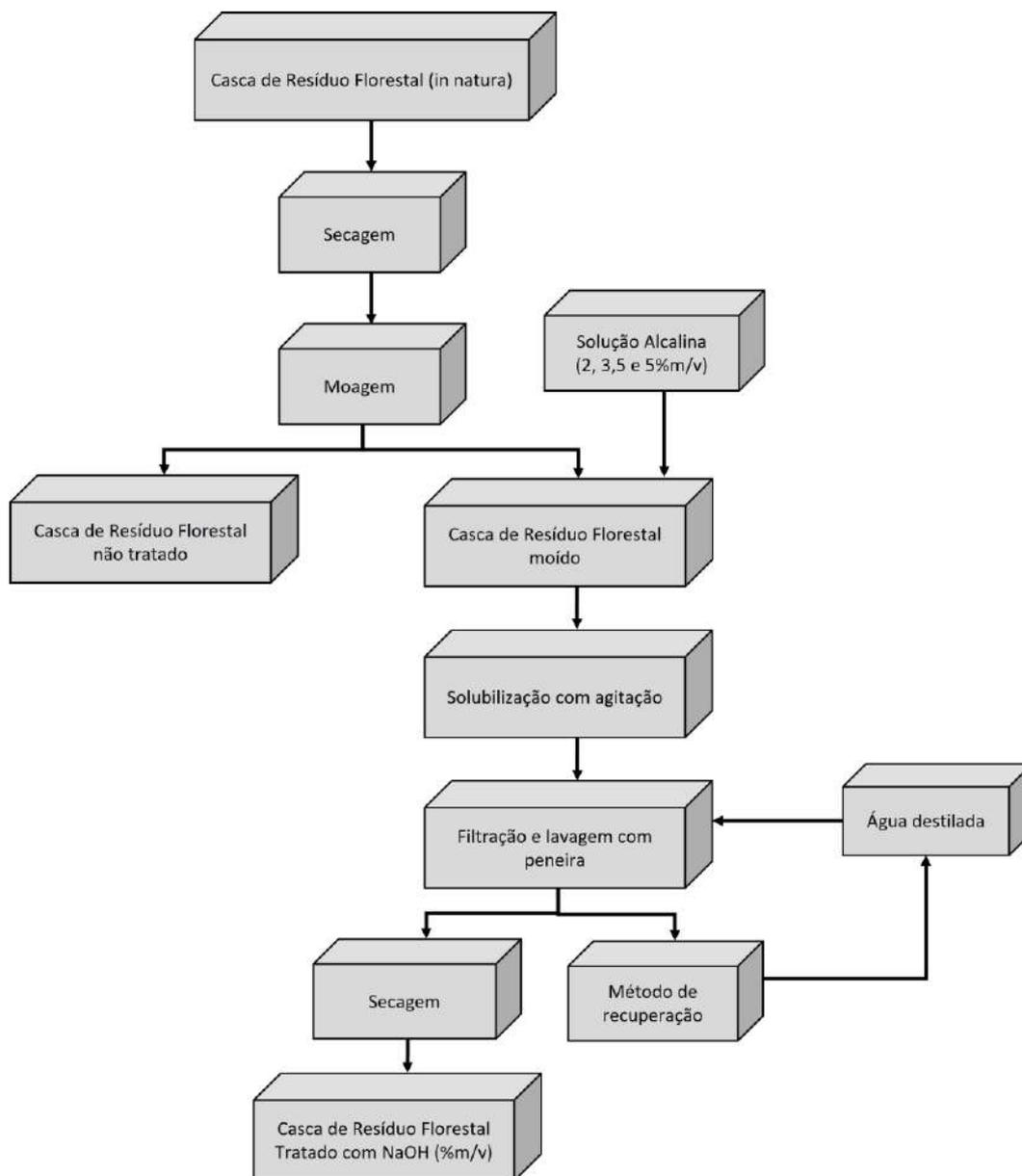


Figura 15. Diagrama de blocos do processo de deslignificação da fibra.

Fonte: Elaboração da autora.

IV.2.3. Planejamento Estatístico

Os ensaios conduzidos no pré-tratamento alcalino utilizaram diferentes parâmetros operacionais, de acordo com o planejamento estatístico realizado no software *Statistica 7.0*, baseado na análise fatorial 2^3 (dois níveis e três variáveis independentes), com três pontos centrais). As variáveis escolhidas foram:

- a) Concentração (%m/v): 2,0 | 3,5 | 5,0
- b) Temperatura (°C): 25 | 52 | 80
- c) Tempo (h): 3,0 | 4,5 | 6,0

A variável dependente foi determinada pela temperatura inicial de decomposição obtida pela análise de termogravimetria, que será detalhada no próximo subitem.

