UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

PATRÍCIA CÂMARA MILÉO

**Aplicações da celulose de palha de cana-de-açúcar: obtenção
de derivados partindo de celulose branqueada e de
biocompósitos com poliuretana obtida a partir de óleo de
mamona (*Ricinus communis* L.)**

Lorena
2011

PATRÍCIA CÂMARA MILÉO

**Aplicações da celulose de palha de cana-de-açúcar: obtenção
de derivados partindo de celulose branqueada e de
biocompósitos com poliuretana obtida a partir de óleo de
mamona (*Ricinus communis* L.)**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena
da Universidade de São Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências do Programa de Pós-graduação em
Biotecnologia Industrial na Área de Conversão de Biomassa

Orientador: Prof. Dr. Adilson Roberto Gonçalves

Edição reimpressa e corrigida

Lorena
Maio, 2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO,
PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca "Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite"
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Miléo, Patrícia Câmara

Aplicações da celulose de palha de cana-de-açúcar: obtenção de derivados partindo de celulose branqueada e de biocompósitos com poliuretana obtida a partir de óleo de mamona (*Ricinus communis* L. / Patrícia Câmara Miléo. – ed. reimpr., corr. - 2011.

114 p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Conversão de Biomassa) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

Orientador: Adilson Roberto Gonçalves.

1. Palha de cana-de-açúcar 2. Compósitos 3. Celulose 4. Polímeros naturais 5. Aproveitamento de resíduos agrícolas. I. Título

676.034.25 - CDU

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais Márcio e Nádia; ao meu irmão Márcio Filho, pelo incentivo constante e pelo amor de sempre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, em quem sempre confio, por me dar força para enfrentar os contratempos da vida, por me guiar e iluminar meu caminho;

Aos meus pais, Márcio e Nádia e ao meu irmão Márcio Filho pelo incentivo, amor e apoio;

Ao meu namorado Karlo, pelo companheirismo, carinho, paciência e amor;

Ao meu orientador Adilson Roberto Gonçalves, pela oportunidade, paciência e apoio para a realização deste trabalho;

Ao Professor George Jackson de Moraes Rocha, pelo apoio, paciência e colaboração para a realização deste trabalho;

À Professora Daniella Regina Mulinari, pela grande colaboração para viabilização deste trabalho;

Ao Professor Paulo Suzuki, pela colaboração nas análises de difratometria de Raios X;

Ao Professor Carlos Baptista, pela colaboração nos ensaios mecânicos e discussão dos resultados obtidos;

Ao Professor Carlos Shigue pela colaboração nas análises de DSC;

Ao INPE, na pessoa de Maria Lucia Brison de Mattos, pela possibilidade de realizar as microscopias eletrônicas de varredura;

Aos técnicos do José Carlos, Cibele Rosa e Jussara Salet, pela amizade e grande apoio prestado para o andamento deste trabalho;

Aos amigos do laboratório: Bruno, Carol, Érika, Fernanda, Fernando, Isabela, Luana, Naila, Neto, Priscila, Rafael, Vinícius e todos os outros pela amizade e pela ajuda prestada para realização deste trabalho;

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

RESUMO

MILEO, P.C. **Aplicações da celulose de palha de cana-de-açúcar: obtenção de derivados partindo de celulose branqueada e de biocompósitos com poliuretana obtida a partir de óleo de mamona (*Ricinus communis* L.).** 2011. 114 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2011.

O processamento da cana gera vários co-produtos tais como, o bagaço e a palha, sendo esta considerada um dos principais resíduos gerados devido à mecanização da colheita. Assim, a disponibilidade e a composição desse resíduo de cana-de-açúcar têm impulsionado muitas pesquisas para o desenvolvimento de tecnologias que proporcionem o seu aproveitamento efetivo. Este trabalho teve como objetivo a separação dos principais componentes da palha de cana-de-açúcar para a obtenção de insumos químicos com maior valor econômico, sendo proposta a obtenção, caracterização e modificação da celulose desta biomassa vegetal, a ser utilizada na síntese da carboximetilcelulose (CMC) partindo da celulose branqueada por meio da combinação do processo químico com o enzimático, utilizando xilanase. Foi também avaliada a influência nas propriedades mecânicas, termogravimétricas e morfológicas das poliuretanas, ao adicionar-se celulose a esses polímeros obtidos a partir de óleo de mamona (*Ricinus communis* L.). A palha de cana foi pré-tratada por explosão a vapor e submetida à deslignificação alcalina. Foi realizado, posteriormente, o tratamento utilizando-se xilanase e então, a polpa foi branqueada com peróxido de hidrogênio. A polpa branqueada obtida foi utilizada para obtenção de CMC. Foi determinado o ganho de massa após a reação de obtenção e o grau de substituição da CMC obtida. A polpa deslignificada (celulose) foi utilizada como reforço para obtenção de biocompósitos com poliuretana obtida a partir do óleo de mamona. Os biocompósitos obtidos foram analisados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA), foram determinadas as propriedades mecânicas, microscopia eletrônica de varredura e estudo de absorção de água. A adição de fibras de palha em matriz de PU de óleo de mamona melhorou as propriedades mecânicas comparado à matriz pura, e uma possível redução no custo sugere uma aplicação industrial do produto final.

Palavras-chave: Palha de cana-de-açúcar. Compósitos. Derivados de celulose. Polímeros naturais. Aproveitamento de resíduos agrícolas

ABSTRACT

MILEO, P.C. **Applications of sugarcane straw cellulose: obtainment of derivatives from bleached cellulose and biocomposites with polyurethane obtained from castor oil (*Ricinus communis* L.).** 2011. 114 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2011.

The sugarcane processing generates various agricultural byproducts such as bagasse and straw, which is considered one of the main waste generated due to the mechanization of the harvest in Brazil. Thus, the availability and composition of sugarcane straw have driven a great effort to develop technologies that provide its effective utilization. This study aimed to separate the main components of sugarcane straw to obtain chemical products with higher economic value, and the proposed obtainment is the modification and characterization of cellulose biomass to be used in the synthesis of carboxymethylcellulose (CMC) based on the bleached pulp through a combination of chemical process with the enzyme, using xylanase. It was also studied the influence in mechanical, thermal and morphological properties of polyurethane obtained from castor oil (*Ricinus Communis* L.) reinforced composites. Sugarcane straw was pretreated by steam explosion, delignified, treated with xylanase and bleached with hydrogen peroxide. The bleached cellulose obtained was used to produce CMC. It was determined the mass gain and the degree of substitution of the obtained CMC. The delignified pulp (cellulose) was used as reinforcement in composites of polyurethane obtained from castor oil. The biocomposites were analysed by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), and it was also determined the mechanical properties, scanning electron microscopy (SEM) and water absorption. The incorporation of sugarcane straw fibers in the polyurethane matrix improved the mechanical properties compared with the pure matrix, and a possible reduction in the costs of production suggests a industrial application of the material.

Keywords: Sugarcane straw. Composites. Cellulose derivatives. Natural Polymers. Utilization of agricultural wastes

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura recalcitrante dos materiais lignocelulósicos, os quais são constituídos de celulose, hemicelulose e lignina (ZHANG, 2008).	22
Figura 2 - Representação esquemática de uma xilana de gramínea mostrando alguns grupos substituintes. Xyl = D-xilopirranose; Ara = L-arabinofuranose; (4-Me)-GlcA = ácido (4-O-metil)-D-glicopirranurônico; Ac = acetil; FA = ácido ferúlico; DDFA = ácido desidroferúlico (McDOUGALL et al., 1993).	23
Figura 3 – Unidades de hidroxifenila (a), guaiacila (b) e siringila (c), formadoras da estrutura molecular da lignina (OLIVEIRA,2010).	24
Figura 4 - Esquema do efeito do pré-tratamento em materiais lignocelulósicos (adaptado de KUMAR et al, 2009a).	26
Figura 5 - (A) Enzimas xilanolíticas envolvidas na degradação da xilana. Ac: grupo acetil; α -Araf: α -arabinofuranose. (B) hidrólise de xilooligossacarídeos pela β -xilosidase (SUNNA; ANTRANIKIAN, 1997).	31
Figura 6 – Reação de despolimerização de lignina (MORIYA, 2007a).	35
Figura 7 – Reações de degradação oxidativa de sistemas aromáticos (MORIYA, 2007a).	35
Figura 8 – Formação de novas estruturas cromóforas (MORIYA, 2007a).	36
Figura 9 – Reação de formação do poliuretano (VILAR,1999).	41
Figura 10 – Ligação uretana (VIGO; KINZIG1992).	41
Figura 11 – Sementes da mamoeira (CAVALCANTE,2005).	43
Figura 12 – Glicerídeos do óleo de mamona (MILANESE,2008).	43
Figura 13 – Fluxograma da obtenção da CMC e dos biocompósitos.	46
Figura 14 – Foto do reator no qual foi realizado o pré-tratamento por explosão a vapor.	47
Figura 15 – Foto do reator onde foi realizado a deslignificação com NaOH....	48
Figura 16 – Molde para processamento dos biocompósitos.	51
Figura 17 – Equipamento utilizado no ensaio de flexão.	61
Figura 18 – Foto da palha in natura (A) e da explodida a vapor (B).	63
Figura 19 – Foto da polpa pré-branqueada com xilanase (A) e da branqueada com peróxido de hidrogênio (B).	68
Figura 20 – Correlação entre o teor de lignina residual (%) e o número Kappa.	69
Figura 21 – Fotomicrografias da palha de cana-de-açúcar “in natura” (A); pré-tratada (B); polpa deslignificada (C); polpa tratada com xilanase (D) e polpa branqueada (E).	71
Figura 22 - Difratoogramas de raios X dos materiais	72

Figura 23 – Espectro de Infravermelho da CMC comercial CpKelco Finnfix 30, da CMC obtida neste trabalho e da polpa branqueada	76
Figura 24 – Curva de TGA das fibras de celulose	78
Figura 25 – Curva de TGA do PU puro e dos biocompósitos obtidos.	79
Figura 26 – Curva de DSC da fibra de celulose	81
Figura 27 – Curvas de DSC da matriz poliuretânica e dos biocompósitos obtidos.....	82
Figura 28 – Corpos de prova obtidos para o ensaio de flexão.	83
Figura 29 – Ensaio de flexão.	84
Figura 30 – MEV dos biocompósitos após ensaio de flexão: PU puro (A); PU + 5% celulose (B); PU + 10% celulose (C); PU + 15% celulose (D) e PU + 20% celulose (E) (Continua)	85
Figura 31 – Curvas de tensão em função da deformação da poliuretana e dos biocompósitos (Continua).....	87
Figura 32 – Gráfico comparativo das curvas de tensão em função da deformação da poliuretana e dos biocompósitos	89
Figura 33 – MEV dos biocompósitos após ensaio de tração: PU puro (A); PU + 5% celulose (B); PU + 10% celulose (C); PU + 15% celulose (D) e PU + 20% celulose (E) (Continua)	91
Figura 34 – Curvas de absorção de água em função do tempo obtidas para os biocompósitos reforçados com fibra de celulose	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais métodos de pré-tratamento das biomassas lignocelulósicas para a produção de etanol (adaptado de SADDLER et al, 1993 e SÁNCHEZ; CARDONA, 2008).....	27
Tabela 2 – Simbologia das etapas de branqueamento.	34
Tabela 3 – Composição química da palha <i>in natura</i> , da pré-tratada por explosão a vapor, deslignificada, pré-branqueada com xilanase e branqueada com peróxido de hidrogênio.	64
Tabela 4 – Perda percentual dos componentes da palha <i>in natura</i> , da pré-tratada por explosão a vapor, deslignificada, pré-branqueada com xilanase e branqueada com peróxido de hidrogênio.	65
Tabela 5 – Número Kappa e viscosidades da palha da pré-tratada por explosão a vapor, deslignificada, pré-branqueada com xilanase e branqueada com peróxido de hidrogênio	66
Tabela 6 – Alvura das polpas deslignificada, pré-branqueada com xilanase e branqueada com peróxido de hidrogênio	67
Tabela 7 – Cristalinidade medida, esperada e diferença de cristalinidade.	74
Tabela 8 – Dados obtidos das curvas termogravimétricas dos materiais.	80
Tabela 9 – Diferenças entre perdas de massa (%)	80
Tabela 10 – Valores do Módulo de Young (módulo de elasticidade)	84
Tabela 11 – Propriedades mecânicas de tração.....	90

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1.	Palha de cana-de-açúcar.....	20
2.2.	Características Estruturais dos Materiais Lignocelulósicos	21
2.2.1.	Celulose.....	22
2.2.2.	Hemicelulose	23
2.2.3.	Lignina	24
2.2.4.	Outros Compostos.....	24
2.3.	Pré-tratamento dos Materiais Lignocelulósicos	25
2.3.1.	Explosão a Vapor	27
2.4.	Polpação.....	28
2.5.	Branqueamento de Polpas	29
2.5.1.	Biobranqueamento de Polpas com Xilanases	30
2.6.	Branqueamento Químico de Polpas	33
2.7.	Derivados de celulose	37
2.8.	Compósitos poliméricos reforçados por fibras naturais	38
2.9.	Poliuretanos.....	40
2.10.	Poliuretana à base de óleo de mamona	42
2.11.	Moldagem por compressão	44
3.	OBJETIVOS	45
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1.	Pré-tratamento da palha de cana por explosão a vapor	47
4.2.	Deslignificação alcalina da palha de cana	47
4.3.	Atividade enzimática da xilanase.....	48
4.4.	Tratamento com a enzima xilanase	49
4.5.	Branqueamento químico.....	49
4.5.1.	Estágio de extração alcalina	49
4.5.2.	Estágio de quelação	49
4.5.3.	Estágio com peróxido de hidrogênio.....	50
4.6.	Obtenção de CMC	50
4.7.	Adição da celulose às Poliuretanas	50
4.8.	Análises	52
4.8.1.	Determinação do rendimento total.....	52
4.8.2.	Composição Química do Material Lignocelulósico	52
4.8.3.	Determinação de carboidratos e ácidos orgânicos por CLAE	53
4.8.4.	Determinação de lignina insolúvel em ácido.....	53
4.8.5.	Determinação do teor de cinzas	53
4.8.6.	Determinação da lignina solúvel	54
4.8.7.	Determinação de furfural e hidroximetilfurfural	54

4.8.8.	Determinação da perda de componentes.....	55
4.8.9.	Determinação do Número Kappa	55
4.8.10.	Viscosidade	56
4.8.11.	Alvura	57
4.8.12.	Ganho de massa na carboximetilação.....	58
4.8.13.	Determinação do grau de substituição da carboximetilcelulose	58
4.8.14.	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	59
4.8.15.	Análise dos materiais lignocelulósicos por difratometria de raios X (DRX)	60
4.8.16.	Termogravimetria (TGA).....	60
4.8.17.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	61
4.8.18.	Propriedades mecânicas - Ensaio de flexão.....	61
4.8.19.	Propriedades mecânicas - Ensaio de tração	62
4.8.20.	Microscopia eletrônica de Varredura	62
4.8.21.	Absorção de água.....	62
5.	RESULTADOS	63
5.1.	Obtenção de celulose	63
5.2.	Análise morfológica da palha de cana-de-açúcar “in natura”, pré-tratada e deslignificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	70
5.3.	Determinação da cristalinidade por difração de raios X (DRX).....	72
5.4.	Obtenção da Carboximetilcelulose (CMC).....	75
5.5.	Biocompósitos	77
5.5.1.	Análises Térmicas - Termogravimetria (TGA)	77
5.5.2.	Análises Térmicas - Calorimetria Exploratória Diferencial	81
5.5.3.	Ensaio mecânico dos materiais compósitos - Resistência a Flexão	83
5.5.4.	Ensaio mecânico dos materiais compósitos - Resistência a tração.	86
5.5.5.	Estudo de Absorção de água dos compósitos.....	93
6.	CONCLUSÕES.....	96
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
	REFÊRENCIAS.....	100

1. INTRODUÇÃO

Dentre os materiais lignocelulósicos provenientes de resíduos agro-industriais, verifica-se que o bagaço de cana-de-açúcar é um grande recurso natural que pode ser aproveitado pelo homem. A utilização integral dos componentes desta biomassa vegetal é um procedimento desejável tanto econômica quanto ambientalmente.

Os resíduos lignocelulósicos provenientes da exploração florestal e agrícola constituem a biomassa mais abundante disponível na Terra e sua importância como fonte de energia renovável tem crescido com o aumento dos problemas de poluição ambiental. No Brasil, a cana-de-açúcar é uma das maiores monoculturas agrícolas, fornecendo uma enorme quantidade de resíduos. Ela representa 12% da produção agrícola nacional e o Brasil é responsável por 25% da produção mundial de cana (UNICA, 2008).

Atualmente, diversos grupos de pesquisa e indústrias têm estudado outros tipos de aplicações para a biomassa, que não seja a sua queima. Schuchardt; Ribeiro; Gonçalves (2001) sugeriram que a partir da biomassa podem-se substituir todos os compostos derivados do petróleo. A biomassa, além de ser renovável, reduz a poluição, pois é formada a partir de CO_2 e H_2O , aproveitando a energia solar.

Atualmente, o desenvolvimento sustentável tem sido o enfoque principal das indústrias, dessa forma novas tecnologias para o aproveitamento da biomassa têm ganhado bastante impulso. Como por exemplo, a produção de etanol a partir de polissacarídeos (celulose e hemicelulose), a produção de celulose e seus derivados a partir de resíduos agrícolas; o uso da lignina e derivados para a produção de fenóis em aplicações poliméricas, quelantes no tratamento de efluentes, carvão ativo para indústria farmacêutica, lignossulfonatos para a indústria têxtil, etc.

Ao produzir álcool e açúcar, o processamento da cana gera vários resíduos agrícolas, como a palha, o bagaço, a torta de filtro, a vinhaça e águas residuárias. Estima-se que para cada tonelada de cana colhida geram-se 280

kg de bagaço (com 50% de umidade) e também 170 kg de palha, também chamado palhiço (com 15% de umidade) (UNICA, 2008).

Dessa forma, a palha e o bagaço de cana têm sido considerados os principais resíduos gerados no setor sucro-alcooleiro. E o que fazer com esses resíduos vem sendo objeto de muitos estudos e experiências em um setor que, nos últimos anos, destacou-se pela capacidade de transformar restos em subprodutos valorizados, como a energia elétrica.