Os valores codificados e reais para os níveis de cada uma das variáveis nos experimentos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Faixa de valores estudados no planejamento 2^3 do pré-tratamento da amostra de resíduo florestal.

Fatores	Níveis Experimentais		
	-1	0	+1
Concentração (%m/v)	2	3,5	5
Temperatura (°C)	25	52	80
Tempo (h)	3	4,5	6

IV.2.4. Análise Térmica (TG)

Foi selecionado como variável dependente para o planejamento experimental a temperatura inicial de decomposição obtida experimentalmente pelas análises de termogravimetria de todas as amostras de casca.

As análises de TG/DTG foram realizadas no equipamento modelo STA 409 PG Luxx, da marca Netzsch, com razão de aquecimento de 10°C/min, na faixa de

temperatura de 30 a 600°C com cerca de 6 mg de amostra em atmosfera de N₂ com vazão de 20 mL/min.

IV.2.5. Recuperação da Solução Alcalina

A solução alcalina residual da filtração foi recuperada pelos métodos de destilação simples e com uso do evaporador rotatório, de forma que água utilizada na etapa de pré-tratamento fosse reinserida no processo. As Figuras 16 e 17 representam aparelhagem para cada método.



Figura 16. Fotografia da aparelhagem para destilação simples.



Figura 17. Fotografia do evaporador rotatório.

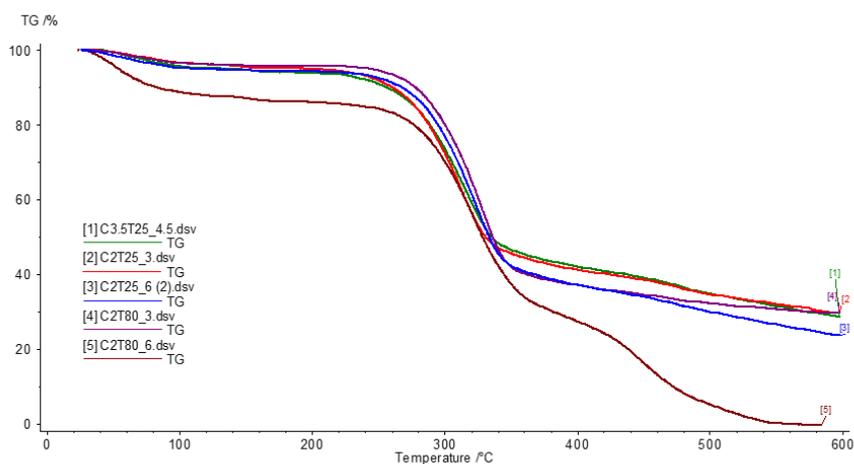
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1. Análise Térmica

A técnica de Termogravimetria (TG) é importante para avaliar o comportamento térmico das fibras pré-tratadas, a fim de determinar a estabilidade térmica e decomposição.

Pela comparação das curvas de termogravimetria das amostras tratadas com 2%*m/v* de solução alcalina, conforme Figura 18 (a), pode-se verificar semelhança no perfil térmico das cinco amostras analisadas. A amostra com 6h de tratamento aquecido a 80°C (C2T80_6) exibiu uma diferença dentre as demais no que se refere à diminuição da estabilidade térmica ao teor de umidade, fração mássica perdida e teor de resíduo a 600°C. Além disso, na sobreposição das curvas TG com 2%*m/v* NaOH, a amostra C2T80_3 foi a que exibiu maior estabilidade térmica.

Na análise das curvas de termogravimetria das amostras pré-tratadas com 5%*m/v* de NaOH, conforme Figura 18 (b), observa-se semelhança no perfil térmico das amostras C3,5T25_4,5, C5T25_3, C5T25_6 e C5T80_3 no que se refere ao teor de umidade. Entretanto, apenas as amostras C5T25_3 e C5T25_6 ilustram igualdade na quantidade de resíduo a 600°C. A amostra C5T80_6 foi a que indicou menor estabilidade térmica, enquanto a amostra C5T25_6 foi a que exibiu uma estabilidade térmica ligeiramente superior que as demais.



(a) 2%*m/v*

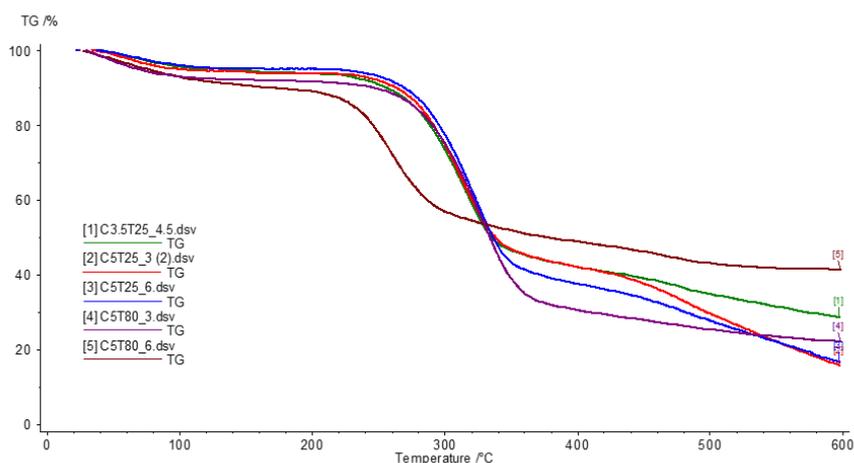
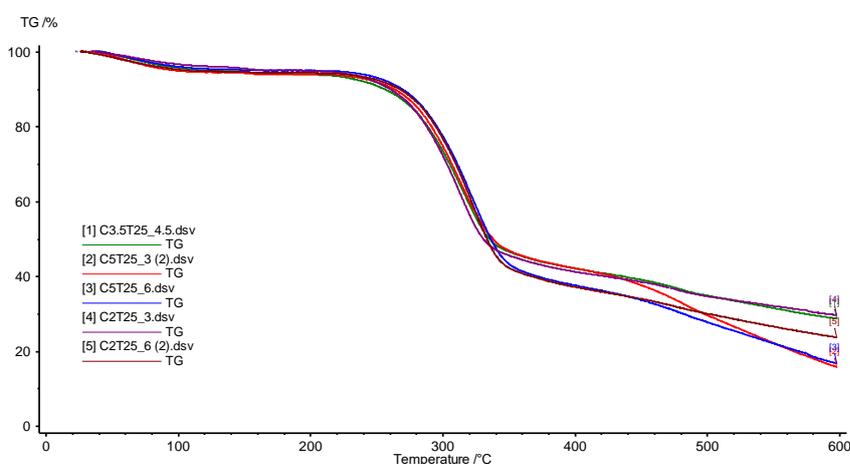
(b) 5%*m/v*

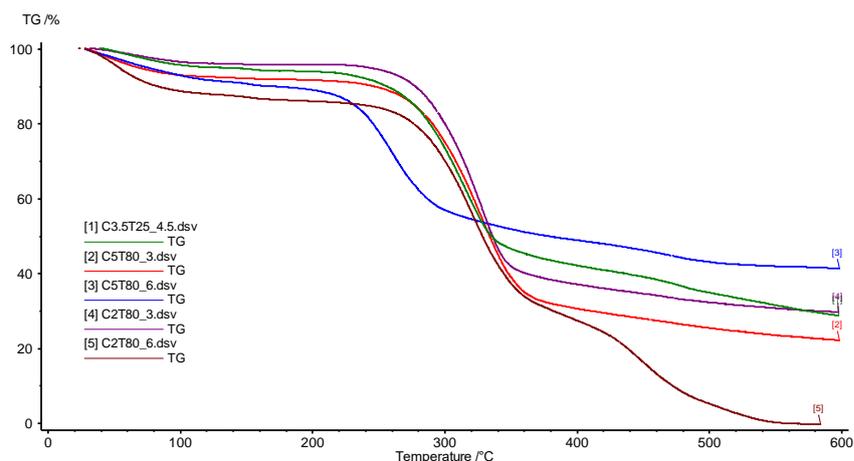
Figura 18. Curva TG da casca de resíduo florestal pré-tratada com NaOH – fator concentração.

(a) 2%*m/v*; (b) 5%*m/v*.

Na sobreposição das curvas termogravimétricas cuja temperatura foi a condição de processo determinante, conforme as Figura 19 (a) e (b), é possível observar que certamente este parâmetro exerce grande influência quando a temperatura é mais elevada. Em temperatura ambiente, Figura 19 (a), o perfil térmico das amostras foi praticamente similar, com uma pequena alteração no teor de resíduo. Ao passo que, as amostras tratadas a 80°C, Figura 19 (b), ilustram significativa diferença no perfil térmico, cuja amostra C2T80_3 apresentou maior estabilidade térmica.