A modificação química da celulose vem sendo muito estudada devido à possibilidade de obtenção de compostos com vasta aplicação industrial. Dentre essas modificações, destacam-se os éteres de celulose, aplicados geralmente a muitas áreas da indústria, com aplicações que variam dos auxiliares na polimerização em grande escala aos aditivos para adesivos de papéis da parede, tintas, aos espessantes de viscosidade em cosméticos, gêneros alimentícios e farmacêuticos.

A substituição de materiais sintéticos por biomateriais é um dos principais desafios na busca do desenvolvimento sustentável. Os compósitos podem ser obtidos pela mistura de polímeros derivados de petróleo como polietileno, polipropileno entre outros e fibras naturais. Materiais compósitos derivados de biopolímeros reforçados com fibras sintéticas (vidro, carbono etc.) também podem ser considerados como biocompósitos. Entretanto, atualmente o principal objetivo de estudo é a produção de compósitos derivados de biopolímeros e fibras naturais, criando assim materiais totalmente biodegradáveis. Assim, a classe dos biocompósitos pode ser considerada como o novo material do século 21, representando a solução parcial para muitos problemas ambientais (MOHANTY, 2005). Nesse contexto, a realização de estudos sobre a adição de celulose ou lignina em matrizes poliméricas de poliuretano derivada do óleo de mamona e as propriedades finais dos compósitos gerados é extremamente interessante, pois o produto obtido seria um compósito totalmente biodegradável e com baixo custo de produção.

Neste trabalho estudou-se a separação dos principais componentes da palha de cana-de-açúcar para a obtenção de insumos químicos com maior valor econômico, sendo proposta a obtenção, caracterização e modificação da celulose desta biomassa vegetal, a ser utilizada na síntese da carboximetilcelulose (CMC) partindo da celulose branqueada por meio da

combinação do processo químico com o enzimático, utilizando xilanases. Foi também avaliada a influência nas propriedades mecânicas, termogravimétricas e morfológicas das poliuretanas, ao adicionarmos celulose a esses polímeros obtidos a partir de óleo de mamona (*Ricinus communis L.*).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Palha de cana-de-açúcar

A cana de açúcar é uma gramínea pertencente ao gênero *Saccharum*, que se estabeleceu há cerca de 6.000 a.C. na Indonésia e Nova Guiné, espalhando-se para o Pacífico Sul, Índia, China e vizinhanças, e que posteriormente disseminou-se para outras regiões do mundo, em especial regiões tropicais e subtropicais (SILVA, 2009b). A cana é um dos principais produtos agrícolas do Brasil, utilizada principalmente na produção de açúcar e álcool. Na safra de 2009/10 estima-se que foram produzidos mais de 604 milhões de toneladas de cana, dos quais foram gerados mais de 25 bilhões de litros de álcool e mais de 33 milhões toneladas de açúcar (CONAB, 2010).

O potencial de produção de resíduos da cana-de-açúcar (matéria-seca) representa em média 28% da massa da cana (SEABRA, 2008). Dessa forma, para cada tonelada de cana (colmos) produzida têm-se 140 kg de bagaço e 140 kg de palha (novo resíduo devido à proibição da queima da palha de cana) (GONÇALVES, 2008).

Grande parte desse bagaço é aproveitada como fonte energética dentro da própria usina. Atualmente, elas já são auto-suficientes em vapor e energia elétrica através da combustão do bagaço e algumas já até possuem termoelétricas acopladas, gerando energia adicional para as concessionárias elétricas da região. Quantidades de bagaço remanescentes podem ser utilizadas em inúmeros processos industriais pela separação da fibra, que serve para a fabricação de papéis/móveis, ainda que em pequena escala, e da medula que pode ser utilizada na alimentação animal e na produção de furfural; o bagaço pode também ser utilizado em processos de compostagem (BERTONCINI, 2008). Outro resíduo que vem anualmente aumentando no setor sucro-alcooleiro é a palha de cana. O grande problema da palha de cana é a fuligem liberada no meio ambiente durante a queima da palha no campo, na época da colheita, e pousa no chão na forma de finos blocos escuros. Mais de 70 produtos químicos já foram identificados na fumaça resultante das

queimadas, sendo que muitos desses produtos são tóxicos ou têm ação cancerígena (MORIYA, 2007a). Em 19 de setembro de 2002, o Estado de São Paulo criou a Lei nº 11.241, que dispõe a eliminação gradativa da queima da cana, sendo que até 2021 toda área mecanizável terá 100% da queima eliminada e até 2031, toda área não mecanizável terá 100% da queima eliminada (MCT, 2003).

Além disso, o canavial é um reservatório de carbono, pois as plantas retiram CO₂ do ar e o armazenam na forma de compostos orgânicos. Parte desse carbono encontra-se no palhicho (palha e pedaços de caule seco) e é lançado novamente na atmosfera quando se faz a queima do canavial como prática de pré-colheita. Na medida em que a energia dessa queima possa ser aproveitada em substituição daquela proveniente de combustíveis fósseis, haveria uma contribuição na redução do CO₂ atmosférico, ou seja, seria criado um crédito de carbono de acordo com o protocolo de Kyoto. A Lei de Queimadas no Estado de São Paulo, desta forma, traz grande incentivo para o aproveitamento do palhicho na geração de energia.

Portanto, a disponibilidade de bagaço e de palha nas usinas de açúcar e álcool tem impulsionado vários grupos de pesquisa a desenvolver tecnologias que visem ao seu aproveitamento mais racional. Neste trabalho, o objetivo é utilizar a palha de cana-de-açúcar para obtenção de insumos químicos de maior valor econômico, a partir da celulose obtida desta biomassa vegetal. Mas para um melhor entendimento dessa aplicação, é necessário um conhecimento mais detalhado sobre as características químicas desses resíduos, as quais serão vistas a seguir.

2.2. Características Estruturais dos Materiais Lignocelulósicos

A dificuldade de se converter os materiais lignocelulósicos em insumos químicos é atribuída às características químicas e morfológicas. Esses materiais são constituídos de fibrilas elementares de celulose envolvidas em uma matriz amorfa de polioses e lignina. Essa matriz amorfa age como uma barreira natural ao ataque de microrganismos e/ou enzimas e torna esses materiais estruturalmente rígidos e poucos reativos (FENGEL; WEGENER, 1989).

Embora as espécies de plantas no mundo possuam morfologias diferentes, os materiais lignocelulósicos são principalmente constituídos de três componentes: celulose, hemicelulose e lignina. A proporção de cada componente difere de planta para planta. Outros compostos em menor quantidade correspondem aos extrativos, amido, proteínas, cinzas e ácidos graxos (OLIVEIRA,2006).

2.2.1. Celulose

A celulose é um polímero linear de subunidades de glicose associadas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$ (HENDRIKS;ZEEMAN,2009), sendo a celobiose a unidade repetitiva do polímero. Em uma molécula de celulose pode haver mais de 15.000 unidades de glicose e as cadeias de celulose se encontram agregadas paralelamente para formar as fibrilas elementares (Figura 1), que são insolúveis em água e apresentam regiões cristalinas e amorfas (FENGEL;WEGENER,1989). As ligações de hidrogênio inter- e intramoleculares são responsáveis pela manutenção das regiões cristalinas e tornam a celulose altamente resistente à hidrólise ácida, alcalina ou enzimática (WOOD;SADDLER, 1988; CONVERSE;WARE, 1994).

Figura 1 - Estrutura recalcitrante dos materiais lignocelulósicos, os quais são constituídos de celulose, hemicelulose e lignina (ZHANG, 2008).

estão intimamente ligadas à celulose e à lignina, funcionando como uma fase adesiva na estrutura do material.

2.2.3. Lignina

Depois da celulose, a lignina é a macromolécula orgânica mais importante e abundante dentre os materiais lignocelulósicos. A lignina aumenta a resistência mecânica das plantas e as protege contra o ataque de microrganismos (FENGEL; WEGENER, 1989).

A estrutura da lignina é amorfa e de alta massa molar, fortemente aromática, composta de unidades de p-hidroxifenila, guaiacila e siringila (Figura 3). Ela está geralmente associada à celulose e às hemiceluloses através de ligações éter. A aplicação de transformações físico-químicas na lignina permite gerar insumos de interesse industrial como vanilina, ácido gálico, óleos, fenol, ácido acético, entre outros (BRIENZO, 2008). Também é possível remover metais pesados de efluentes usando ligninas oxidadas (LABAT; GONÇALVES, 2008), bem como usá-la na fabricação de filmes, poliuretanos, macro monômeros de poliésteres, fibras de carbono, fertilizantes entre outros (HU, 2002).

Figura 3 – Unidades de hidroxifenila (a), guaiacila (b) e siringila (c), formadoras da estrutura molecular da lignina (OLIVEIRA, 2010).

2.2.4. Outros Compostos

Os materiais lignocelulósicos contêm também pequenas quantidades de compostos fenólicos, proteínas, cinzas, amido e ácidos graxos. Essas

substâncias possuem um papel importante na proteção contra pragas e no metabolismo das plantas, mas não têm uma contribuição positiva aos processos de conversão de biomassa e sim um efeito inibitório (FENGEL; WEGENER, 1989).

2.3. Pré-tratamento dos Materiais Lignocelulósicos

O fracionamento de materiais lignocelulósicos tem sido estudado como uma opção para produção simultânea de frações de celulose, hemiceluloses e lignina com um rendimento e pureza aceitáveis. A hidrólise dos materiais lignocelulósicos é limitada por vários fatores tais como a cristalinidade da celulose, o grau de polimerização, umidade do lignocelulósico, a área superficial acessível (porosidade do material) (CHANG; HOLTZAPPLE, 2000; LAUREANO-PEREZ et al., 2005; HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

A etapa de pré-tratamento é necessária para alterar algumas características estruturais do material lignocelulósico, aumentando a acessibilidade dos agentes de hidrólise aos componentes estruturais da biomassa (ALVIRA et al, 2009), por meio do rompimento da parede celular (barreira física) e diminuição da cristalinidade da celulose (Figura 4). Os tipos de pré-tratamento dependem do material utilizado e da finalidade proposta de utilização das frações lignocelulósicas, podendo ser físicos (moagem da biomassa, aplicação de radiação), biológicos (microrganismos decompositores da madeira) e químicos (pré-tratamento hidrotérmico, oxidação úmida – *wet oxidation*, pré-tratamento em meio ácido ou básico), ou ainda uma combinação de alguns desses processos (Tabela 1).

Figura 4 - Esquema do efeito do pré-tratamento em materiais lignocelulósicos (adaptado de KUMAR et al, 2009a).

A quantidade variável de hemicelulose e de lignina em um material lignocelulósico depende de fatores como o tipo da planta a partir da qual a biomassa é obtida, idade da colheita, entre outros. Isto mostra que não há nenhum método de pré-tratamento específico para diversos tipos de materiais lignocelulósicos (CLAASSEN et al., 1999). A escolha das condições de pré-tratamento dependerá de uma avaliação global do processo, rendimento e manutenção da integridade dos insumos de interesse (GALBE; ZACHI, 2002).

Tabela 1 - Principais métodos de pré-tratamento das biomassas lignocelulósicas para a produção de etanol (adaptado de SADDLER et al, 1993 e SÁNCHEZ; CARDONA, 2008).

Métodos físicos	Métodos químicos	Métodos biológicos	Métodos combinados
Vapor	Ozonólise	Pré-tratamento por fungos (de decomposição branca, parda)	Explosão a vapor
Radiação	Hidrólise com ácido diluído (H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , H_3PO_4)	Pré-tratamento Bioorganossolv (tratado com <i>Ceriporiopsis subvermispora</i> seguido de etanólise)	Hidrotérmico
Moinho de bola	Hidrólise com ácido concentrado (H_2SO_4)		SO_2 e vapor
Moinho do tipo Martelo	Ácido Acético		NO_2 e irradiação
Barra giratória	Hidrólise alcalina (NaOH, $Ca(OH)_2$)		Alcalino e moinho de bolas
Umidificação	Amônia		Amônia e vapor (AFEX)
Água quente	SO_2		Explosão com CO_2
Pirólise	Deslignificação oxidativa		
	Processo Organossolv		

Dentre os tipos de pré-tratamento apresentados na Tabela 1, a explosão a vapor, água quente, ácido diluído e AFEX são os mais promissores para pré-tratamento de materiais lignocelulósicos (MOSIER et al., 2005).

2.3.1. Explosão a Vapor

O processo de explosão a vapor é o método mais utilizado para o pré-tratamento de materiais lignocelulósicos (KUMAR et al, 2009a). Nesse método, a biomassa é tratada com vapor saturado a alta pressão por alguns minutos. Depois de um determinado tempo, o vapor é liberado e a biomassa

rapidamente esfriada (descompressão instantânea) (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009). O vapor penetra no material lignocelulósico e condensa, formando água líquida dentro das fibras. Após a descompressão, essa água que está em equilíbrio com o vapor a alta pressão é rapidamente evaporada gerando literalmente uma explosão no interior das fibras (MASON, 1926; ALLEN et al., 2001; SAAD, 2010). Esse processo causa a degradação da hemicelulose e a transformação da lignina devido às altas temperaturas, e com isso a celulose fica mais suscetível a hidrólise.

Comparado com métodos alternativos de pré-tratamento, a explosão a vapor possui vantagens que incluem o menor impacto ambiental, um baixo investimento de capital e também menos uso de reagentes químicos perigosos. Por outro lado, as presenças inevitáveis de produtos de degradação de açúcares e da lignina, tais como furfural, hidroximetilfurfural e compostos fenólicos devem ser levadas em conta visando minimizar os efeitos negativos sobre os passos subsequentes (ALVIRA et al, 2009).

2.4. Polpação

O desenvolvimento de um processo eficiente e economicamente viável, com o intuito de converter biomassa de baixo valor agregado em produtos de alto valor comercial, pode proporcionar substanciais benefícios. Um pré-tratamento ideal deve não somente romper a estrutura celular da planta, mas também utilizar produtos químicos baratos, requerer equipamentos simples e não causar impacto ambiental (MORIYA, 2007a).

Para que se possa fazer o uso integral dos resíduos lignocelulósicos é necessária a separação de seus constituintes, sendo o processo de polpação um dos mais eficientes para tal propósito, quando a finalidade é o uso da celulose.

A polpação é um dos processos de separação dos constituintes dos materiais lignocelulósicos, e tem por objetivo remover a lignina sem degradar a cadeia celulósica, que deve apresentar propriedades adequadas a sua posterior utilização.

Existem vários métodos utilizados para a remoção de lignina das biomassas vegetais, e dentre eles estão a polpação soda, polpação soda-antraquinona,

polpação sulfito, polpação kraft e polpação organosolv (SÁNCHEZ; CARDONA, 2008). Essas técnicas são geralmente empregadas em materiais lignocelulósicos “in natura”, os quais apresentam uma estrutura morfológica bem rígida e recalcitrante, necessitando assim de condições de reação mais severas (concentração de álcali no licor > 10% (m/v) e temperatura acima de 150°C).

Por outro lado, quando o material lignocelulósico já foi submetido a um pré-tratamento que torna a lignina mais exposta e fragilizada, a técnica utilizada para remoção da lignina é a extração alcalina, que consiste do mesmo processo da polpação soda, porém em condições de reação mais amenas (concentração de álcali no licor no máximo 4% (m/v) e temperaturas na ordem de 70 °C) (SILVA, 2009b).

2.5. Branqueamento de Polpas

Após o processo de polpação, segue-se a etapa de branqueamento que pode ser definido como um tratamento físico-químico que tem por objetivo remover compostos que geram cor melhorando também as propriedades da polpa celulósica. No branqueamento das polpas químicas, em que maior parte da lignina foi removida previamente pelo processo de polpação, devem ser removidos principalmente derivados de lignina ainda remanescentes na polpa (RUZENE, 2005). A remoção de lignina confere à polpa maior resistência nas ligações fibra-fibra da polpa de papel. Não obstante, o uso de fortes substâncias no branqueamento dessas polpas diminui o comprimento das cadeias da celulose, resultando em fibras mais fracas (MORI, 2007).

Nos meados dos anos 70 foi detectada a presença de substâncias organocloradas, de dioxinas e de furanos nos efluentes de fábricas de celulose branqueada (MOUNTEER et al, 1995). A busca por efluentes menos nocivos é quase inteiramente a busca por técnicas de branqueamento isentas de cloro e derivados. O uso de cloro, além de resultar em certa degradação das fibras celulósicas, é responsável pela formação de grandes quantidades de compostos organoclorados de baixa massa molar (AOX) nas etapas de branqueamento. A maior parte desses compostos tem efeito cumulativo nos organismos, além de possuir caráter tóxico, mutagênico e/ou carcinogênico

(WANG et al, 1992; VIIKARI et al., 1994). Dessa forma, leis ambientais têm posto restrições ao uso de cloro nos processos de branqueamento, especialmente nos países do oeste europeu e América do Norte (CHAUVET et al, 1987).

Modificações nos processos de polpação e nos estágios de branqueamento têm sido desenvolvidas implicando na extensão do tempo de cozimento e na introdução de uma etapa de pré-branqueamento com oxigênio para remoção da lignina residual. Alternativas biológicas para minimizar o conteúdo de hemiceluloses e lignina na polpa estão sendo investigadas.

2.5.1. Biobranqueamento de Polpas com Xilanases

As enzimas têm se mostrado uma alternativa biotecnológica no branqueamento de polpas, podendo ser usadas em conjunto com as sequências convencionais (MINOR,1996; WONG et al.,1997; MORI, 2007).

Inicialmente, enzimas que degradam lignina eram consideradas mais eficientes como agente de pré-branqueamento para polpas. Entretanto, Viikari et al. (1996) demonstraram que xilanases eram mais eficientes como um agente de pré-branqueamento para polpas. Isso está relacionado ao fato de as xilanases não deslignificarem a polpa, como fazem os reagentes químicos de branqueamento, e sim agirem sobre as fibras da polpa auxiliando no subsequente branqueamento com reagentes químicos eficientes. E com isso, o uso da enzima reduz o consumo de cloro no branqueamento em até 34% (VIIKARI, 1991; PAICE et al, 1998), diminuindo conseqüentemente a carga de compostos organoclorados produzidos e descartados nos efluentes (FARREL et al, 1996).