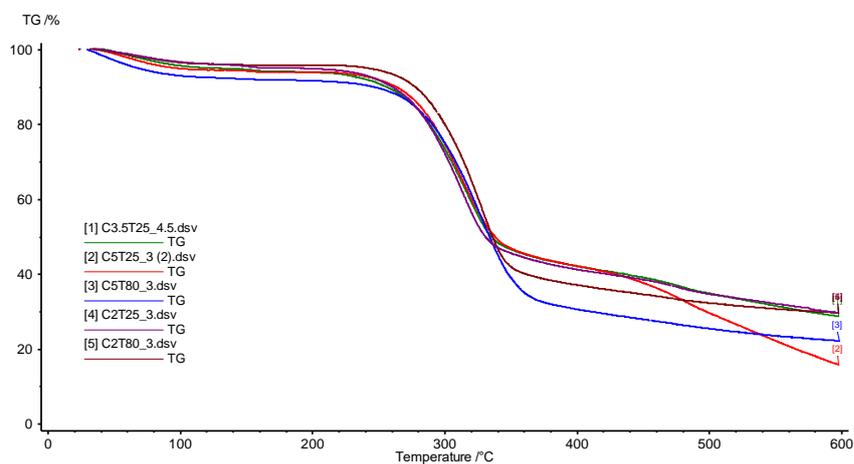
(a) 25°C



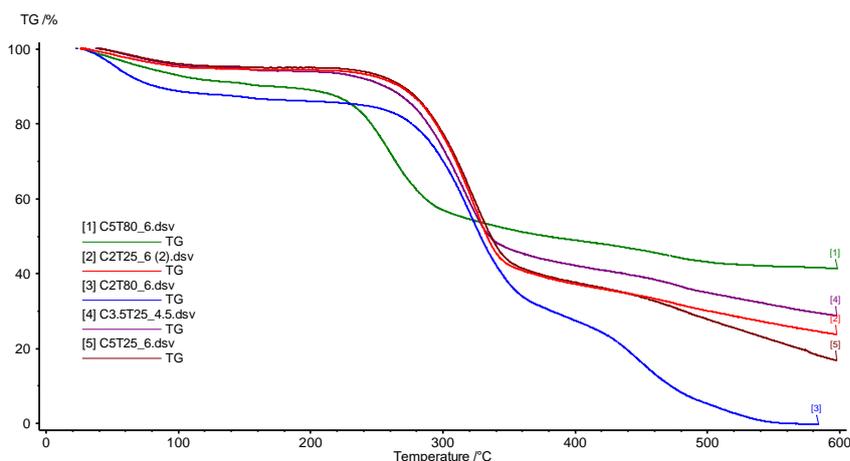
(b) 80°C

Figura 19. Curva TG da casca de resíduo florestal pré-tratada com NaOH – fator temperatura.
(a) 25°C; (b) 80°C.

As curvas referentes à análise TG das amostras cujo parâmetro pré-fixado no tratamento foi o tempo são exibidas nas Figura 20 (a) e (b). Percebe-se que o tempo de 6 horas exerce uma influência significativa no teor de resíduos a 600°C.



(a) 3h



(b) 6h

Figura 20. Curva TG da casca de resíduo florestal pré-tratada com NaOH – fator tempo.

(a) 3h; (b) 6h.

O resumo dos resultados encontrados pelas curvas de TG são exibidos na Tabela 4.

Tabela 4. Resumo dos resultados obtidos pela caracterização por TG das amostras.

Amostra	Rendimento Mássico (%)	Temperatura Inicial de Decomposição (°C)	Perda de Massa (%)	Resíduo a 600°C (%)
1	40,6	200	1° estágio) 4 2° estágio) 48	30
2	39,5	220	1° estágio) 4 2° estágio) 66	30
3	69,2	211	1° estágio) 5 2° estágio) 54	24
4	54,5	198	1° estágio) 13 2° estágio) 57	0
5	97,9	208	1° estágio) 5 2° estágio) 46	16
6	22,5	220	1° estágio) 4 2° estágio) 60	22
7	47,9	218	1° estágio) 7 2° estágio) 52	17
8	64,7	198	1° estágio) 10 2° estágio) 36	42
9	46,6	221	1° estágio) 4 2° estágio) 47	23

Para avaliar a estabilidade térmica das fibras, a temperatura inicial de decomposição é o resultado mais importante a ser analisado. Com base nos resultados, a fibra pré-tratada sob condições do ponto central foi a que se apresentou maior estável termicamente, com temperatura inicial de decomposição em 221°C.