As xilanases, que fazem parte das hemicelulases, são as enzimas mais estudadas e com maior potencial para aplicação na etapa de branqueamento de polpas celulósicas, especialmente as de bagaço de cana que contêm maior teor de xilanas em relação às demais polioses (RUZENE, 2005). Enzimas que atuam nos polissacarídeos formados por xilana são classificadas em dois grupos: endo- β -1,4-xilanases (EC 3.2.1.8 xilana xilanoidease) e exo- β -1,4-xilanases (EC 3.2.1.37 D-xilana xilanoidease), Figura 5. As endoxilanases microbianas são classificadas em dois grupos de acordo com a sequência de

aminoácidos homólogos, em família 10 e 11. Em termos de propriedades catalíticas, a diferença encontrada entre as famílias 10 e 11 é que as enzimas da família 10 exibem maior versatilidade catalítica do que a família 11, pois as endoxilanases da família 10 mostram melhor capacidade em clivar as ligações glicosídicas das cadeias de xilana, tais como ácido metil-glucurônico, ácido acético e α -L-arabinofuranose (BIELY et al., 1997).

Figura 5 - (A) Enzimas xilanolíticas envolvidas na degradação da xilana. Ac: grupo acetil; α -Araf: α -arabinofuranose. (B) hidrólise de xilooligossacarídeos pela β -xilosidase (SUNNA; ANTRANIKIAN, 1997).

Xilanases de diferentes origens têm sido avaliadas quanto a sua interação com polpas de vários tipos. Em escala de laboratório, xilanases de microrganismos como *Streptomyces roseiscleroticus* (PATEL et al, 1993), *actinomycetes* (DAVIS et al., 1992), *T. harzianum* (SENIOR et al., 1988) e *Humicola sp* (SILVA et al, 1994) têm sido usadas no tratamento de polpas e sua habilidade no branqueamento tem sido estudada. O biobranqueamento de polpas de bagaço de cana usando xilanase alcalofílica e termofílica de *Bacillus sp.* com subsequente branqueamento com peróxido resultou na diminuição do número kappa em 10 unidades e um aumento na alvura de 2,5% (KULKARNI; RAO, 1996). A xilanase termoestável de *Thermotoga maritima* foi comparada com a xilanase comercial Pulpzyme HC e resultou numa eficiente liberação de lignina em polpa kraft (CHEN et al, 1997). As xilanases clonadas expressas em

Bacillus cereus (TREMBLAY; ARCHIBALD, 1993) e *E. coli* (PAICE et al,1988) também aumentaram a deslignificação de polpas kraft não branqueadas.

São propostos mecanismos para a obtenção dos efeitos do biobranqueamento das polpas utilizando xilanase:

- a) Remoção de cromóforos derivados de xilana: No cozimento alcalino as moléculas de xilose e xilana podem sofrer modificações, formando estruturas parcialmente aromáticas e coloridas. Esses cromóforos derivados da degradação de xilana podem ser removidos mais facilmente pelo uso de xilanases do que por reagentes químicos (WONG et al,1997);
- b) Complexo lignina-carboidrato: assume-se que há uma ligação entre lignina e polioses na polpa a qual restringe a remoção de lignina residual. O rompimento das cadeias de xilana pela xilanase separa as ligações lignina-carboidrato, melhora o acesso de reagentes de branqueamento e facilita a remoção da lignina em subseqüentes sequências químicas de branqueamento (WONG et al,1997);
- c) Xilana redepositada: a ação das xilanases como auxiliar no branqueamento também tem sido atribuída à remoção de xilana redepositada sobre as fibras durante o processo de polpação. Parte das xilanas que foram inicialmente dissolvidas no processo de polpação pode reprecipitar sobre as fibras da polpa. A xilana redepositada sobre a superfície da polpa pode encobrir a lignina residual tornando-a inacessível aos reagentes de branqueamento. A xilanase hidrolisa parte da xilana redepositada, permitindo melhor acesso dos reagentes de branqueamento até a lignina residual, tornando mais fácil a remoção dessa lignina (WONG et al,1997);
- d) Inchamento das fibras: interações entre a celulose e a xilana podem contribuir para a integridade das fibras da polpa dificultando a remoção da lignina presente no interior dessa estrutura. O uso de xilanase pode romper essa estrutura facilitando uma subseqüente remoção da lignina residual. Ocorre

também o inchamento das fibras que gera poros maiores do que as macromoléculas de xilanas removidas (WONG et al,1997);

Dentre os mecanismos citados, os mais aceitos para explicar o efeito do uso da xilanase no branqueamento de polpas celulósicas são a remoção das xilanas redepositadas sobre as fibras e a quebra do complexo lignina carboidrato (MORIYA,2007a).

2.6. Branqueamento Químico de Polpas

O branqueamento pode ser definido com um tratamento físico-químico que tem por objetivo remover compostos que geram cor melhorando também as propriedades da polpa celulósica. No branqueamento de polpas químicas, em que a maior parte da lignina foi removida previamente pelo processo de polpação, devem ser removidos principalmente derivados de lignina ainda remanescentes na polpa. Após essa deslignificação suplementar, denominada também pré-branqueamento, são aplicados reagentes que modificam quimicamente as substâncias coloridas, descorando-as (DANILAS, 1988) e como resultado ocorre um aumento na alvura da polpa.

Os principais reagentes de branqueamento são: cloro, hipoclorito de cálcio e sódio, dióxido de cloro, clorito de sódio, clorato de sódio, peróxido de hidrogênio e ozônio (MORIYA, 2007a).

A simbologia normalmente usada para representar as etapas mais utilizadas em uma sequência de branqueamento é vista na Tabela 2. É usada a primeira letra de cada substância para denominar os estágios, assim C=cloro, E=extração alcalina com NaOH, H=hipoclorito de sódio, D=dióxido de sódio, P=peróxido de hidrogênio e O=branqueamento com oxigênio.

Para a escolha de uma sequência de branqueamento alguns aspectos importantes não podem ser deixados de lado como manter o custo ao mínimo possível, utilizar reagentes menos poluidores e diminuir o volume de efluentes.

Tabela 2 – Simbologia das etapas de branqueamento.

Símbolo	Estágio de branqueamento
C	Cloração
E	Extração alcalina
H	Hipocloração
D	Dióxido de cloro
P	Peróxido de hidrogênio
O	Oxigênio
Z	Ozônio
Eo	Extração oxidativa
Ep	Extração alcalina com peróxido

Industrialmente polpas branqueadas por processos totalmente livres de cloro (TCF) possuem grau de alvura 88-92% ISO. Para se obter polpas com maior alvura (93% ISO) é necessário ainda, o desenvolvimento de tecnologias de branqueamento. Comumente a tecnologia de branqueamento conhecida como TCF utiliza como agentes de branqueamento o ozônio, o peróxido de hidrogênio e o oxigênio.

A sequência de branqueamento em que se usa o ozônio ou peróxido depende de cada fábrica, sendo que os principais fatores influenciadores da sequência são o tipo de material a ser processado (conífera, folhosa ou gramínea), existência de equipamentos adequados, a alvura final desejada e as propriedades (resistência) da polpa. Traços de metais, particularmente ferro e manganês, devem ser controlados nos processos de branqueamento TCF.

O peróxido de hidrogênio começou a ser usado nos processos de branqueamento para completar a ação do oxigênio (LACHENAL et al., 1997). O efeito branqueante do peróxido de hidrogênio tem sido atribuído a ação oxidativa do ânion peróxido (HOO^-). Segundo LACHENAL e PAPADOPOLOS (1988), as reações do peróxido com a lignina podem ser divididas em três categorias: despolimerização da lignina, eliminação de grupos cromóforos e criação de novos cromóforos.

A despolimerização da lignina pode ocorrer através do ataque do ânion HOO^- aos grupos carbonilas das cadeias laterais da lignina (Figura 6).

Figura 6 – Reação de despolimerização de lignina (MORIYA, 2007a).

A eliminação de cromóforos pode ocorrer através da degradação oxidativa de grupos fenólicos aromáticos e quinonas, também pela degradação do ânion HOO^- ou dos produtos de decomposição do peróxido (Figura 7).

Figura 7 – Reações de degradação oxidativa de sistemas aromáticos (MORIYA, 2007a).

A reação do peróxido de hidrogênio sobre as estruturas de quinonas podem resultar na formação de substâncias cromóforas (Figura 8).

A dissolução do peróxido de hidrogênio é feita em meio alcalino para evitar a formação do radical $\cdot\text{OH}$ e também, aumenta com o aumento da temperatura e a concentração do ânion HOO^- depende da alcalinidade do meio reacional, sugerindo que as condições de branqueamento com peróxido de hidrogênio sejam normalmente alcalinas (MORIYA, 2007a).

Figura 8 – Formação de novas estruturas cromóforas (MORIYA, 2007a).

Os metais de transição exercem efeito negativo no branqueamento com peróxido de hidrogênio, pois podem decompô-lo, gerando radicais hidroxilas, que são de baixa seletividade em relação à celulose (GRATZL, 1990). O manganês, apesar de ter um efeito catalisador da decomposição do peróxido de hidrogênio, não reduz a seletividade do branqueamento com peróxido, ozônio e oxigênio, porque não gera radicais hidroxilas durante a decomposição desses reagentes. No entanto, o ferro, além de catalisar a decomposição desse reagente, resulta na formação de radicais hidroxilas, ocasionando perda na seletividade (BRYANT, 1996).

Os metais de transição Mn, Co, Cu e Fe, os quais possuem uma significativa atividade catalítica sobre oxidantes derivados de oxigênio, encontram-se na polpa celulósica, ligados aos grupos ácidos metilglucurônicos (polioses) e grupos carboxílicos da celulose e da lignina. Estes metais devem ser removidos da polpa com quelantes com pH entre 4 e 7, ou por lavagem ácida a um pH inferior a 3 (DEVENYNS et al, 1994), antes do branqueamento em processo TCF.

A quantidade de peróxido a ser aplicada é em função do tipo de material e do processo de polpação que determinam a alvura inicial da pasta. Níveis de 0,5 a 5% podem ser usados para se obter um aumento de alvura entre 10 e 20% ISO. Um acréscimo na quantidade de peróxido corresponde a um aumento da alvura final bastante intenso inicialmente, mas que decresce a partir de níveis de peróxido acima de 2%. A dosagem deve ser feita de modo a garantir a presença de peróxido residual no final do estágio. Se todo o reagente for consumido, a retenção em solução alcalina e a temperatura elevada provocarão reversão da alvura (SENAI CETCEP, 2001).

2.7. Derivados de celulose

A celulose é usada principalmente em maior ou menor grau de purificação, na forma de papel e papelão, mas derivados celulósicos possuindo propriedades diferentes da celulose são utilizados em numerosos campos.

A celulose é um biopolímero hidrofílico, o que geralmente exige que modificações sejam introduzidas em sua estrutura para torná-lo compatível com os materiais sintéticos e para que possa ser mais facilmente processada (GANDINI, 1992). Entretanto, essa característica das fibras vegetais, a de possuir afinidade por água, também pode ser aproveitada, por exemplo, na produção de materiais absorventes de água (ESPOSITO, 1996). Esses materiais apresentam um grande potencial de aplicação já que os absorventes ocupam um lugar de destaque no mercado mundial como produtos de higiene pessoal (guardanapos, fraldas, toalhas), espessantes de produtos alimentícios (como carboximetilcelulose, xantana, gelana, pectinas, etc) e como umidificadores de solo, usados na agricultura (BUCHOLZ, 1996).

Do ponto de vista técnico, os éteres de celulose (metilcelulose, etilcelulose, carboximetilcelulose, hidroximetilcelulose e hidroxipropilcelulose) aparecem como um dos mais importantes derivados de celulose e possuem um amplo campo de aplicações, principalmente os éteres solúveis em água. O tipo de reação mais comumente utilizado na preparação de éteres de celulose é a substituição nucleofílica. O tipo de substituinte bem como o grau de substituição determina a solubilidade dos éteres de celulose. A carboximetilcelulose (CMC) é o éter de celulose comercialmente mais importante, possuindo amplas aplicações científicas, especialmente devido às suas características polieletrólíticas. Sua produção mundial gira em torno de 360.000 toneladas por ano (DAPÍA et al, 2003).

O processo de obtenção de CMC ocorre em duas etapas distintas, a alcalinização e a eterificação. Na etapa de alcalinização (ocorre o entumescimento das fibras de celulose) há a reação entre a celulose e o hidróxido de sódio, formando álcali-celulose (FENGEL; WEGENER, 1989):

Na etapa de eterificação, o álcali celulose reage com o ácido monocloroacético (ou seu sal de sódio) para formar a CMC (FENGEL; WEGENER, 1989):

A CMC tem vasta aplicação na indústria de alimentos, como agente espessante, e de fármacos. Uma das aplicações específicas da CMC é no pós-operatório de cirurgias a laser para a correção de miopia, evitando os sintomas de ressecamento dos olhos e reduzindo a incidência de defeitos causados durante a cirurgia com laser. O efeito protetivo da CMC é provavelmente devido à propriedade de forte muco adesão dos grupos carbonil presentes na estrutura da CMC, servindo como lubrificante e protegendo a superfície epitelial de traumas causados pela passagem de microqueratoma sobre a córnea (AHEE et al., 2002).

2.8. Compósitos poliméricos reforçados por fibras naturais

Os compósitos são materiais muito atrativos, por combinarem propriedades físicas e mecânicas não encontradas simultaneamente em um mesmo material na natureza. Assim, os compósitos são obtidos por misturas de materiais imiscíveis visando combinar e/ou melhorar suas propriedades em um material final. Muitos desses compósitos aliam baixa densidade com alta resistência mecânica e química, além de propriedades específicas desejáveis para aplicações bem definidas.

Os primeiros compósitos reforçados com fibras foram os polifenólicos reforçados com celulose, em 1908, alcançando status de commodities na

década de 1940, com fibras de vidro reforçando poliésteres insaturados. O mercado de compósitos reforçados por fibras é um negócio bilionário atualmente, tendo maior espaço na indústria automobilística, com 31% e na construção civil, com 26%. (MOHANTY, 2005)

A fibra mais empregada atualmente para reforçar compósitos termorrígidos e termoplásticos é a fibra de vidro, presente em 95% dos casos. Porém, intensas pesquisas mostram que as fibras naturais podem, em muitos casos, concorrer competitivamente com a performance das fibras de vidro. Aliás, essa é uma tendência cada vez maior: substituir materiais sintéticos por materiais vindos da natureza, ou seja, recursos renováveis (AVEROUS; BOQUILLON, 2004; MOHANTY, 2005).

O desenvolvimento na área de compósitos reforçados com fibras naturais teve um grande crescimento nos últimos anos. Por serem materiais considerados “ecologicamente corretos” compósitos reforçados com fibras naturais têm-se mostrado uma alternativa viável na substituição, em muitas aplicações, como de polímeros reforçados com fibras de vidro e outras cargas. Um fator importante que favorece o emprego de fibras naturais como insumo renovável é a crescente perspectiva de economia de energia por meio da redução de peso dos componentes, bem como os aspectos ligados à recuperação das matérias-primas e ao reaproveitamento dos materiais no final do ciclo de vida do produto (XU et al., 2008).

Dentre a série de vantagens que as fibras naturais oferecem, a mais importante é sem dúvida a sua fonte de obtenção, que além de ser renovável, está presente em grandes quantidades (LUZ, 2008), além de que as fibras naturais são desenvolvidas em praticamente em todos os países e agregam um caráter social no seu cultivo (MULINARI, 2009).

Uma nova geração de compósitos de polímeros biodegradáveis, sintetizados por fontes renováveis de vegetais, contribui para o desenvolvimento sustentável, gerando produtos ecologicamente corretos que são potenciais competidores em aplicações diversas, tais como embalagens, automotivos, móveis e bens de consumo, mercado hoje dominado por produtos derivados de petróleo (SILVA, 2009a).

A indústria automobilística tem demonstrado interesse na utilização de materiais reforçados com fibras naturais, para aplicação em componentes de

revestimentos internos de veículos, como por exemplo, laterais, teto, painel, e também para elevar o conforto e atuar como elemento de acabamento (MOHANTY et al., 2004; KLEBA; ZABOLD, 2004).

Diversos trabalhos e projetos dentro da área de utilização de fibras naturais como reforço em compósitos vem sendo desenvolvidos no Brasil, podendo-se citar entre outros, Luz (2008) estudou o processamento e caracterização de compósitos de polipropileno reforçado com fibras de celulose e palha do bagaço de cana, direcionado para a indústria automobilística, Mulinari (2009) estudou o comportamento, o processamento e caracterização de compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose de bagaço de cana, e Mileo et al (2010) que estudaram a estabilidade térmica de compósitos de poliuretana derivada do óleo de mamona reforçados com celulose e lignina do bagaço de cana-de-açúcar.

Os materiais estruturais devem ter resistência, rigidez e maleabilidade, porém as fibras naturais mostram algumas limitações, pois são hidrofílicas e apresentam baixa compatibilidade com as respectivas matrizes poliméricas hidrofóbicas, necessitando, geralmente de tratamentos químicos para melhorar suas propriedades (SANTOS, 2007).

Dentro do contexto apresentado, as fibras de palha de cana são materiais que possuem ampla possibilidade de aplicação para o desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras naturais.

2.9. Poliuretanos

Os Poliuretanos (PUs) são polímeros pertencentes à classe dos termorrígidos, e podem ser produzidos pela combinação de diversas moléculas mais simples, sendo que os monômeros mais utilizados são isocianatos e polióis (Figura 9), dando assim origem a compostos com a chamada ligação uretana (Figura 10):

Figura 9 – Reação de formação do poliuretano (VILAR,1999).

Figura 10 – Ligação uretana (VIGO; KINZIG1992).

As ligações cruzadas entre os monômeros multifuncionais que ocorrem no processo de cura dos polímeros contribuem para a rigidez, dureza, resistência a solventes, estabilidade térmica e oxidativa do produto final. Tais propriedades também estão relacionadas à densidade de ligações cruzadas e massa molar dos monômeros. Assim, as propriedades finais dos poliuretanos (características físicas e morfológicas) são definidas de acordo com os monômeros escolhidos para sua produção. Assim, quanto maior a funcionalidade dos compostos iniciais, maior será o número de ligações cruzadas resultando em materiais rígidos; quanto maior o tamanho das cadeias monoméricas, mais flexíveis serão os polímeros finais. Conhecendo-se esses fundamentos, os poliuretanos podem ser produzidos das mais diversas formas, como espumas rígidas e flexíveis, adesivos e fibras, e aplicados em vários campos, como arquitetura, biomedicina, e indústria automobilística, aeroespacial e marítima (MOHANTY, 2005; VIGO, 1992).

A produção de PUs utiliza principalmente compostos derivados de petróleo (MOSIEWICKI et al., 2009). Isso tem se tornado um problema ambiental, visto

que se trata de um recurso não renovável (petróleo), e um produto não biodegradável (PU). Para a síntese dos chamados “biopolímeros”, alternativas têm sido estudadas, utilizando-se óleos vegetais (como o óleo de mamona) em vez de polióis obtidos de derivados de petróleo. Dentro do contexto de sustentabilidade, as poliuretanas são obtidas pela utilização de polióis de origem renovável, enquanto os isocianatos são obtidos principalmente de derivados de petróleo. Entretanto, recentes avanços na biotecnologia sugerem que a síntese de isocianatos a partir de fontes renováveis está bem próxima (Raquez et al, 2010) .

2.10. Poliuretana à base de óleo de mamona

A mamona é uma planta originalmente asiática, e largamente produzida em países como Brasil, Índia e China. Por se adaptar a climas tropicais e subtropicais, pode representar uma grande fonte de recursos para países no mundo todo na produção do óleo de rícino (MOHANTY, 2005; VILAR,1999).

O óleo de mamona é um óleo vegetal, é um triglicerídeo natural e não alimentar (MILANESE,2008), que tem recebido bastante atenção de pesquisadores para síntese de poliuretanas. O óleo é extraído da semente (Figura 11) da planta *Ricinus communis* L. pela compressão das sementes ou por extração com solvente. Esse óleo viscoso contém cerca de 90% (m/m) de ácido ricinoléico (por isso também é conhecido com óleo de rícino). O restante, cerca de 10% é constituído de ácidos graxos não hidroxilados, principalmente pelos ácidos oléicos e linoléicos (MILANESE,2008). Este ácido graxo carrega em seu esqueleto grupos hidroxilas, que reagem com grupos isocianatos formando as ligações uretanais (MOSIEWICKI et al., 2009). Os poliuretanos derivados do óleo de mamona são classificados como polímeros termoplásticos e suas propriedades mecânicas e térmicas podem variar de acordo com as matérias primas utilizadas (RAQUEZ et al., 2010).

Figura 11 – Sementes da mamoeira (CAVALCANTE,2005).

O óleo de mamona é um dos óleos vegetais que apresenta vasta aplicação. Serve como matéria-prima para tintas, revestimentos e lubrificantes. Por causa da sua funcionalidade, o óleo é apropriado para uso em reações com isocianatos para produção de poliuretanas elastoméricas, adesivos, tintas e espumas de poliuretano (OGUNNIYI, 2006 e RODRIGES et al., 2005).

Figura 12 – Glicerídeos do óleo de mamona (MILANESE,2008).

A poliuretana à base de óleo de mamona também é utilizada como biomaterial, em implantes e em agentes terapêuticos e é aplicada em dispositivos ópticos e eletrônicos. Algumas espumas semi-rígidas que tem uso potencial em isolamento térmico são produzidas quando a mistura de óleo de mamona/poliéter reage com tolueno diisocianato (OGUNNIYI, 2006 e RODRIGES et al., 2005).

Conhecido internacionalmente por *castor oil*, o óleo de mamona utilizado na síntese de poliuretano produz um polímero semi-sintético que cura a frio, menos agressivo ao homem e ao meio ambiente, pois o óleo é um recurso natural e renovável (FIORELLI, 2002).

2.11. Moldagem por compressão

Ocorrem vários problemas durante o processamento de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais. A obtenção desses materiais exige condições específicas comparado ao processamento, pois as fibras naturais apresentam estrutura essencialmente hidrofílica, incompatível com matrizes hidrofóbicas, podendo haver a formação de aglomerados de fibras (MULINARI,2009).

A escolha do processo de fabricação está fortemente ligada às características da matriz, principalmente à temperatura de trabalho. A técnica de moldagem por compressão aplica-se a polímeros termoplásticos ou termorrígidos. No entanto, a maioria das aplicações atuais destina-se a polímeros termorrígidos. De fato, a moldagem por compressão é o método mais comum de processamento de polímeros termorrígidos. Neste método, o material (fibras e matriz) é colocado dentro do molde que é subsequentemente fechado e mantido a alta pressão. Geralmente o molde é aquecido para iniciar a reação de cura da resina.

A técnica de moldagem por compressão garante alto volume de produção e compósitos com alta qualidade superficial, além de permitir o uso de reforços com diferentes geometrias. Os fatores básicos que influenciam no método são: a taxa de aquecimento do molde, a taxa de compressão, o tempo de gel da resina e o tempo de desmoldagem. Algumas resinas emitem gás durante a cura, o que pode implicar em vazios no produto final. Outro problema diz respeito ao fluxo da resina dentro do mole, que depende da viscosidade da resina e pode influenciar na orientação das fibras (SILVA,2003).

Milanese (2008) estudou o processamento e as caracterizações térmica, física e mecânica de placas laminadas formadas pelas matrizes, poliuretânica a base de óleo de mamona e fenólica, reforçadas com fibras de vidro e sisal. O método de processamento utilizado foi o de moldagem por compressão. Os resultados demonstram que os materiais obtidos possuem melhores propriedades mecânicas que o polímero puro.

3. OBJETIVOS

Geral

Obter a carboximetilcelulose a partir da celulose isolada e branqueada da palha de cana-de-açúcar e avaliar as alterações nas propriedades físicas dos biocompósitos obtidos a partir da poliuretana de óleo de mamona com celulose obtida após a etapa de deslignificação da palha pré-tratada.

Específicos

- Extração da celulose por meio do pré-tratamento por explosão a vapor, deslignificação, tratamento com xilanase e branqueamento com peróxido de hidrogênio e caracterizar quimicamente a palha de cana na sua forma “in natura”, deslignificada, tratada com xilanase e branqueada.
- Obter a celulose branqueada, e a partir desta a carboximetilcelulose. Determinar o ganho de massa na carboximetilação e o grau de substituição da CMC obtida.
- Obter os biocompósitos de poliuretana de óleo de mamona reforçados com celulose da palha de cana-de-açúcar e avaliar as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos materiais obtidos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Segue abaixo um fluxograma que descreve a sequência de trabalho tanto para a obtenção da CMC, quanto para a obtenção dos biocompósitos:

Figura 13 – Fluxograma da obtenção da CMC e dos biocompósitos.

4.1. Pré-tratamento da palha de cana por explosão a vapor

O pré-tratamento da palha de cana foi realizado na Usina Olho D'água, no município de Camutanga/PE, utilizando um equipamento projetado para essa finalidade, de 2,5 m³, munido de aquecimento com vapor vivo e válvula de descompressão súbita, interligado por tubulação a um ciclone de 5 m³.

A palha de cana (140 kg), colhida na plantação da própria usina, foi pré-tratada no reator de 2,5 m³ a 15,3 kgf/cm² (equivalente a 200°C) durante 15 min (Figura 14).

Figura 14 – Foto do reator no qual foi realizado o pré-tratamento por explosão a vapor.

O material recolhido no ciclone foi lavado exaustivamente com água até a total remoção dos açúcares hidrolisados (pentosanas). O material lavado foi filtrado e seco ao ar livre, embalado e transportado para a EEL-USP.

4.2. Deslignificação alcalina da palha de cana

A reação de deslignificação foi realizada em um reator de ferro - carbono revestido de aço inoxidável com capacidade de 350 L (Figura 15) munido com sistema de agitação e camisa de aquecimento com óleo térmico, disponível na EEL-USP. Essa reação foi realizada mantendo-se uma relação sólido-líquido de 1:10 (m/v) e foi utilizada solução de 1,5% de NaOH (m/v). A reação foi feita

como segue: o reator foi carregado com 80L de água e aquecido até 95-98°C. Após o aquecimento, foram adicionados em torno de 10 kg de palha pré-tratada (massa seca) e cerca de 20 L de uma solução contendo ao redor de 1,5 kg de NaOH dissolvido. O volume final de água no reator foi de 100 L, considerando a água adicionada inicialmente, a solução de NaOH e a água presente no bagaço pré-tratado (umidade). A concentração final de NaOH foi de 1,5% (m/v). O reator foi mantido a $100 \pm 2^\circ\text{C}$ por 1 h sob agitação de pás a aproximadamente 100 rpm.

Figura 15 – Foto do reator onde foi realizado a deslignificação com NaOH

Após a reação de deslignificação, o reator foi descarregado e a fração solúvel (licor negro rico em lignina) foi coletada juntamente com a celulose bruta. A mistura foi separada por centrifugação utilizando-se uma centrífuga semi-industrial a 1100 rpm. O licor negro foi coletado e armazenado para posteriores estudos. A fração celulósica foi lavada até que a água de lavagem não apresentasse coloração amarelada, e então armazenada a 4°C para posterior caracterização.

4.3. Atividade enzimática da xilanase

A atividade da xilanase foi determinada pela medida da quantidade de açúcares redutores liberados a partir de xilana, de acordo com o método de BAILEY et al. (1993). Os açúcares redutores foram dosados pelo método do

ácido 3,5-dinitrossalicílico (DNS) (MILLER, 1956). Uma unidade de atividade enzimática é definida como a quantidade de enzima necessária para produzir 1 μ mol de xilose por minuto a 50°C.

4.4. Tratamento com a enzima xilanase

Os tratamentos foram conduzidos em bolsas de polipropileno, em banho termostatzado a 50°C por 2 h. A consistência do meio reacional foi de 10% e utilizou-se tampão fosfato de sódio pH = 7,25 (MORIYA, 2007a). A carga enzimática utilizada foi de 36 UI/g de polpa. Após o tratamento enzimático, a polpa foi filtrada em funil de Buchner e lavada com aproximadamente 1,5 L de água destilada.

A enzima utilizada neste projeto foi gentilmente cedida pela empresa Novozymes (Bagsvaerd, Dinamarca).

4.5. Branqueamento químico

4.5.1. Estágio de extração alcalina

A extração alcalina foi conduzida em béquer com agitação, em banho termostatzado à temperatura de 65°C por 1 h, com hidróxido de sódio a uma concentração de 5% (m/v), com consistência de meio reacional de 5% (m/m) e sob agitação mecânica. Ao término da reação, o material foi filtrado em funil de Buchner e lavado exaustivamente até que o filtrado não apresentasse mais coloração (MORIYA, 2007a).

4.5.2. Estágio de quelação

A um saco de polietileno adicionou-se a polpa seca ao ar, 0,5% de EDTA (m/m em relação à polpa seca) e água destilada a 70°C para ajustar a consistência da massa em 10% (m/m). O pH foi ajustado para 5,0 com H₂SO₄. O recipiente de polietileno foi colocado em banho termostatzado a 70°C por 60 min. Após o cozimento, a polpa foi filtrada e lavada com água destilada a 70°C (BIANCHI, 1999).

4.5.3. Estágio com peróxido de hidrogênio

O estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio foi conduzido em sacos de polietileno em banho termostatzado a temperatura de 70°C, por 60 min, com pH 8-12,2, sob uma consistência de polpa de 3% (m/m) e 5% H₂O₂ (v/v). O H₂O₂ atua como agente de branqueamento, mas é pouco seletivo; ao mesmo tempo que reage com a lignina, oxidando-a e removendo-a, também reage com a fibra celulósica promovendo a despolimerização. Esse efeito pode ser minimizado com o uso de aditivo: 0,1% (m/v) de MgSO₄. O aditivo foi solubilizado em H₂O e adicionado ao meio reacional. Ao final da reação a polpa foi filtrada e lavada com água destilada a 70°C (BIANCHI, 1999).

4.6. Obtenção de CMC

Foram adicionados em um frasco de 500 mL com 3 bocas 5 g de polpa branqueada, 92,5 g de etanol, 3,7 g de água e uma solução de NaOH (5 g de NaOH e 8 g de água). A mistura foi agitada mecanicamente e a temperatura de reação foi de 15° ± 5°C por 1 h. Após a alcalinização, foram adicionados na mistura reacional uma solução de ácido monocloroacético (AMA) e etanol a 50% (m/m), a uma temperatura de 20°±5°C, resultando em uma relação AMA/celulose de 8,8:1 [mol/mol]. A temperatura foi elevada para 60 °C e a reação prosseguiu por 3 h. A suspensão foi filtrada e o produto carboximetilado lavado com misturas metanol/água e seco a temperatura ambiente (MORAIS E CAMPANA FILHO, 1999).

4.7. Adição da celulose às Poliuretanas

As fibras de celulose da palha bruta, obtidas após a etapa de deslignificação, foram trituradas em um moinho de facas, para se obter partículas menores e mais uniformes.

A resina poliuretana à base de óleo de mamona utilizada pode ser curada a frio. Esta apresenta-se sob a forma bi-componente, constando de um polioli e um pré-polímero, fornecidos gentilmente pela Poliquil S/A.

A poliuretana à base de óleo de mamona foi obtida pela mistura em massa, do poliol com o pré-polímero, conforme sua relação estequiométrica de 1,5:1,0 respectivamente. Sua reação de polimerização é exotérmica, ficando em torno de 45°C. Os compósitos foram preparados por moldagem sob compressão. Os componentes da resina poliuretana foram misturados manualmente. Na sequência, adicionou-se a celulose. Essa mistura foi então colocada entre placas planas de vidro que posteriormente foram pressionadas por grampos metálicos após a distribuição da resina com espátula e extração das bolhas com o auxílio de um rolo metálico (Figura 16). As concentrações de celulose adicionadas foram de 5,10,15 e 20% da massa final do polímero. Após a cura, de 48 h, o material foi removido do molde e foram realizadas as análises térmicas, mecânicas e morfológicas. Como desmoldante foram utilizadas folhas plásticas.

Figura 16 – Molde para processamento dos biocompósitos.

Foi preparada também a matriz poliuretânica, sem a adição dos reforços de celulose, obtendo-se assim o polímero puro para comparação com seus biocompósitos.

4.8. Análises

4.8.1. Determinação do rendimento total

O rendimento das polpas obtidas em cada etapa foi determinado pela diferença entre a massa antes da etapa em questão com a massa após o término dessa mesma reação. O rendimento bruto pode ser dado por:

$$R(\%) = \left(\frac{m}{M} \right) * 100 \quad (\text{equação 1})$$

em que: R(%) = rendimento da reação em porcentagem;

m = massa de polpa da etapa em questão (g);

M = massa de polpa da etapa anterior (g);

4.8.2. Composição Química do Material Lignocelulósico

Foi realizada a caracterização química da palha após cada etapa descrita nos fluxogramas de execução. A caracterização química das amostras foi realizada empregando-se a metodologia analítica para bagaço de cana desenvolvida por Rocha et al (1997) e validada por Gouveia et al (2009). A determinação de extrativos na palha in natura foi realizada utilizando-se etanol 95% por 8 h em soxhlet.

Amostras de 2 g de material lignocelulósico (moído a 20 mesh), pesadas com precisão de 0,1 mg, foram transferidas para um béquer de 100 mL e tratadas com 10 mL de H₂SO₄ 72%, sob vigorosa agitação, em um banho termostatzado a 45,0 ± 0,5°C por 7 min. A reação foi interrompida com a adição de 50 mL de água destilada e a amostra foi transferida quantitativamente para um Erlenmeyer de 500 mL, elevando-se o volume de água a 275 mL. Para a completa hidrólise dos oligômeros restantes, o Erlenmeyer foi fechado com papel alumínio e autoclavado por 30 min a 1,05 bar. Após a descompressão da autoclave, o frasco foi retirado e resfriado à temperatura ambiente. A mistura reacional foi filtrada e transferida para um

balão volumétrico de 500 mL que foi completado com a água de lavagem do material retido no filtro. Este balão que contém o hidrolisado foi armazenado para análise posterior de carboidratos.

4.8.3. Determinação de carboidratos e ácidos orgânicos por CLAE

Os hidrolisados obtidos foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando uma coluna Aminex HPX-87H (300 x 7,8 mm, Bio-Rad Laboratories Ltd) em um cromatógrafo Shimadzu LC-10AD. Como fase móvel foi empregado H_2SO_4 0,005 mol.L⁻¹ com fluxo de 0,6 mL.min⁻¹, a 45°C. Os compostos foram monitorados com um detector de índice de refração Shimadzu RID-6 A, sendo os compostos fenólicos presentes nas amostras removidos por cartuchos de extração sólida Sep-Pak C₁₈ (Waters).

Os cromatogramas das amostras foram comparados com o padrão dos açúcares e ácidos orgânicos a serem analisados. A quantificação foi feita através de curvas de calibração de cada composto.

4.8.4. Determinação de lignina insolúvel em ácido

O material insolúvel retido no papel de filtro proveniente da etapa de hidrólise ácida para caracterização química foi lavado com aproximadamente 1,5 L de água destilada, para remoção de ácido residual (até pH próximo de 7), e seco em estufa à temperatura de 105°C até massa constante. A porcentagem de lignina insolúvel em meio ácido foi calculada em relação à massa de material lignocelulósico seco descontando-se a massa de cinzas presente na lignina.

4.8.5. Determinação do teor de cinzas

Os materiais resultantes da etapa de determinação de lignina insolúvel foram colocados em cadinhos de porcelana previamente calcinados e tarados. Em seguida, esses materiais foram calcinados, inicialmente a 400°C e depois por mais 2 h a 800°C. Após a calcinação, os cadinhos foram resfriados em dessecador e a massa de cinzas determinada. A massa real de lignina Klason foi calculada descontando-se a massa de cinzas.

4.8.6. Determinação da lignina solúvel

A quantidade de lignina solúvel foi determinada pela medida de absorbância a 280 nm em um espectrofotômetro UV-visível Perkin Elmer modelo Lambda 25. Uma alíquota de 5 mL do hidrolisado obtido da etapa de hidrólise ácida para caracterização química dos materiais lignocelulósicos foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, juntamente com 50 mL de água destilada e 2 mL de NaOH 6,5 N (pH final próximo a 12).