O rendimento mássico é comumente o resultado de maior interesse do pré-tratamento, muitas vezes utilizado como variável dependente na análise fatorial. Entretanto, a partir dos resultados obtidos, é possível identificar que a amostra com maior rendimento mássico, de 97,9%, foi a que apresentou a terceira menor temperatura inicial de decomposição, em 208°C.

Dessa forma, observa-se que o resultado mais significativo em termos de avaliar a estabilidade térmica das fibras pré-tratadas é a temperatura inicial de decomposição, obtida através da análise térmica pela técnica de termogravimetria.

V.2. Planejamento Estatístico

Os resultados do planejamento são fornecidos na forma do Gráfico de Pareto, que mostra os valores dos efeitos estimados (tempo, temperatura e concentração) referente a estabilidade térmica, possibilitando verificar se os mesmos são estatisticamente significativos. O efeito de um determinado parâmetro é tão significativo quanto mais à direita da linha vermelha vertical ele estiver, aqueles que estiverem atrás desta linha não são considerados estatisticamente significativos por apresentarem um grau de confiança inferior a 95%. No gráfico, também são apresentados os efeitos das interações das variáveis duas a duas.

A Figura 21 apresenta o Gráfico de Pareto referente ao processo de deslignificação da casca de eucalipto.

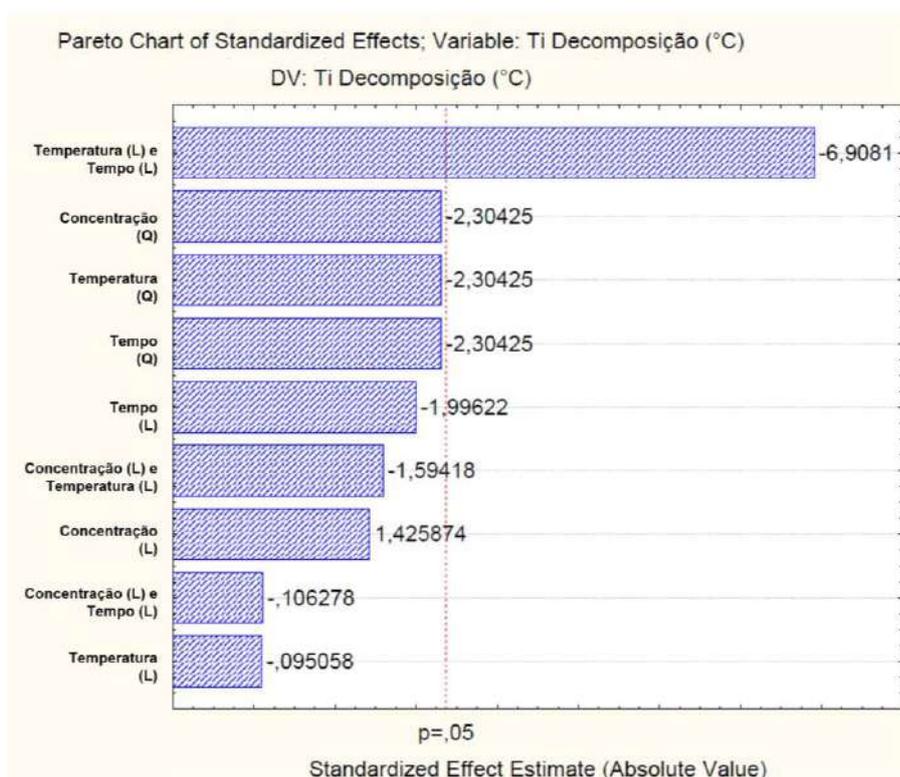


Figura 21. Gráfico de Pareto referente ao processo de deslignificação da casca do eucalipto.

Segundo o gráfico, a interação dos fatores temperatura e tempo apresentam efeito significativo sobre o tratamento, porém de forma inversa (valor negativo do coeficiente), ou seja, quanto maior for a temperatura e maior for o tempo, menor será a estabilidade térmica. Todos os demais fatores, combinados ou individuais, tanto lineares (L) quanto quadráticos (Q), não foram considerados estatisticamente significativos na resposta.

V.3. Recuperação da solução alcalina

A recuperação da solução alcalina foi feita de forma a reinserir água no processo de pré-tratamento.

Foram realizados dois tipos de métodos de recuperação: destilação simples e com uso do evaporador rotatório. Os resultados obtidos em cada método estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Quantidade de água recuperada no tratamento alcalino.