Após agitação, completou-se o volume com água destilada e essa mistura resultante foi analisada no espectrofotômetro. A equação abaixo foi utilizada para determinar a concentração de lignina solúvel no hidrolisado:

$$C_{Lig} = \frac{(A_{280nm} - \epsilon_{HMF} \cdot C_{HMF} - \epsilon_{Furf} \cdot C_{Furf})}{A} \quad (\text{equação 2})$$

onde: C_{Lig} : Concentração de lignina solúvel no hidrolisado (g/L);
 A_{280nm} : Absorbância do hidrolisado em 280 nm;
 ϵ_{HMF} : Absortividade do hidroximetilfurfural (114 L.g⁻¹);
 $\epsilon_{Furfural}$: Absortividade do furfural (146,85 L.g⁻¹);
 C_{HMF} : Concentração de hidroximetilfurfural no hidrolisado (g/L);
 $C_{Furfural}$: Concentração de furfural no hidrolisado (g/L).
 A: absortividade da lignina para a palha de cana-de-açúcar (19,6 L/g) (ROCHA et al,1997)

4.8.7. Determinação de furfural e hidroximetilfurfural

Furfural e hidroximetilfurfural foram determinados por CLAE, em uma coluna LiChrospher 100 RP-18 (5µm) de 125 x 4 mm (Hewlett-Packard), utilizando-se acetonitrila/água 1:8 (v/v) com 1% de ácido acético como fase móvel, a uma vazão de 0,8 mL.min⁻¹ a 25°C. O hidrolisado obtido foi previamente diluído com água na razão de 1:100, filtrado em membrana de diâmetro de poro de 0,45 µm (Milipore), e injetado com uma válvula Rheodyne equipada com alça de injeção de 20 µL. Os compostos foram detectados a 276 nm, em um detector

UV/Visível Shimadzu SPD-10. As concentrações de furfural e hidrometilfurfural foram determinadas a partir de curvas de calibração obtidas com os compostos puros.

4.8.8. Determinação da perda de componentes

Após a determinação da composição química das polpas após cada etapa descrita nos fluxogramas foi possível determinar a perda de cada componente em cada uma dessas etapas da seguinte forma (COSTA, 2005):

$$P_c = [m_{ci} - m_{cf}] / m_{ci} * 100 \quad (\text{equação 3})$$

onde: P_c = perda do componente

m_{ci} = % do componente inicial * massa inicial de polpa

m_{cf} = % do componente final * massa final da polpa

4.8.9. Determinação do Número Kappa

O número kappa (medida de lignina residual na polpa) foi determinado pela oxidação por permanganato de potássio e titulação com tiosulfato de sódio, seguindo a metodologia padrão Norma TAPPI T236 cm-85.

Amostras das polpas, com massas entre 0,30 e 0,35g (com precisão de 0,1 mg), foram pesadas em béqueres, e cada uma delas foi suspensa em 10 mL de água destilada. Cada suspensão de polpa foi transferida com 140 mL de água para um erlenmeyer de 500 mL que foi mantido a 25°C sob agitação magnética.

Misturou-se 25,00 mL de uma solução padrão de KMnO_4 0,1eq.L⁻¹ (recém preparada) com 25,00 mL de H_2SO_4 4 eq.L⁻¹ em um erlenmeyer de 125 mL, que foi mantido a 25°C sob agitação magnética (solução A).

A solução A foi adicionada quantitativamente a cada erlenmeyer contendo a suspensão de polpa, utilizando-se 50 mL de água destilada para lavar as paredes do erlenmeyer. Após exatos 10 min (medidos com um cronômetro) foram adicionados 5,0 mL de uma solução de KI 1,0 eq.L⁻¹. Essa mistura foi titulada com uma solução padronizada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 eq.L⁻¹ até o próximo

ponto de viragem (desaparecimento da cor castanha). Foram adicionados 2,5 mL de uma solução de amido 2% (m/v) e a titulação continuou até a viragem de azul a incolor.

Adicionalmente foi quantificado o consumo de KMnO_4 sem a adição de polpa (branco), substituindo-se a suspensão de polpa por 150 mL de água destilada e seguindo-se o mesmo procedimento descrito acima.

O número kappa foi determinado pelas equações 4 a 6 (TAPPI,1985).

$$P = [(b - a) * N] / 0,1 \quad (\text{equação 4})$$

$$f = 0,0084 * P + 0,895 \quad (\text{equação 5})$$

$$n^{\circ}k = P * f * [1 + 0,013 * (25 - T)] / W \quad (\text{equação 6})$$

em que: P = volume de KMnO_4 que reagiu (mL);

a = volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido pela amostra (mL);

b = volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido pelo branco (mL);

f = fator de correção determinado para cada P;

N = normalidade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

T = temperatura da análise ($^{\circ}\text{C}$);

W = massa da polpa seca (g);

$n^{\circ}k$ = número kappa;

4.8.10. Viscosidade

Para as determinações de viscosidade das polpas obtidas foi utilizado um viscosímetro Ostwald-Fensk de 200 mL imerso em um banho termostatzado a $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, seguindo-se a metodologia padrão TAPPI (1982).

O líquido foi aspirado até ultrapassar as duas marcas de calibração e deixou-se que ele escoasse. Foi determinado o tempo necessário para o menisco do líquido passar entre as duas marcas, utilizando-se um cronômetro. Conhecendo-se os valores de densidade e viscosidade do H_2SO_4 98% na

temperatura medida, pode-se calcular a constante do viscosímetro pela equação 7. A medida foi repetida 3 vezes.

$$kv = V/(t * d) \quad (\text{equação 7})$$

em que: k = constante do viscosímetro ($\text{cP.s}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{cm}^3$);

V = viscosidade do H_2SO_4 a 25°C = 19,25cP (TAPPI,1982);

d = densidade do H_2SO_4 a 25°C = $1,84 \text{ g.cm}^{-3}$ (WEAST,1984);

t = tempo de escoamento (s);

A viscosidade das polpas foi determinada por método padrão (TAPPI,1982). Em béqueres foram pesados exatamente 0,125 g (com precisão de 0,1 mg) de polpa seca e em seguida foram adicionados 25 mL de etilenodiamina cúprica (solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em Cu^{+2}). A mistura foi agitada magneticamente por 30 min. Após esse tempo, a mistura foi filtrada em cadinho de vidro sinterizado ($n^\circ 3$) e transferida para o viscosímetro, previamente aferido. A solução foi aspirada e o tempo de escoamento medido com um cronômetro como descrito anteriormente.

O cálculo de viscosidade da polpa foi realizado pela equação 8:

$$V = k * t * d \quad (\text{equação 8})$$

em que: V = viscosidade da solução (cP);

k = constante do viscosímetro ($\text{cP.s}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{cm}^3$);

t = tempo de escoamento (s);

d = densidade da solução de celulose ($1,052 \text{ g.cm}^{-3}$ – TAPPI,1982);

4.8.11. Alvura

A alvura das polpas foi determinada de acordo com a norma TAPPI 452 om-98. Os corpos de prova foram preparados seguindo a norma TAPPI T-218 sp-97. Cerca de 3 g de polpa (base seca) foram desagregadas por 5 min, a pH 5,5

e consistência de aproximadamente 0,3%. Após a desagregação, a suspensão de polpa foi vertida em funil de Buchner de 110 mm de diâmetro e filtrada a vácuo. Após a filtração, o funil foi invertido e a polpa liberada utilizando-se fluxo de ar. A folha de prova assim formada foi prensada (10-12 kgf/cm²) durante 90 s e colocada para secar em ambiente protegido da luz. A alvura das polpas foi determinada em um aparelho Photovolt modelo 577. A porcentagem de reflexão foi determinada a 457 nm em cinco pontos diferentes das polpas e os resultados foram apresentados como média destas medidas.

4.8.12. Ganho de massa na carboximetilação

Para a análise do ganho de massa foi utilizado o método gravimétrico, determinando-se as massas das amostras antes e após a reação e utilizando-se a expressão abaixo:

$$\% \text{ Gm} = [(m_{\text{cmc}} - m_p)/m_p] \cdot 100 \quad (\text{equação 9})$$

Onde:

Gm = ganho de massa da reação de derivatização (%)

m_{cmc} = massa seca de carboximetilcelulose (g)

m_p = massa de polpa branqueada (g)

4.8.13. Determinação do grau de substituição da carboximetilcelulose

O grau de substituição da CMC foi determinado pela metodologia padrão ASTM D1439-61T. A um balão de 1 L foram adicionados 108 mL de HNO₃ 68%, e esse balão foi avolumado utilizando-se metanol. Foram agitados 5 g de CMC com 200 mL da mistura metanol/ HNO₃ por 3 h. Após esse tempo, a CMC foi lavada com metanol 70%. 2 g da CMC seca foram adicionados a 200 mL de água destilada e 30 mL de NaOH 1N. Após a dissolução, a mistura foi titulada com HCl 1N. O grau de substituição da CMC foi calculado utilizando-se as equações abaixo (TOGRUL; NURHAN, 2003):

$$DS = \frac{0.162A}{1 - 0.058A} \quad (\text{equação 10})$$

$$A = \frac{BC - DE}{F} \quad (\text{equação 11})$$

Onde:

A = massa de álcali requerida por grama de amostra;

B = volume de NaOH utilizado (mL) ;

C = normalidade da solução de NaOH (N);

D = volume de HCl (mL);

E = normalidade da solução de HCl (N);

F = massa da amostra (g);

4.8.14. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Amostras da polpa branqueada, da CMC obtida e da CMC comercial CpKelco finnfix 30 foram previamente secas em estufa a 60°C, juntamente com KBr, sendo posteriormente resfriadas por 30 min em dessecador com P₂O₅ sob vácuo. Pastilhas de KBr foram preparadas contendo 250 mg de KBr e 1,5 mg de amostra, e compactadas a uma pressão de 10 kgf.cm⁻² sob vácuo.

O mesmo foi feito para a referência, contendo apenas KBr. Em seguida, foram medidos os espectros na região de 4000 a 400 cm⁻¹ em um espectrofotômetro Spectrum One Perkin Elmer. Foi feita a normalização dos espectros a fim de se comparar as amostras.

4.8.15. Análise dos materiais lignocelulósicos por difratometria de raios X (DRX)

Com o propósito de se avaliar a mudança de cristalinidade dos materiais lignocelulósicos após as etapas de pré-tratamento e deslignificação, amostras dos materiais lignocelulósicos em estudo (moídos e devidamente secos) foram preparadas para a análise de difratometria de raios X, utilizando um difratômetro de raios X de marca Shimadzu, modelo XRD – 6000, com um tubo de cobre gerador de raios X com filamento de tungstênio ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite no intervalo angular de 5° a 80° (ângulo de Bragg - 2θ), passo angular de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 1s (equipamento disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP)).

O índice de cristalinidade dos materiais lignocelulósicos foi calculado pela equação 12 (CAO; TAN, 2002; THYGESEN et al., 2005), e as considerações realizadas para o cálculo da diminuição da cristalinidade encontram-se no item 5.3:

$$I_c = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100 \quad (\text{equação 12})$$

onde: I_c : Índice de cristalinidade (%);
 I_{002} : Intensidade do pico no plano cristalino 002 ($2\theta = 22,6^\circ$);
 I_{am} : Intensidade do pico na fase amorfa ($2\theta = 19,0^\circ$).

4.8.16. Termogravimetria (TGA)

As amostras foram analisadas no Instituto de Química de São Carlos/USP, em uma balança termogravimétrica TGA-Shimadzu51H, com uma razão de aquecimento de $20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, em fluxo de nitrogênio no intervalo de temperatura de 15 a 650°C utilizando aproximadamente 10 mg de cada amostra. A análise foi aplicada às fibras de celulose, aos biocompósitos e ao polímero puro, a fim de determinar a perda de massa em cada evento térmico.

4.8.17. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) da fibra de celulose, da matriz poliuretânica e dos biocompósitos obtidos foram realizadas em um calorímetro TA Instruments modelo DSC Q10, disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia/USP, sob atmosfera de nitrogênio a uma razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, aquecendo-se cerca de 5 mg de cada amostra na faixa de temperaturas de 0 a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.8.18. Propriedades mecânicas - Ensaio de flexão

Os ensaios de flexão foram realizados nos equipamentos do Departamento de Engenharia de Materiais da USP – Lorena. Os materiais foram analisados em equipamento EMIC DL3000 (Figura 17), sob a velocidade de $2,8\text{ mm}.\text{min}^{-1}$. Foram analisados no mínimo 5 corpos de prova, com dimensões de acordo com a norma ASTM D 790 (2003), com 13 mm de largura, 130 mm de comprimento e 3-5 mm de espessura. O método de análise de flexão adotado foi o de 3 pontos. A propriedade mecânica de módulo de Young (módulo de elasticidade) foi determinada.

Figura 17 – Equipamento utilizado no ensaio de flexão.

4.8.19. Propriedades mecânicas - Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Ensaio Mecânicos do Departamento de Mestrado em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA, um equipamento da marca EMIC modelo DL10.000 a uma velocidade de $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, com dimensões de acordo com a norma ASTM D 638 – 03 com 13 mm de largura, 165 mm de comprimento e 3 mm de espessura. As propriedades mecânicas de resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade em tração foram avaliadas.

4.8.20. Microscopia eletrônica de Varredura

Amostras dos materiais lignocelulósicos em estudo e a superfície dos biocompósitos fraturados foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM5310, disponível no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais/INPE em São José dos Campos, operando de 15 a 20 kW e utilizando detector de elétrons secundários. As amostras foram fixadas em um suporte com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

4.8.21. Absorção de água

O estudo de absorção de água dos biocompósitos foi realizado de acordo com a norma ASTM D 570. Os corpos de prova foram medidos, pesados e imersos em água destilada, à temperatura ambiente. Em intervalos de tempo pré-determinados, foram retirados da água, pesados em uma balança de precisão ($\pm 0,1 \text{ mg}$) e novamente recolocados no banho. Este procedimento foi repetido durante 69 dias. Ao final do ensaio foi obtida a curva de absorção de água (%) versus tempo de imersão (dias).

5. RESULTADOS

5.1. Obtenção de celulose

Diferentes equipamentos em escala piloto e industrial foram utilizados para as etapas de pré-tratamento e deslignificação em função da disponibilidade e contatos realizados. Porém algumas vezes, os resultados obtidos em equipamentos distintos podem não ser adequadamente comparáveis.

A palha de cana-de-açúcar foi pré-tratada por explosão a vapor na Usina Olho D'água em Pernambuco (colaboração com a UFPE). Após o pré-tratamento, o material recolhido foi lavado exaustivamente com água até a total remoção dos açúcares hidrolisados (hemiceluloses), o rendimento obtido nesta etapa foi de 56,5%.

O material pré-tratado apresentou uma coloração amarronzada diferente da palha *in natura* que possui uma cor levemente amarelada (Figura 18). Essa mudança de cor provavelmente está associada com a quebra química da lignina e extrativos durante o pré-tratamento (SUN et al, 2005). Além disso, essa coloração pode também estar relacionada com os produtos de degradação de açúcares que são gerados em temperaturas elevadas de pré-tratamento (caramelização dos açúcares).

Figura 18 – Foto da palha *in natura* (A) e da explodida a vapor (B).

A análise de composição química das palhas *in natura* e pré-tratada por explosão a vapor, reportada na Tabela 3, juntamente com o rendimento obtido

nesta etapa, revelou que 91,8% da hemicelulose (Tabela 4) presente na palha *in natura* foi solubilizada. Esse tipo de pré-tratamento causa a degradação das hemiceluloses e a transformação da lignina pela alta temperatura (KUMAR, 2009a). Durante a explosão a vapor, as hemiceluloses são parcialmente hidrolisadas pelo ácido acético formado, a altas temperaturas, dos grupos acetil presentes nas polioses (auto-hidrólise). Como a hemicelulose tem uma estrutura morfológica mais amorfa e de maior acesso aos reagentes químicos do que a celulose (FENGEL;WEGENER,1989), a impregnação do vapor provoca a hidrólise preferencialmente das hemiceluloses, removendo-a do material pré-tratado.

Tabela 3 – Composição química da palha *in natura*, da pré-tratada por explosão a vapor, deslignificada, pré-branqueada com xilanase e branqueada com peróxido de hidrogênio.

Componentes da Biomassa	Palha de cana "in natura" (%)	Palha de cana pré-tratada (%)	Palha de cana deslignificada (%)	Palha de cana pré-branqueada com xilanase(%)	Palha de cana branqueada com H ₂ O ₂ (%)
Celulose	38,1 ± 0,2	50,3 ± 0,5	77,3 ± 1,2	77,6 ± 1,9	86,2 ± 1,2
Hemicelulose	29,2 ± 0,3	4,3 ± 0,1	4,9 ± 0,1	4,3 ± 0,1	3,5 ± 0,1
Lignina	24,7 ± 0,2	40,4 ± 0,2	14,8 ± 0,2	14,8 ± 0,1	7,9 ± 0,1
Cinzas	3,4 ± 0,1	5,1 ± 0,1	3,4 ± 0,1	3,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1
Extrativos	4,7 ± 0,2	-	-	-	-
Total (%)	100,1	100,1	100,4	99,7	99,6

* Rendimento da etapa de pré-tratamento: 56,6%. ** Rendimento da etapa de deslignificação: 54,2%.

Rendimento da etapa de pré-branqueamento: 97,7%. *Rendimento da etapa de branqueamento: 66,1%

Além disso, também houve perda de celulose durante o pré-tratamento, que foi de 25,2% (Tabela 4), sendo provavelmente grande parte de celulose amorfa ou de baixa cristalinidade tornando a fração celulósica mais susceptível à ação de outros reagentes. A celulose em temperatura elevada (acima de 170°C) sofre reações de ruptura em sua cadeia polimérica, diminuindo, conseqüentemente, o seu grau de polimerização, além de sofrer também reações de degradação (desidratação dos açúcares levando a hidroximetilfurfural) (FENGEL;WEGENER, 1989). Houve também uma pequena

perda de lignina, cerca de 7%. A lignina é um pouco removida durante o pré-tratamento, pois sofre reações de despolimerização/repolimerização e reações de condensação que limitam sua remoção (KUMAR et al, 2009a).

Observando-se a Tabela 3, pode-se notar que a determinação de extrativos foi somente realizada para a palha *in natura*, ou seja, não foi realizada para as amostras: pré-tratada, deslignificada, tratada com xilanase e branqueada com peróxido; pois para estas, essa determinação é considerada insignificante dentro do desvio padrão das medidas quantitativas realizadas, uma vez que estas substâncias são removidas durante o pré-tratamento.

Tabela 4 – Perda percentual dos componentes da palha *in natura*, da pré-tratada por explosão a vapor, deslignificada, pré-branqueada com xilanase e branqueada com peróxido de hidrogênio.

Etapa	Pré-tratamento (%)	Delignificação (%)	Pré-branqueamento com Xilanase (%)	Branqueamento com H ₂ O ₂ (%)	Total (%)
Celulose	25,2	16,8	2,1	24,5	54,1
Hemicelulose	91,8	37,5	14,7	46,1	97,6
Lignina	7,3	79,9	4,4	64,6	93,7
Cinzas	14,7	64,0	14,1	55,4	88,2

A etapa de deslignificação alcalina foi realizada no reator piloto de 350 L, localizado no Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena – EEL-USP. Ao término da reação de deslignificação, a fração celulósica foi lavada até a água de lavagem não apresentar coloração amarelada. O rendimento obtido nesta etapa foi de 54,2%.

A polpa obtida após a deslignificação apresentou cerca de 14,8% de lignina (Tabela 3), um valor bem menor se comparado a quantidade de lignina presente na palha *in natura*. Aproximadamente 80% (Tabela 4) da lignina presente na palha pré-tratada foi solubilizada durante o processo de deslignificação, fato que também pôde ser verificado pela diminuição do número Kappa; antes era de 63,9, e passou a 42,7 (Tabela 5). Observa-se também que após a etapa de deslignificação deste material pré-tratado houve a remoção de 37,5% (Tabela 4) de hemicelulose.

Porém a solubilização de celulose de aproximadamente 17% (Tabela 4) nesta etapa indica que o processo de delignificação foi muito drástico, acarretando numa perda substancial de celulose por degradação, o que contribuirá para a diminuição do rendimento do processo de obtenção de celulose. Nestas condições, a celulose pode sofrer hidrólise alcalina e, com isso, ocorrer reações de peeling, que são indesejáveis pelas seguintes razões: (1) a hidrólise alcalina promove a cisão da cadeia polimérica, decrescendo drasticamente o comprimento médio da cadeia. Aparentemente houve dissolução de oligossacarídeos formados durante o pré-tratamento por explosão a vapor; (2) nas reações de peeling, as unidades de açúcar com extremidades redutoras das cadeias de polissacarídeos são removidas e, além da perda de açúcares, os carboidratos removidos são convertidos em diversos ácidos orgânicos hidroxilados, os quais reduzem a concentração de álcali efetivo no licor de cozimento (BERGGREN et al., 2003; KNILL; KENNEDY, 2003).

Tabela 5 – Número Kappa e viscosidades da palha da pré-tratada por explosão a vapor, delignificada, pré-branqueada com xilanase e branqueada com peróxido de hidrogênio

Etapa	Pré-tratamento (%)			Delignificação (%)			Pré-branqueamento com Xilanase (%)			Branqueamento com H ₂ O ₂ (%)		
Kappa	63,9	±	0,1	42,7	±	0,8	41,6	±	1,4	14,4	±	0,2
Viscosidade (cP)	2,5	±	0,1	3,9	±	0,3	5,1	±	0,1	4,5	±	0,1

A etapa de tratamento com xilanase conseguiu solubilizar 15% (Tabela 4) da hemicelulose que ainda estava presente na polpa após as etapas de pré-tratamento por explosão a vapor e de delignificação, restando assim 4,3% (Tabela 3) de polioses no conteúdo da polpa. Uma pequena fração de lignina foi solubilizada, cerca de 4,4% (Tabela 4), este fato foi comprovado pela diminuição do número Kappa, que representa o teor de lignina residual. A solubilização de lignina juntamente com a de hemicelulose é devido ao fato de que a remoção da estrutura hemicelulósica pela xilanase separa as ligações de lignina-carboidrato e facilita a remoção de fragmentos de lignina que foram

formados nos tratamentos anteriores (MORIYA, 2007a). A celulose foi pouco solubilizada, cerca de 2% (tabela 4), restando-se assim na polpa obtida após o tratamento com xilanase um conteúdo de 77,6% (tabela 3) de celulose. O rendimento obtido para esta etapa foi de 97,7%.

Tabela 6 – Alvura das polpas deslignificada, pré-branqueada com xilanase e branqueada com peróxido de hidrogênio

Polpa	Deslignificada	Pré-branqueada com Xilanase	Branqueada
Alvura (%)	14,4 ± 0,1	15,7 ± 0,2	38,0 ± 0,1

A solubilização de lignina durante o branqueamento com peróxido foi bem acentuada, aproximadamente 65% (Tabela 4), resultando em uma grande queda do número Kappa (Tabela 5) que passou de 41,6 para 14,4. Também foi verificada a solubilização de boa parte da hemicelulose, em torno de 46% e, também houve a solubilização de 24,5% de celulose (Tabela 4), representada também pela diminuição da viscosidade (Tabela 5) ao final desta etapa. O rendimento obtido nesta última etapa foi de 66,1%, demonstrando que houve considerável perda de massa após o branqueamento, visto que a solubilização dos componentes pela ação do peróxido foi grande e havia ainda muita lignina a ser removida.

Após o estágio com peróxido de hidrogênio o material obtido apresentou-se bem mais claro que o material utilizado nesse estágio (Figura 19). Esse clareamento foi resultado da remoção da lignina e, em menor proporção, das hemiceluloses residuais. Estudos realizados anteriormente a esse trabalho atribuíram a coloração escura de polpas celulósicas à lignina residual e à degradação das hemiceluloses, que dão origem aos compostos cromóforos, conferindo coloração mais escura ao material (ZIOBRO, 1990; PATEL et al., 1993).

Figura 19 – Foto da polpa pré-branqueada com xilanase (A) e da branqueada com peróxido de hidrogênio (B).

A Tabela 6 apresenta a alvura obtida para as polpas deslignificada, pré-branqueada com xilanase e branqueada com peróxido de hidrogênio. A partir dos resultados obtidos pôde-se observar que após a etapa de tratamento com xilanase, não houve um aumento significativo da alvura, porém após o branqueamento, ocorreu um aumento significativo na alvura, sendo que a polpa branqueada apresentou alvura de $38 \pm 0,1\%$ ISO.

A viscosidade está relacionada com o grau de polimerização da celulose (ALVIRA et al, 2009). Analisando-se a Tabela 5, observa-se que os valores de viscosidade obtidos para todas as etapas foram muito baixos. Duas hipóteses foram consideradas para justificar estes resultados. A primeira seria que a lignina estaria impedindo a solubilização da celulose na solução de etilenodiamina cúprica. Para se comprovar esse fato, realizou-se a deslignificação alcalina em laboratório da palha pré-tratada por explosão a vapor com 5% NaOH, a 100°C por 1 h. Também foi realizada mais uma etapa de deslignificação alcalina na polpa já deslignificada, com 3,5% NaOH, a 100°C por 1 hora. Os resultados obtidos não mostraram aumento na viscosidade mesmo com uma maior remoção de lignina. A segunda hipótese é que o pré-tratamento por explosão a vapor teria causado a diminuição da cristalinidade da celulose presente na palha in natura, e com isso, o grau de polimerização da celulose teria diminuído causando a queda da viscosidade (KUMAR et al, 2009b). Silva (2009b) verificou uma grande redução na cristalinidade da palha de cana-de-açúcar quando pré-tratada com ácido diluído, cerca de 48,5%, devido à redução da recalcitrância do material lignocelulósico, sendo provavelmente grande parte da celulose amorfa ou de baixa cristalinidade.

Kumar et al (2009b) avaliaram o efeito de diferentes tipos de pré-tratamento no comprimento das cadeias de celulose, os resultados mostraram redução no grau de polimerização da celulose obtida por diferentes tipos de pré-tratamento, sugerindo que a remoção de xilanas tem um maior impacto no comprimento da cadeia de celulose do que a remoção de lignina.

Figura 20 – Correlação entre o teor de lignina residual (%) e o número Kappa.

A Figura 20 mostra a correlação linear obtida entre os dados de número Kappa e de teor de lignina residual obtidos neste trabalho. O coeficiente de correlação não é ruim, e apesar de possuir somente 4 pontos, é ainda importante pois começa a alimentar um banco de dados para a palha de cana-de-açúcar e para a lignina da palha. Também foi feita a tentativa de correlação entre os dados obtidos neste trabalho e outros trabalhos dentro de nosso grupo de pesquisa (SAAD et al, 2008; MORIYA et al, 2007b; GONÇALVES et al, 2006; FERRETI, 2006), mas o coeficiente de correlação diminuiu.

Na via de processo estudada, foi obtido um material com um alto teor de celulose e baixos teores de hemiceluloses e, principalmente, de lignina, mostrando que a via utilizada foi eficaz na remoção desses dois últimos componentes citados. Por outro lado, ocorreram também perdas significativas de celulose. Esse fato é indesejável, uma vez que o objetivo final do trabalho é

a utilização da celulose, e essa perda acaba afetando o rendimento final do processo, podendo torná-lo inviável.

5.2. Análise morfológica da palha de cana-de-açúcar “in natura”, pré-tratada e deslignificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fotomicrografias da palha de cana-de-açúcar “in natura”, pré-tratada e deslignificada são apresentadas na Figura 21. Fazendo uma análise comparativa das fotomicrografias observa-se uma mudança significativa da estrutura morfológica da palha de cana-de-açúcar quando submetida aos processos de pré-tratamento e deslignificação.

Quando a palha de cana é submetida ao processo de pré-tratamento, ocorre a quebra da estrutura lignocelulósica, e uma grande fração das hemiceluloses é removida, aumentando a acessibilidade às fibras de celulose. Após a etapa de deslignificação alcalina é possível observar grandes quantidades de fibras celulósicas livres, mostrando que a etapa de pré-tratamento seguida da deslignificação pode proporcionar uma melhor disponibilidade das fibras celulósicas para processos subsequentes, tais como a obtenção de derivados de celulose, neste caso a CMC, e a utilização dessa fibra como reforço em biocompósitos.

Figura 21 – Fotomicrografias da palha de cana-de-açúcar “in natura” (A); pré-tratada (B); polpa deslignificada (C); polpa tratada com xilanase (D) e polpa branqueada (E)

Quando a polpa deslignificada foi submetida à etapa de pré-branqueamento utilizando-se a enzima xilanase, pôde ser observado que as fibras que ainda se encontravam em feixe foram desagregadas, com isso praticamente todas as fibras encontravam-se livres (Figura 21). As micrografias das fibras de celulose

branqueadas mostram que as maiores das fibras apresentam-se de formas achatadas com extremos aguçados, como mostra a Figura 21.

As fotomicrografias corroboram com as análises químicas, as quais evidenciam uma grande solubilização dos componentes, tornando as fibras mais expostas a cada etapa de processamento da biomassa e com isso aumentando sua área superficial.

5.3. Determinação da cristalinidade por difração de raios X (DRX)

Os resultados de cristalinidade da palha “in natura”, pré-tratada, designificada, pré-branqueada com xilanase e branqueada com peróxido são reportados na Figura 22.

Figura 22 - Difratogramas de raios X dos materiais

Para determinar se o processo de obtenção da celulose promoveu a diminuição de cristalinidade, algumas considerações devem ser feitas. Considerando que uma amostra de Avicel (100% celulose) possui uma cristalinidade de 83% (RAMOS, 2005) e que a palha in natura possui 38% de celulose com uma cristalinidade de 51%, pode-se dizer que a palha in natura possui 61% de cristalinidade em relação à Avicel. Utilizando esta informação

pode-se obter a cristalinidade esperada da amostra de palha pré-tratada. Para obter a cristalinidade esperada para todas as amostras, de todas as etapas do processo, utilizou-se o mesmo raciocínio, porém utilizando-se a quantidade de celulose e a cristalinidade medida para a etapa anterior. Foi também considerado que hemiceluloses e lignina não contribuem para a cristalinidade total do material lignocelulósico, pois são amorfas, conforme extensamente relatado na literatura (FENGEL;WEGENER,1989).

Utilizando-se os dados obtidos da composição química de celulose na palha pré-tratada, deslignificada, tratada com xilanase e na branqueada, pode-se determinar a cristalinidade esperada, calculada conforme descrito anteriormente, e a diferença entre esse valor com o dado real de cristalinidade obtido está relacionada com a diminuição da cristalinidade promovida com o processo em questão, conforme indicado nas equações 13 e 14:

$$I_{ce} = CQ_{\text{celulose}} * (61/CQ_{\text{cel.ea}}) \quad (\text{equação 13})$$

$$Dc = I_{ce} - I_{c_{\text{medida}}} \quad (\text{equação 14})$$

Onde:

I_{ce} = Índice de cristalinidade esperada

CQ_{celulose} = Composição química da celulose

$CQ_{\text{cel.ea}}$ = Composição química da celulose da etapa anterior (ex: para materiais pré-tratados, a etapa anterior é a composição química da palha in natura; para amostras deslignificadas a etapa anterior é a composição química do bagaço pré-tratado)

Dc = Diminuição da cristalinidade

$I_{c_{\text{medida}}}$ = Índice de cristalinidade medida nos experimentos

Essas considerações diferem um pouco do raciocínio levantado por Maziero (2010), mas levam a conclusões e dimensões de redução de cristalinidade semelhantes.

Os dados de cristalinidade medida, cristalinidade esperada bem como a diferença entre elas encontram-se na Tabela 7. Observando os resultados, pôde-se evidenciar que durante todo o processo de obtenção da polpa branqueada houve grande diminuição da cristalinidade da celulose, sendo que a diminuição total, ao final de todas as etapas, foi de 78%. As etapas que promoveram a maior diminuição da cristalinidade foram a de pré-tratamento e de deslignificação. Isso mostra que o objetivo das etapas de pré-tratamento e deslignificação é aumentar o tamanho dos poros e reduzir a cristalinidade da celulose, de forma a melhorar a acessibilidade às fibras (HAHN-HÄGERDAL et al., 2006). Durante a etapa de tratamento com xilanase, houve uma pequena redução da cristalinidade, muito inferior à redução observada nas etapas de pré-tratamento e de deslignificação. O mesmo foi constatado para a polpa branqueada com peróxido de hidrogênio. A remoção de xilanas ou mesmo de lignina não deveria interferir na cristalinidade total. Assim, o que se observa é que os processos de branqueamento interferem também na cristalinidade da celulose, quer seja pela remoção da hemicelulose interferir na estrutura cristalina da celulose, destruindo-a, quer seja pela oxidação da lignina promover algum entumescimento das fibras que também reduz a cristalinidade da celulose, em uma extensão bem menor que a causada pelo pré-tratamento inicial.

Tabela 7 – Cristalinidade medida, esperada e diferença de cristalinidade.

Amostra	Palha "in natura"	Palha pré-tratada	Deslignificada	Pré-branqueada com xilanase	Branqueada
Cristalinidade medida (%)	51,5	50,6	58,8	67,4	73,8
Celulose (%)	38,1	50,3	77,3	77,6	86,2
Cristalinidade esperada (%)	51,5	81,9	93,7	71,0	82,0
Diminuição da cristalinidade (%)	0,0	31,3	34,9	3,6	8,2

5.4. Obtenção da Carboximetilcelulose (CMC)

A polpa branqueada obtida foi utilizada para obtenção de carboximetilcelulose. Para tanto, foram utilizados 5 g de polpa de palha de cana branqueada de acordo com uma sequência de branqueamento livre de cloro (TCF). Obteve-se 7,23 g de carboximetilcelulose, que correspondeu a um ganho de massa de 44,6%.

Nos derivados de celulose ocorre a introdução de grupos funcionais ou ramificações na cadeia da molécula. Na reação de obtenção de CMC, o hidrogênio da hidroxila da celulose é substituído pelo grupo $-\text{CH}_2\text{COONa}$. A introdução do grupo funcional na celulose resulta na obtenção de um produto de massa molar maior do que a celulose de partida, fazendo com que haja um ganho de massa.

A reação de carboximetilação ocorre pela substituição de um átomo de hidrogênio por um grupo carboximetila. A Figura 23 apresenta os espectros de infravermelho da CMC comercial CpKelco Finnfix 30, da CMC obtida neste trabalho e da polpa branqueada. Nestes espectros foi possível observar um aumento na absorbância da banda na região relativa ao estiramento axial O-H em 3600 cm^{-1} . Era esperada a diminuição dessa absorbância, devido à eterificação dos grupos O-H da celulose por grupos carboximetílicos, o que não ocorreu provavelmente pela presença de umidade na amostra analisada. Também foi observado o deslocamento dessa banda em 3600 cm^{-1} para a região em torno de $3650\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$. Esse deslocamento ocorreu devido à diminuição das ligações de hidrogênio intramoleculares existentes na estrutura da celulose. Uma banda característica das ligações C-O e C-O-C típica de éteres foi evidenciada na região de $1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, confirmando a substituição.

A introdução do grupo $-\text{CH}_2\text{COONa}$ na estrutura da celulose (grupo que possui a ligação carbonila inserida no grupo carboxilato) absorve na faixa de $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ devido à deformação axial assimétrica e essa banda diferencia basicamente o espectro da celulose (polpa branqueada) com o da CMC.

Figura 23 – Espectro de Infravermelho da CMC comercial CpKelco Finnfix 30, da CMC obtida neste trabalho e da polpa branqueada

De acordo com as especificações da CMC comercial da marca CpKelco, esta CMC possui grau de substituição 0,65 a 0,90. Esta CMC comercial é um aditivo versátil que pode ser aplicado em muitos campos industriais devido à habilidade de reter água e a capacidade de engrossar líquidos, possui a propriedade de regular fluxos, estabiliza dispersões e atua como agente formador de filme.

O grau de substituição é fator determinante na solubilidade da CMC em água, abaixo de aproximadamente 0,4, o polímero é maleável, mas não é solúvel, acima desse valor a CMC é totalmente solúvel e sua afinidade com a água cresce de acordo com o aumento do grau de substituição (WARING;PARSONS, 2001).

O grau de substituição da CMC obtida foi avaliado por meio da metodologia ASTM D1439-61 T. De acordo com esta metodologia a CMC obtida possui grau de substituição 0,48 e a CMC comercial CpKelco Finnfix 30 de 0,46. Como o grau de substituição da CMC obtida neste trabalho foi bem próximo ao grau de substituição obtido para CMC comercial, provavelmente a CMC obtida a partir da palha de cana poderia ser utilizada para as aplicações descritas anteriormente. Togrul e Arslan (2003) estudaram a produção de

carboximetilcelulose a partir da polpa de beterraba. O grau de substituição (GS) foi determinado pela mesma metodologia utilizada neste trabalho. Os GS obtidos variaram de 0,1020 a 0,6670 dependendo do solvente utilizado, da concentração de álcali, da quantidade de cloroacetato de sódio, da temperatura e do tempo de reação.