Volume (litros)		
Utilizado	32	
Recuperado	28	
Rendimento	(87,5)	
Análise Comparativa da Recuperação		
	Destilação Simples	Evaporador Rotatório
Volume	1 L	1 L
Rendimento	86,3%	51,2%
Tempo médio	5h	15,6h

Conforme a Tabela 5, é possível observar que 87,5% da água utilizada no processo foi recuperada. Além disso, comparando a performance dos dois métodos para um mesmo volume recuperado, de 1 litro, a destilação simples se mostrou mais eficiente do que o evaporador rotatório, tanto em termos de rendimento, quanto de tempo médio de uso.

Acredita-se que o baixo rendimento obtido pelo evaporador rotatório, aliado ao elevado tempo de uso, está relacionado com a rotação do equipamento. A baixa eficiência do evaporador rotatório está associada à presença de hidróxido de sódio na solução. Assim, optou-se por continuar a recuperação da solução utilizando apenas a destilação simples.

VI. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizado um processo de deslignificação pelo tratamento alcalino em um resíduo florestal, a casca do Eucalipto, de forma a aumentar o teor de celulose no produto final.

As variações nas condições do processo do tratamento; concentração do alcali, temperatura e tempo de reação, exerceram significativa influência no rendimento do produto obtido.

Foi possível utilizar a caracterização por análise térmica das amostras tratadas como forma de controle de processo e monitoramento na alteração da sua estabilidade térmica.

Pela técnica de Termogravimetria verificou-se que a temperatura no processo de deslignificação é um dos parâmetros que mais influenciaram o estágio principal de decomposição das amostras tratadas, cujo maior temperatura iniciaç de decomposição foi em 220°C.

No planejamento experimental estatístico, referente ao processo de deslignificação, do tipo fatorial completo de dois níveis com três parâmetros (2^3) e com três pontos centrais, realizado no programa *Statística versão 7.0*, no qual as variáveis independentes foram tempo, quantidade de solução alcalina e temperatura e a variável dependente foi o estágio principal de decomposição pela Termogravimentria, a interação dos parâmetros temperatura e temperatura apresentou grande influência sobre o rendimento da reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEL, A.M.; ABD EL WAHAB, Z. H.; IBRAHIM, A.A. AL-SHEMY, M.T. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lig-nocellulosic materials. Part I. Acid catalyzed hydrolysis. **Bioresource Technology**, n° 101, p. 4446-4455, 2010.

AGARWAL, U. P. Raman imaging to investigate ultrastructure and composition of plant cell walls: distribution of lignin and cellulose in black spruce wood (*Picea mariana*). **Planta**, 224(5), 1141, 2006.

ANNUNCIADO, T. R. **Estudo da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor petróleo**. 2005. 120p. Dissertação (Mestrado)- Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review. **Energy Conversion and Management**, 2010.

BALAT, M.; BALAT, H., O'ZB, C. Progress in bioethanol processing. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.34, p.551-573, 2008.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1996. 299p.

BAUDEL, Relatório final - **Workshop Hidrólise de Material Lignocelulósico**. Sessão 2: "Pré-pré-tratamento / Hidrólise" Palestrante: Henrique Baudel - UFPE, 2006.

BOBLETER, O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. **Progress in Polymer Science**, v.19, p.797-841, 1994.

BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; SANTOS JR, B. R. A.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente. **Química Nova**, v.30, n.3, p.548-553, 2007.

BUCKERIDGE, M.S., CAVALARI, A. A.; SILVA, G.B. DA. **Parede Celular**. In: Gilberto Barbante Kerbauy. (Org.). *Fisiologia Vegetal*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, p. 165-181, 2008.

CHU, S.; GOLDEMBERG, J. Lighting the way: toward a sustainable energy future. Inter Academy Council: Out. 2007. Disponível em: <<http://www.interacademycouncil.net>>. Acesso em julho de 2023.

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.

CORTEZ, L.A.B.; LORA, E. E.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas. Editora da Unicamp, 2008. 736p.

DEHKHODA, A. **Concentrating lignocellulosic hydrolysate by evaporation and its fermentation by repeated fed-batch using flocculating *Saccharomyces cerevisiae***. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia. Universidade College de Boras, Suécia, 2008.

DELGENES, J.P.; MOLETTA, R.; NAVARRO, J.M. Effects of lignocellulose degradation Products on ethanol fermentations of Glucose and Xylose by *Saccharomyces cerevisiae*. **Enzyme Microbiology Technology**, v.19, p.220-225, 1996.

DERMIBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion & Management**, n° 42, p. 1473-1482, 2001.

DETROY, R.W. et al. Bioconversion of wheat straw to ethanol: chemical modification, enzymatic hydrolysis, and fermentation. **Biotechnology and Bioengineering**, v.23, p.1527-1535, 1981.