Foi realizado um teste de corpo de prova (MACHADO, 2000) com a CMC de palha obtida neste trabalho. Neste teste verifica-se a afinidade da CMC com a água. Em um béquer colocou-se água e uma ponta de espátula de CMC na água. A amostra de CMC dissolveu-se completamente na água e ficou com um aspecto gelatinoso. A dissolução da amostra de CMC obtida a partir da polpa de palha em água confirma o sucesso na obtenção desse derivado de celulose, pois a celulose (polpa de palha) mesmo sendo um material polar não dissolve em água e a CMC por ser uma molécula polar tem grande afinidade com a água.

5.5. Biocompósitos

5.5.1. Análises Térmicas - Termogravimetria (TGA)

As análises térmicas são importantes ferramentas de caracterização de materiais poliméricos, pois a estabilidade térmica dos mesmos consiste em propriedade importante para avaliar possíveis aplicações. A termogravimetria (TGA/DTG) foi utilizada para verificar a estabilidade térmica e degradação dos compósitos, das fibras de celulose e do PU puro. Na Figura 23 está demonstrada a curva termogravimétrica das fibras de celulose.

Figura 24 – Curva de TGA das fibras de celulose

A curva de TGA obtida para as fibras de celulose mostrou que, abaixo de 100°C, a perda de massa está associada a perda de água devido à umidade das fibras. Apesar das fibras serem secas ante da análise, a total eliminação de água é dificultada pelo caráter hidrofílico das fibras (RAZERA,2006). Além disso é possível observar na curva de TGA que as fibras de celulose possuem estabilidade térmica até aproximadamente 275°C, quando ocorre o início da decomposição térmica, correspondente ao início da decomposição de polioses (hemiceluloses), seguida de celulose. Em torno de 350°C observa-se o início de outro processo de decomposição, provavelmente envolvendo ligações da lignina, prosseguindo rapidamente com o aumento da temperatura.

Figura 25 – Curva de TGA do PU puro e dos biocompósitos obtidos.

As curvas de TGA obtidas para o PU puro e para os compósitos obtidos neste trabalho podem ser observadas na Figura 24. A pequena perda de massa até 100°C está relacionada à umidade relativa ao material. Após essa temperatura, pode ocorrer ainda a volatilização de algumas moléculas de água fortemente ligadas às fibras. Comparando-se as curvas de TGA do PU puro e dos compósitos reforçados com fibras de celulose são observados comportamentos semelhantes. As curvas de TGA indicam que o processo de decomposição da matriz poliuretânica ocorre em somente um estágio, enquanto que para os compósitos obtidos esse processo se dá em dois estágios. O primeiro estágio corresponde à decomposição das fibras e o segundo da matriz. Pode-se notar que ao inserir uma maior quantidade de reforço na matriz houve uma redução na estabilidade térmica do compósito.

Tabela 8 – Dados obtidos das curvas termogravimétricas dos materiais.

Amostras	Perda de Massa (%)					
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Celulose	7,44	7,69	16,37	79,42	82,58	83,79
PU puro	0,22	0,67	8,58	47,62	91,06	93,22
PU + 5% de celulose	0,62	0,96	8,39	48,83	90,28	92,55
PU + 10% de celulose	0,79	1,56	9,75	52,00	92,61	94,72
PU + 15% de celulose	1,10	1,45	8,99	51,47	87,47	89,34
PU + 20% de celulose	1,51	2,01	8,52	52,18	83,59	85,57

A Tabela 8 mostra a perda de massa dos materiais para cada faixa de temperatura. Analisando-se a Tabela 8 observa-se até 300°C, a poliuretana perde pouca massa, mas a partir desta temperatura a perda de massa é rápida. A adição de reforço na matriz diminui a estabilidade térmica do compósito.

Considerando que a maior parte da água perdida provém da celulose incorporada, é esperado que aumente a perda a 100°C devido a isso. Assim, se nas temperaturas de 200°C, 300°C e 400°C for subtraída a perda de água a 100°C, temos um comportamento interessante (Tabela 9).

Tabela 9 – Diferenças entre perdas de massa (%)

Amostras	200°C	300°C	400°C
PU puro	0,45	8,36	47,4
PU + 5% de celulose	0,34	7,77	48,21
PU + 10% de celulose	0,77	8,96	51,21
PU + 15% de celulose	0,35	7,89	50,37
PU + 20% de celulose	0,5	7,01	50,67

Observando a Tabela 9, nota-se que a adição de 5% de celulose torna o compósito mais estável até 300°C e, a adição até 20% de celulose diminui a instabilidade térmica. O interessante é que ao se observar os valores a 400°C, a perda de massa descontada a umidade no compósito reforçado com 20% é somente 7% maior que o PU puro.

5.5.2. Análises Térmicas - Calorimetria Exploratória Diferencial

Os compósitos reforçados com as fibras de celulose, as fibras de celulose e a matriz poliuretânica foram analisados por calorimetria exploratória diferencial.

Figura 26 – Curva de DSC da fibra de celulose

A Figura 26 mostra a curva de DSC da fibra de celulose (polpa designificada). Essa curva apresenta um pico endotérmico que corresponde à entalpia de desidratação. O primeiro pico exotérmico da curva de DSC está relacionado à decomposição das hemiceluloses e celulose. Por meio da caracterização química, verificou-se que após a etapa de deslignificação ainda estavam presentes na polpa cerca de 4,9% de lignina e 14,8% de hemicelulose, esses resultados corroboram a curva de DSC obtida, já que o segundo pico exotérmico está provavelmente relacionado à decomposição térmica da lignina (RAZERA,2006). Segundo a literatura (FENGEL; WEGENER, 1989), a curva do fluxo de calor, em relação à temperatura das fibras de celulose proveniente da madeira, mostra picos endotérmicos em 126 e 325°C. Comparando-se as duas curvas é observado que a curva das fibras de celulose proveniente da palha de cana de açúcar apresenta os mesmos picos das fibras de celulose proveniente da madeira, porém com picos em temperaturas diferentes (97 e 373°C).

As curvas de DSC dos compósitos reforçados com fibras de celulose e do PU puro são mostradas na Figura 27.

Figura 27 – Curvas de DSC da matriz poliuretânica e dos biocompósitos obtidos.

A curva de DSC do PU puro indica duas temperaturas de transição vítrea (T_g), uma próxima a 40 °C, e uma mais alta por volta de 163,7 °C. O fato da análise de DSC apresentar duas temperaturas de transições vítreas, uma em baixa temperatura e outra em alta temperatura, significa que a estrutura do polímero é constituída por duas "fases": uma borrachosa, devido à presença de gel do polioli; e outra "fase" rígida, característica dos agrupamentos uretânicos do PU. Segundo a literatura, a temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura com a qual um polímero amorfo deixa de ser frágil e vítreo e se torna menos rígido e borrachoso. Quando um polímero é aquecido acima da T_g , a rotação molecular em volta de ligações simples apresenta uma maior mobilidade. A presença de estruturas rígidas no polímero, como por exemplo os grupos fenóis, e a presença de ligações intermediárias, podem aumentar a T_g (STUART, 2003). A decomposição térmica da matriz é iniciada acima de 300°C.

Comparando-se as curvas de DSC dos compósitos reforçados com fibras de celulose com o PU puro, é observado um pequeno pico exotérmico próximo

a 100°C, pico que tem sua área aumentada conforme a carga de celulose adicionada aumenta. Muito provavelmente a celulose dificultou a cura do polímero (formação das ligações uretanas), dificultando a mobilidade das moléculas, e quando a temperatura foi aumentada, com o aumento da mobilidade das moléculas, houve a continuação do processo de cura, justificando a presença do pico em questão. Também foi observada a decomposição térmica da matriz acima de 300°C, provavelmente acima desta temperatura também houve decomposição térmica da celulose.

5.5.3. Ensaios mecânicos dos materiais compósitos - Resistência a Flexão

O estudo da resistência à flexão dos compósitos foi importante, pois permitiu avaliar o comportamento do material de resistir à força de dobramento aplicada perpendicularmente ao seu eixo longitudinal. A força de tensão induzida pela carga de flexão é uma combinação de forças de compressão e tensão.

As propriedades de flexão dos compósitos foram influenciadas pela quantidade de reforço inserida na matriz. Num primeiro momento, a intenção era inserir de 10 a 50% de celulose como reforço na matriz poliuretânica, porém durante a obtenção dos compósitos foi observado que seria muito difícil a obtenção de compósitos com reforços acima de 20%, já que a dispersão da celulose é prejudicada. Por isso, optou-se por inserir 5,10,15 e 20% de fibras na matriz poliuretânica.

Figura 28 – Corpos de prova obtidos para o ensaio de flexão.

A Figura 28 evidencia os corpos de prova que foram obtidos para ensaios de flexão. Como a quantidade de reforço variou nos compósitos, o aspecto visual dos compósitos também variou.

Figura 29 – Ensaio de flexão.

Foi observado que, os corpos-de-prova da resina poliuretana pura e dos compósitos não apresentaram ruptura na carga máxima. Como os corpos-de-prova apresentaram baixa resistência à flexão e grande deslocamento sem sofrer ruptura (Figura 29), a resina poliuretana pode ser caracterizada como material frágil.

Tabela 10 – Valores do Módulo de Young (módulo de elasticidade)

Amostra	Módulo de Young (MPa)
PU Puro	163,7 ± 25,1
PU + 5% celulose	171,0 ± 9,7
PU+ 10% celulose	182,2 ± 22,9
PU+ 15% celulose	314,8 ± 36,5
PU + 20% celulose	354,5 ± 25,1

A inserção de fibras de celulose na matriz mostrou que os compósitos ficaram mais rígidos, quando comparados à matriz pura, já que o Módulo de Young, mostrado na Tabela 9, aumentou com o aumento da porcentagem de reforço inserido na matriz, ficando evidente que a inserção das fibras de celulose influenciou nas propriedades mecânicas.

Para a realização da análise fractográfica, corpos de prova do teste de flexão foram levados à ruptura. A Figura 30 mostra a região da fratura, onde foi evidenciado que houve uma má dispersão das fibras na matriz, fibras fraturadas ao longo da matriz, uma boa interação fibra-matriz, além da presença de muitas bolhas. Não foi evidenciada a presença de “pull out” (arrancamento de fibras).

Figura 30 – MEV dos biocompósitos após ensaio de flexão: PU puro (A); PU + 5% celulose (B); PU + 10% celulose (C); PU + 15% celulose (D) e PU + 20% celulose (E) (Continua)

Figura 30 (Continuação) – MEV dos biocompósitos após ensaio de flexão: PU puro (A); PU + 5% celulose (B); PU + 10% celulose (C); PU + 15% celulose (D) e PU + 20% celulose (E)

5.5.4. Ensaio mecânico dos materiais compósitos - Resistência a tração

As curvas de tensão em função da deformação da poliuretana e dos compósitos com fibras de celulose de palha de cana são apresentadas na

Figura 31. As curvas representativas do comportamento geral observado nos ensaios se encontram na Figura 32. As propriedades mecânicas de resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento, determinadas nestes ensaios, são apresentadas na Tabela 11. As propriedades mecânicas de tração da matriz poliuretânica também foram determinadas e servem como referência para as análises.

Figura 31 – Curvas de tensão em função da deformação da poliuretana e dos biocompósitos (Continua)

Figura 31 (Continuação) – Curvas de tensão em função da deformação da poliuretana e dos biocompósitos

Figura 32 – Gráfico comparativo das curvas de tensão em função da deformação da poliuretana e dos biocompósitos

Analisando-se os dados da Tabela 11 observa-se que a resistência à tração dos compósitos reforçados com as fibras de celulose aumentou em até 146% quando comparada ao PU puro. Com relação ao módulo de elasticidade, foi observado um aumento desta propriedade em relação ao poliuretano puro, com acréscimos de até 220%. Como consequência, houve uma significativa redução do alongamento. O aumento do módulo de elasticidade dos compósitos em relação à matriz deve-se ao efeito de reforçamento das fibras, em outras palavras, um material de maior módulo, as fibras, substitui o de menor módulo, a matriz. Silva (2003) estudou a obtenção de compósitos de poliuretano de óleo de mamona reforçados com fibras de coco e sisal, variando o comprimento, a geometria e o tratamento das fibras, e obtiveram resultados bastante satisfatórios em relação a matriz pura: módulos de elasticidade variando entre 2,0-15,5 GPa, resistência à tração variando entre 21,0-120 MPa e Alongamento total variando entre 1,1-3,0%.

Tabela 11 – Propriedades mecânicas de tração

Amostras	Alongamento no limite de resistência à tração (%)	Limite de resistência à tração (MPa)	Alongamento na segunda queda de tensão (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PU Puro	25,4 ± 7,1	2,4 ± 0,1	-	37,6 ± 4,2
PU + 5% de celulose	7,6 ± 3,1	2,5 ± 0,4	25,5 ± 6,8	56,8 ± 12,0
PU + 10% de celulose	9,5 ± 3,2	2,7 ± 0,7	25,6 ± 6,7	59,1 ± 9,0
PU + 15% de celulose	10,7 ± 1,4	5,5 ± 0,8	25,6 ± 6,8	113,7 ± 18,0
PU + 20% de celulose	9,4 ± 1,9	5,9 ± 1,5	25,5 ± 6,8	120,0 ± 26,9

Observando a Figura 31, pode-se observar que durante os ensaios para os materiais reforçados com celulose ocorreram duas grandes quedas bruscas de tensão, que foram demonstrados na Tabela 11 como dois pontos de alongamentos distintos. Durante o ensaio pôde-se verificar forte atuação da carga de reforço nas propriedades mecânicas do material, entretanto há um momento em que esse reforço para de atuar, e ocorre uma primeira queda brusca de tensão, provavelmente resultado de uma trinca e, continuando o ensaio somente com a atuação da matriz atinge-se uma determinada tensão, na qual o corpo de prova fratura e com isso, ocorre uma segunda queda brusca de tensão, que pode ser observada na Figura 30 em todos os gráficos de ensaio dos compósitos. Os gráficos obtidos se assemelham aos gráficos obtidos para ensaios de pushout, onde é aplicada uma carga compressiva sobre um material compósito de matriz metálica. Em geral, a carga aumenta linearmente até que ocorra o *debonding* (descolamento), o qual é usualmente associado à uma queda na força medida em que a fibra é empurrada para fora do espécime (ASTM,2002).

O alongamento na tensão máxima dos compósitos diminuiu comparado ao PU puro. Essa diferença no alongamento ocorreu devido à quantidade de reforço inserido na matriz e à interação entre fibra/matriz, a qual contribui para o aumento da resistência.

A interação entre a fibra e a matriz dos compósitos foi analisada por MEV após a fratura, como mostra a Figura 33.

O estudo da fratura através do MEV revela áreas nas quais ocorreram algumas das possíveis falhas. As superfícies da fratura dos compósitos podem ser visualizadas na Figura 33. Os vazios que podem ser evidenciados nas

imagens são devido à presença de bolhas, SILVA et al (2006) também observaram a presença de vazios no compósito obtido com poliuretana de óleo de mamona reforçado com fibra de coco. As bolhas são formadas principalmente devido ao caráter hidrofílico das fibras naturais e a alta reatividade da poliuretana com água (SILVA et al, 2006). Também foi evidenciada a má dispersão das fibras na matriz, provavelmente resultado do tipo de processamento escolhido para obtenção dos materiais, além da presença de pull-out (arrancamento de fibras).

Figura 33 – MEV dos biocompósitos após ensaio de tração: PU puro (A); PU + 5% celulose (B); PU + 10% celulose (C); PU + 15% celulose (D) e PU + 20% celulose (E) (Continua)

Figura 33 (Continuação) – MEV dos biocompósitos após ensaio de tração: PU puro (A); PU + 5% celulose (B); PU + 10% celulose (C); PU + 15% celulose (D) e PU + 20% celulose (E)

Nas condições de processamento de laboratório, o percentual máximo de fibras utilizado foi de 20%. Acima desse percentual surgem dificuldades no molhamento das fibras pela matriz, eliminação de bolhas e compressão do material na espessura desejada. Estas dificuldades devem-se principalmente

ao pouco tempo disponível para o processamento do compósito, que depende principalmente do tempo de gel da resina. As possíveis soluções para estes problemas seriam aumentar o tempo de gel da resina, o que depende do fabricante, e utilizar equipamentos de maior capacidade.

5.5.5. Estudo de Absorção de água dos compósitos

A absorção de água em polímeros é avaliada pela absorção de umidade, resultando no aumento das dimensões da peça, o que prejudica sua aplicação em trabalhos de precisão. Além disso, a variação do teor de umidade pode provocar uma rede de microfraturas na superfície dos compósitos que pode alterar suas propriedades elétricas e mecânicas. A absorção é mais fácil quando a molécula do polímero apresenta grupamentos capazes de formar ligações de hidrogênio. Por exemplo, peças de nylon, de celulose, ou de madeira podem absorver umidade, mudando de dimensões. Por outro lado, a absorção de água pode aumentar muito o peso do material polimérico. Por este motivo, estudou-se neste trabalho a influência da absorção de água nos compósitos.

A absorção de umidade para os plásticos, em geral, é baixa, enquanto que os materiais lignocelulósicos possuem a tendência de absorver umidade, pois são constituídos principalmente por celulose, lignina e hemicelulose que absorvem a umidade (hidrofílicos) entre 6 e 14% (MULINARI,2009).

Materiais lignocelulósicos mudam as suas dimensões quando absorvem umidade, porque a parede celular destes materiais possui grupos hidroxila que interagem com água por meio de ligações de hidrogênio.

A Figura 34 mostra as curvas de absorção de água por imersão realizadas nos compósitos de poliuretana, obtida a partir do óleo de mamona, reforçados com fibras de celulose.

Figura 34 – Curvas de absorção de água em função do tempo obtidas para os biocompósitos reforçados com fibra de celulose

A porcentagem de absorção de água nos compósitos foi calculada a partir da Equação 15:

$$\Delta M(\%) = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100, \quad (\text{equação 15})$$

onde: ΔM é a absorção de água, M_i e M_f correspondem as massas das amostras antes e após a imersão em água.

Na Figura 34 pôde ser observado um aumento no nível de absorção de água com o aumento da quantidade de fibras ao longo de 69 dias. O percentual máximo de absorção foi de aproximadamente 40% para o compósito com 20% de fibras de celulose de palha de cana. Para a matriz poliuretânica pura, foi observada uma absorção de água de aproximadamente 30%, um valor relativamente alto se comparado a dados encontrados na literatura para o mesmo material (SILVA, 2003), provavelmente ligado ao fato da reação de cura da matriz não ter sido completa, como pôde ser verificado pela análise de DSC, e com isso o gel de poliálcool residual ainda presente na matriz pode ter levado a uma alta absorção de água deste material.