DING, S.Y.; HIMMEL, M.E. The maize primary cell wall microfibril a new model derived from direct visualization. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, n° 54, p.597-606, 2006.

EICHHORN, S. J. Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, n° 45, p.1-33, 2010.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **A Indústria de Papel e Celulose no Brasil e no Mundo, panorama geral**. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br>>. Acesso em julho de 2023.

FAN, L. T.; GHARPURAY, M. M.; LEE, Y. H. **Cellulose hydrolysis biotechnology monographs**. Berlin: Springer, p.57. 1987.

FAN, L. T.; LEE, Y. H.; GHARPURAY, M. M. The nature of lignocellulosics and their pretreatments for enzymatic hydrolysis. **Advances in Biochemical Engineering**, v.23, p.157-187, 1982.

FERNANDES, D.M. **Estudo da estabilidade térmica de blendas de poli (álcool vinílico)/lignina modificada**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

GALDÁMEZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. São Carlos, 2002. 133p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

GARROTE, G. et al. Antioxidant activity of by products from the hydrolytic processing of selected lignocellulosic materials. **Trends in Food Science & Technology**, v.15, p.191-200, 2004.

GUERRIERO, G., HAUSMAN, J. F., STRAUSS, J., ERTAN, H., & SIDDIQUI, K. S. Lignocellulosic biomass: Biosynthesis, degradation, and industrial utilization. **Engineering in Life Sciences**, 16(1), 1-16, 2016.

GRABBER, J. H. How do lignin composition, structure, and cross-linking affect degradability? A review of cell wall model studies. **Crop Science**, v.45, p.820-831, 2005.

HAYASAKA, E. Y; NISHIDA, S.M. **A Origem do Papel**. Museu Escola do IB, Universidade Estadual Paulista (UNESP). Disponível em: <https://www2.ibb.unesp.br/Museu_Escola/Ensino_Fundamental/Origami/Documentos/indice_origami_papel.htm>. Acesso em julho de 2023.

HEINZE, T.; KOSCHELLA, A. Solvents applied in the field of cellulose chemistry- a mini review. **Polimeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, p.84-89, 2005.

HOLTZAPPLE, M. Hemicellulose. In: MACRAE, R.; ROBINSON, R. K.; SADLER, M.J. (Ed.). **Encyclopedia of food science, food technology, and nutrition**. London: Academic Press, 1993. p. 2324-2334, 2000.

HSU, T. Pretreatment of biomass. In: **HANDBOOK on bioethanol: production and utilization**. Washington: Taylor & Francis, p.179-188, 1996.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. Disponível em: <<https://iba.org/>>. Acesso em julho de 2023.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA. Bioenergy Project Development & Biomass Supply. Disponível em: <http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2007/biomass.pdf>. Acesso em julho de 2023..

KARGARZADEH, H., MARIANO, M., HUANG, J., LIN, N., & DUFRESNE, A. Nanocellulose-based advanced materials: recent progress and future prospects. **Journal of Materials Science**, 2017.

KOSARIC, N.; VARDAR-SUKAN, F. **Potential Source of Energy and Chemical Products**. The Biotechnology of Ethanol. M. Roehr. Weinheim, WILEY-VCH. 2001.

KUMAR, P. et al. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.28, n. 8, p. 3713-3729, 2009.

LAUREANO-PEREZ, L., TEYMOURI, F., ALIZADEH, H., & DALE, B. E. Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 124(1-3), 1081-1099, 2005.

MACIEL, J. **História sobre Papel**. UFMG Espaço do Conhecimento. Disponível em: <<https://www.ufmg.br/espacodoconhecimento/historia-sobre-papel/>>. Acesso em julho de 2023.

MARTÍN, C. et al. A study of three strategies for improving the fermentability of sugarcane bagasse hydrolysates for fuel ethanol production. **International Sugar Journal**, Glamorgan, v. 109, n. 1267, 2007.

MCMILLAN, J. D. Pretreatment of lignocellulosic biomass. In *Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production*; Himmel, M. E., Baker, J. O., Overend, R. P., Eds.; **American Chemical Society**, Washington, DC, p.292-324, 1994.

MIEDES, E., VANHOLME, R., BOERJAN, W., & MOLINA, A. The role of the secondary cell wall in plant resistance to pathogens. **Frontiers in plant science**, v.5, p.358, 2014.

MOLINA-SABIO, M.; RODRIGUEZ-REINOSO, E. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspect**, nº 241, p. 15-25, 2004.

MONTGOMERY, D. C.; **Design and Analysis of Experiments**, 3rd ed., John Wiley: New York, 1991.

MOSIER, N. S. et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technoly**, v.96, p.673-686, 2005.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de materiais**. São Paulo: Artliber, 2009.

MOTHÉ, C. G; MIRANDA, I. C. **Aproveitamento Energético e Caracterização de Resíduo de Biomassa**. Rio de Janeiro: PublIt, 2013.

NADERI, A. Nanofibrillated cellulose: properties reinvestigated. **Cellulose**, 24(5), 1933-1945, 2017.

O'SULLIVAN, A.C. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, p. 171-207, 1997.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa: revisão, **Química Nova**, v.33, n.7, p.1549-1558, 2010.

PINKERT, A.; MARSH, K.N.; PANG, S.; STAIGER, M. P. Ionic liquids and their interactions with cellulose. **Chemical Review**, nº 108, p.6712-6728, 2009.

PITARELO, A.P. **Avaliação da Susceptibilidade do bagaço e da palha de cana-de-açúcar à bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

RABELO, S. C. **Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar.** 2007. 150p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de processos químicos) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas-Unicamp, Campinas, 2007.

RAMOS, L.P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**. v.26, n.6, p.863-871, 2003.

RAVEN, P.H.; EVERT, R.F. & EICHCHORN, S.E. **Biologia Vegetal**. 6ª. ed. Guanabara Koogan. Rio de Janeiro, 2001.

RUEDA, G. S. M. **Pré-tratamento e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar.** 2010. 130f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Químicos) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas-Unicamp, Campinas, 2010.

SÁ, J.J. **Uso energético do bagaço de cana-de-açúcar.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético (COPPE). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1987

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e compósitos. **Química Nova**, v.32, n.3, 2009.

SOUSA, L. C. et al. Cradle-to-grave' assessment of existing lignocellulose pretreatment technologies. **Curr. Opin. Biotechnol**, v.20, n.3, p.339-347, 2009.

SREENATH, H. K.; JEFFRIES, T. W. Production of ethanol from wood hydrolyzate by yeasts. **Bioresource Technology**, v.72, n.3, p.253-260, 2000.

STICKLEN, M. B. Plant genetic engineering for biofuel production: towards affordable cellulosic ethanol. **Nature Reviews Genetics**, 9(6), 433-443, 2008.

STOKKE, D. D., WU, Q, HAN, G. Introduction to wood and natural fiber composites. Joh Wiley & Sons, p.649, 2014.

SUMMERSCALES, J; DINASSANAYAKE, N.P.J; VIRK, A.S; HALL, W. A review of bast. tilers and their composites. Part I - Fibers reinforcements. **Composites: Part A**, v.41, p.329-1335, 2010.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, Essex, v.83, p.1-11, 2002.

VAN DE VEN, T. G. M., & GODBOUT, L. Cellulose fibers: Bio-and nano-polymer composites: Green chemistry and technology. **Springer Science & Business Media**, 2016.

WALFORD, S. N. Sugarcane bagasse: how easy is it to measure its constituents? **Pre 5 Ad Sug Technol Ass**, v.81, p.266-273, 2008.

WILSON, K.; LEE, A.F. Catalyst design for biorefining. **Philosophical Transactions Royal Society**, v. 374, 23pp., 2016.

WYMAN, C. E. et al. **Polysaccharides: structural diversity and functional versatility**. In: SEVERIAN, D. (Ed.). New York: Marcel Dekker, 2005. cap.43.

WYMAN, C. E. Economic fundamentals of ethanol production from lignocellulosic biomass. In: Saddler J, Penner M, editors. ACS Symposium Series, vol. 618. Washington, D.C.: **American Chemical Society**, v. 618, p. 272-90. 1995.

ZHENG, Y., ZHAO, J., XU, F., & LI, Y. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. **Progress in Energy and Combustion Science**, 42, 35-53, 2014.

ZHANG, H.; WU, J.; ZHANG, J.; HE, J. 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: a new and powerful non-derivatizing solvent for cellulose. **Macromolecules**, n° 38, p. 8272-8277, 2005.

ZHANG, P.; LYND, R. L. Toward an Aggregated Understanding of Enzymatic Hydrolysis of Cellulose: Noncomplexed Cellulase Systems. **Biotechnology and Bioengineering**. v.88, n.7, p.797-824, 2004.

ZHU, L., O'DWYER, J. P., CHANG, V. S., GRANDA, C. B., & HOLTZAPPLE, M. T. Structural features affecting biomass enzymatic digestibility. **Bioresource Technology**, 99(9), 3817-3828, 2008.