Silva (2003) realizou o processamento e a obtenção de compósitos formados por uma resina de poliuretana derivada de óleo de mamona e fibras de sisal e coco, tratadas com hidróxido de sódio, utilizando o processamento de moldagem por compressão e uma relação 1:1, em massa, de poliol:diisocianato; a absorção de água observada para a matriz foi de menos de 1%, e para os compósitos variou entre 2 e 17%. Foi também observado que os resultados de absorção obtidos neste trabalho são muito altos se comparados aos resultados obtidos para ensaios de absorção de água para diferentes matrizes poliméricas, tais como o polietileno de alta densidade (MULINARI,2009) e o polipropileno (LUZ,2008).

Entre os componentes principais das fibras lignocelulósicas, a hemicelulose é a principal responsável pela absorção de umidade da fibra, ainda que a lignina e a celulose não cristalina tenham também sua importância (DAS et al, 2000). As etapas de pré-tratamento e deslignificação extraem parte da hemicelulose e, desta forma, seria esperado uma redução no nível de absorção de umidade da fibra. Pode ocorrer que, com a extração da hemicelulose da fibra, a celulose torne-se mais exposta e conseqüentemente mais acessível à ação da água, o que resulta em um maior nível de absorção, o que também corrobora as análises químicas e considerações sobre a cristalinidade realizadas nos itens anteriores. Porém, quando as fibras estão inseridas no compósito, além das características da fibra, é de fundamental importância a qualidade da interface fibra/matriz. Quanto maior a adesão na interface, menor o nível de absorção de água. O tratamento alcalino, além de remover impurezas e extrair parte dos componentes das fibras lignocelulósicas, produzindo uma superfície mais rugosa, pode ainda conduzir à desfibrilação, ou seja, separação do feixe de fibrilas que compõem a fibra, o que aumenta a área superficial efetiva. Isto permite que a matriz penetre na fibra e se deposite na sua superfície e regiões interfibrilares, diminuindo a probabilidade da ocorrência de microvazios na interface que poderiam alojar moléculas de água. Em outras palavras, diminui a capacidade de absorção de água do compósito.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos foi possível concluir que:

1. A via estudada para obtenção de celulose se mostrou promissora, porém modificações no processo devem ser realizadas a fim de se evitar a perda de grandes quantidades de celulose;
2. O pré-tratamento por explosão a vapor foi eficiente na solubilização da hemicelulose, porém houve também significativa perda de celulose, uma vez que o equipamento não estava otimizado para essa finalidade. Esta etapa foi responsável por grande perda na cristalinidade da celulose;
3. O tratamento com xilanase proporcionou separação das ligações lignina-carboidrato, facilitando assim a remoção de fragmentos de lignina formados durante os tratamentos anteriores, e também sendo responsável parcialmente pela diminuição da cristalinidade da celulose;
4. O branqueamento com peróxido provocou grande diminuição no teor de lignina residual e aumento da alvura da polpa obtida ao fim do processo de obtenção de celulose, contribuindo em pequena extensão para a diminuição da cristalinidade da celulose;
5. As análises de DRX e morfológicas (MEV) comprovaram a grande diminuição da cristalinidade durante todo o processo de obtenção da celulose, e principalmente após as etapas de pré-tratamento e deslignificação;

6. A CMC obtida teve um ganho de massa de 44,6% em relação a polpa branqueada. O grau de substituição da CMC obtida foi bem próximo ao grau de substituição obtido para CMC comercial, demonstrando o sucesso na obtenção deste derivado de celulose;
7. Os resultados obtidos por termogravimetria mostraram que o processo de decomposição da matriz se dá em uma etapa e o dos compósitos ocorre em duas. A decomposição térmica da matriz é iniciada acima de 300°C;
8. Nas análises de DSC da matriz poliuretânica pura foram observadas duas temperaturas de transição vítrea (T_g), devido ao polímero possuir duas fases em sua estrutura, uma borrachosa e a outra rígida;
9. Ao se comparar as curvas de DSC do polímero puro e dos biocompósitos obtidos, pôde-se observar que provavelmente a celulose dificulta o processo de cura da matriz;
10. A inserção de fibras de celulose na matriz mostrou que os compósitos ficaram mais rígidos, ficando evidente que a inserção das fibras de celulose influenciou nas propriedades mecânicas tanto de tração e flexão. A região da fratura mostrou através da análise por MEV que houve uma má dispersão das fibras na matriz, fibras fraturadas ao longo da matriz e uma boa interação fibra-matriz. Foi observada a presença de bolhas, que são resultado do caráter hidrofílico das fibras e da alta reatividade da poliuretana com água.
11. No estudo de absorção de água, foi observado grande nível de absorção de água com o aumento da quantidade de fibras, devido principalmente ao caráter hidrofílico das fibras de celulose. Para a matriz pura, também foi observada um alto nível de absorção de

água, provavelmente ligado ao fato da reação de cura da matriz não ter sido completa, como foi verificado pela análise de DSC.

12. Por se tratar de um material ainda pouco estudado, as tendências de aproveitamento serão seguidas, mesmo com informações não totalmente favoráveis.
13. A química do processo de isolamento dos constituintes da palha e a caracterização dessas frações também se mostra importante para contribuir para o conhecimento da área.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Por se tratar de um material ainda pouco estudado, as tendências de aproveitamento da palha de cana-de-açúcar devem ser seguidas, mesmo com informações não totalmente favoráveis.

Avaliar a aplicação da CMC obtida em produtos industriais.

Avaliar possíveis aplicações para os biocompósitos obtidos.

Considerar os processos de branqueamento em projetos futuros, como etapas de pré-tratamento, se forem combinados com outras formas mais eficientes de descristalização da celulose.

Determinar a cinética de cura da poliuretana derivada do óleo de mamona.

Estudar profundamente mecanismo de fratura dos biocompósitos durante os ensaios mecânicos.

Avaliar a inserção das fibras de celulose obtidas como reforço em outras matrizes termorrígidas e termoplásticas.

Estudar a absorção de óleo dos materiais obtidos visando uma possível aplicação.

REFÊRENCIAS

AHEE, J.A.; KAUFMAN,S.C.; SAMUEL, M.A.; BOGARAD, D.; Wee, C. Decreased incidence of ephitelial defects during laser in situ keratomileusis using intraoperative nonpreserved carboxymethylcellulose sodium 0,5% solution. **Journal of Cataract and Refractive Surgery**, v. 28, n. 9, p. 1651-1654, 2002.

ALLEN, S.G.; SCHULMAN, D.; LICHWA, J.; ANTAL, M.J.; LASER, M.; LYND, L.R. A comparison between hot liquid water and steam fractionation of corn fiber. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 40, p. 2934-2941, 2001.

ALVIRA,P.; TOMÁS-PEJÓ,E; BALLESTEROS, M.; NEGRO,M.J. Pretreatment Technologies for na efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. **Bioresource Technology**, 2009.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 271-48**. Standard test methods for lignin in wood. United States of America, 1956.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1439-61T**. Tentative methods of testing sodium carboxymethyl cellulose. United States of America, 1961.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. United States of America, 2003.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 790**: Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. United States of America, 2003.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D570**. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics, United States of America, 2005.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2344**. Association Standards Testing Materials. Standard Test Method for for Short-Beam Stregth of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates. United States of America, 2000.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. The Composite Materials Handbook – MIL 17: Metal-Matrix Composites. West Conshohocken, v.4, 2002.

AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.111-122, 2004.

BAYLEY, M.J.;BUCHERT, J;VILKARI, L. Effect of pH on production of xylanase by *Trichoderma reesei* on xylan - and cellulose – based media. **Applied . Microbiology Bioechnology**, vol. 40, p. 224-229, 1993.

BERGGREN, R.; MOLIN, U.; BERTHOLD, F.; LENNHOLM, H.; LINDSTRÖN, M. Alkaline degradation of birch and spruce: Influence of degradation conditions on molecular mass distributions and fibre strength. **Carbohydrate Polymers**, v.51, p.255–264, 2003.

BERTONCINI, E. I. **Geração de Resíduos da Indústria da Cana-de-açúcar**.In: WORKSHOP: ASPECTOS AMBIENTAIS DA CADEIA DO ETANOL DE CANA-DE-AÇÚCAR. Disponível em: <<http://www.apta.sp.gov.br/cana>. Acesso em 17 de fevereiro de 2010.

BIANCHI, M. L. **Branqueamento de polpas kraft com H₂O₂ e reação de oxidação de compostos modelos de ligninas catalisadas por polioxometalatos**.1999. Tese (Doutorado) - Universidade de Campinas,Campinas/SP, 1999.

BIELY, P.; VRSANSKA, M.; TENKANEN, M.; KLUEPFEL, D. Endo—1,4-xylanase families: differences in catalytic properties. **Journal Biotechnology**, v. 57, p. 151-166, 1997.

BIERMANN, C.J. **Handbook and pulping and papermaking**. 2nd ed., San Diego: Academic Press, 1996.

BRIENZO, M. **Extração da hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar para obtenção de pentoses e xilooligossacarídeos**, Exame de qualificação (Doutorado em Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2008.

BRYANT, P. Metals management in the fiberline. In: Minimum effluent Mills Symposium. Atlanta. **Tappi**, p.95-100, 1996.

BUCHOLZ, F.L. An idea whose time has come. **Journal of Chemical Education**, v.73, n.6, p 513-515, 1996.

CAO, Y.; TAN, H. Effects of cellulase on the modification of cellulose. **Carbohydrate Research**, v.337, p.1291-1296, 2002.

CARASCHI, J. C. **Estudo das relações estrutura/propriedades de carboximetilcelulose obtida por derivatização de polpa de bagaço de cana-de-açúcar**. 1997. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 1997.

CAVALCANTE, F. S. A importância da mamona para a agricultura familiar no estado da Paraíba. **Revista Eletrônica de Ciências**, 2005. Disponível em: <http://www.cdcc.sc.usp.br/ciencia/artigos/art_27/mamona.html>. Acesso em: 4 de fevereiro de 2011.

CHANG, V. S.; HOLTZAPPLE, M. T. Fundamental factors affecting enzymatic reactivity. **Applied Biochemistry Biotechnology**, p.5–37, 2000.

CHAUVET, J.M., COMTAT, J., NOE, P. **Assistence in bleaching of never-dried pulp by the use of xylanases, consequence on pulp properties.** In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY NOTES, ATIP, 1987, Paris, p.325.

CHEN, M., ZHAO, J., XIA, L. Enzymatic hydrolysis of maize straw polysaccharides for the production of reducing sugars. **Carbohydrate Polymers**, v.71, p.411-415, 2008.

CLAASSEN, P. A. M.; VAN LIER, J. B.; LÓPEZ CONTRERAS, A. M.; VAN NIEL, E. W. J.; SIJTSMA, L.; STAMS, A. J. M.; DE VRIES, S. S.; WEUSTHUIS, R. A. Utilization of biomass for the supply of energy carriers. **Applied Microbiology and Biotechnology**. v. 52, p. 741–755, 1999.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. **Avaliação da Safra Agrícola de Cana-de-açúcar.** Brasília: Conab, 2010.

CONVERSE A.O.; WARE, W. **On the reactivity of cellulosic substrates in enzymatic hydrolysis.** In: IEA/BIOFOR WORKSHOP ON APPLICATIONS OF BIOTECHNOLOGY IN BIOENERGY SYSTEMS, 18 a 20 de outubro de 1994, Ottawa – Canadá.

COSTA, S. M. **Caracterização de polpas químicas obtidas de um pré-tratamento biológico do bagaço de cana-de-açúcar em biorreatores de 20L.** 2005.Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2005.

DANILAS, R.M. Branqueamento de pastas celulósicas. In: D'ALMEIDA, M.L.O **Papel e celulose I: tecnologia de fabricação de pastas celulósicas.** São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, p.169-312, 1988.

DAPÍIA, S.; SANTOS, V; PARAJO, J.C Carboxymethylcellulose from totally chlorine free-bleached milox pulps. **Bioresource Technology**, v.89,p.289-296,2003.

DAS, S.; SAHA, A.K.; CHOUDHURY, P.K.; BASAK, R.K.; MITRA, B.C.; TODD, T.; LANG, S.; ROWELL, R.M. Effect of steam pretreatment of jute fiber on dimensional stability of jute composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v.76, p.1652-1661, 2000.

DAVIS, S.; GYSIN, B.; CASIMIR, J.; ZIMMERMANN, W. **Thermostable xylanases from actinomycetes for pulp bleaching**. In: Xylans and Xylanases Amsterdam : Elsevier, 1992. p. 551-554.

DEVENYNS, J., DESPREZ, F., TROUGHTON, N. **Metals control in TCF bleaching – implications for kraft bleaching sequence design**. In: PULPING CONFERENCE, 1994, San Diego.

ESPOSITO, F. Water sorption in cellulose based hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, v.60, p.2403-2407, 1996.

FARREL, R.L.; VIIKARI, L.; SENIOR, D. **The technology of chemical pulp bleaching: enzyme treatments of pulp**. In: DENCE, D.W., REEVE, D.W. Pulp bleaching: Principles and Practice. Atlanta: TAPPI Press, 1996, p.365-375.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultrastructure, reactions**. Walter de Gruyter, Berlin, 1989.

FERRETTI, L.P. **Polpação etanol/água da palha da cana em sistema pressurizado e oxidação da lignina obtida**. 2006. Tese (Mestrado) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2006.

FIORELLI, J. **Utilização de fibras de carbono e de fibras de vidro para reforço de vigas de madeira**. 2002. Tese (Mestrado) - Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

GALBE, M., ZACCHI, G. A review of the production of ethanol from softwood. **Applied Microbiology Biotechnology**. p. 618-628, 2002.

GANDINI, A. **Polymer from Renewable Resources**. In: Comprehensive Polymer Science. Oxford: Pergamon, 1992. p.527.

GIERER, J. *Holzforschung*, v. 36, p. 35, 1982.

GONÇALVES, A.R. **Fracionamento do bagaço e palha da cana visando aos novos desafios para obtenção de etanol**. In: XVI Workshop – Produção de Etanol: Qualidade da Matéria-Prima. Disponível em: <<http://www.apta.sp.gov.br/cana>>. Acesso em 10 de fevereiro de 2010.

GONÇALVES, A.R; RUZENE D,S; MORIYA, R.Y; OLIVEIRA, L.R.M. **Pulping of sugarcane bagasse and straw and biobleaching of the pulps: conditions parameters and recycling of enzymes**. Technical Association the Pulp and Paper Industry of Southern Africa (TAPPSA), 2006.

GOUVEIA, E. R., NASCIMENTO, R. T., SOUTO-MAIOR, A. M., ROCHA, G. J. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, p.1-4, 2009.

GRATZL, J. S. **Reactions of polysaccharides and lignins in bleaching with oxygen and related species**. In: OXYGEN DELIGNIFICATION SYMPOSIUM, Toronto, 1990.

HAHN-HÄGERDAL, B.; GALBE, M.; GORWA-GRAUSLUND, M. F.; LIDÉN, G.; ZACCHI, G. Bio-ethanol – the fuel of tomorrow from the residues of today. **Trends in Biotechnology**, v.24, 2006.

HENDRIKS, A.T.W.M.; Zeeman, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v.100, p.10-18, 2009.

HU, T.Q. **Chemical modification, properties, and usage of lignin**. New York. Kluwer Academic/Plenum Publisheres, 2002.

KNILL, C. J.; KENNEDY, J. F. Degradation of cellulose under alkaline conditions. **Carbohydrate Polymers**, v.51, p.281–300, 2003.

KLEBA, I.; ZABOLD, J. Poliuretano com fibras naturais ganha espaço na indústria automotiva. **Plástico Industrial**, v.75, p.88-99, 2004.

KULKARNI, N.; RAO M. Application of Xylanase from Alkaliphilic Thermophilic *Bacillus* sp. NCIM 59 in biobleaching of bagasse pulp. **Journal Biotechnology**, v. 51, p. 167-173, 1996.

KUMAR,P.;BARRET,D.M.;DELWICHE,M.J.;STROEVE,P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.48, p.3713-3729, 2009a.

KUMAR, R.; MAGO, G.; VENKATESH, B.; WYMAN, C.H. Physical and chemical characterizations of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatments technologies. **Bioresource Technology**, v.100, p. 3948-3962, 2009b.

LABAT, G.A.A.; GONÇALVES, A.R. Oxidation in Acidic Medium of Lignins from Agricultural Residues. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. p. 151-161, 2008.

LACHENAL,D.; NGUYEN-THI,N.B.;CHIRAT,C.;SORIA,L. Optimum use of H₂O₂ in kraft pulp delignification. **Pap Puu**, v.79, n.4, p.252-256, 1997.

LACHENAL,D.; PAPADOPOULOS,J. Improvement of Hydrogen Peroxide Delignification. **Cellulose Chemistry Technology**, v.22, p. 537-546,1988.

LAUREANO-PEREZ, L.; TEYMOURI, F.; ALIZADEH, H.; DALE, B. E.. Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, p.1081–1099, 2005.

LUZ, S.M. **Estudos das propriedades mecânicas, interface e morfologia de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha de cana**. 2008. Tese (Doutorado) -. USP – Escola de Engenharia de Lorena,2008.

MACHADO, G.O. **Preparação e caracterização de CMC e CMC grafetizada**. 2000. Tese (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos/SP, 2000.

MASON, W.H. **Processing and apparatus for disintegration of Wood and the like. US Patent 1.578.609**, 1926.

MAZIERO, P. **Estudos Topoquímicos durante obtenção de etanol a partir de celulose de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. Primeiro Relatório Científico FAPESP – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2010.

McDOUGALL, G. J.; MORRISON, I. M.; STEWART, F.; WEYERS, J. D. B. R.; HILLMAN, J. R. Plant fibres: botany, chemistry and processing for industrial use. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.62, p.1-20, 1993.

MCT, 2003. Disponível em: <<http://www.mct.gov.br> - Acesso em 14 de janeiro de 2010.

MILANESE, A.C. **Caracterização de compósitos de matrizes sintética e semi-sintética reforçadas com fibra de sisal**. Tese de Mestrado – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá/SP, 2008.

MILEO, P.C.; OLIVEIRA, M.F.; LUZ, S.M., Rocha, G.J.M.; GONÇALVES, A.R. Evaluation of Castor Oil Polyurethane Reinforced with Lignin and Cellulose from Sugarcane Straw. **Advanced Materials Research**, v.123-125, p.1143-1146, 2010.

MILLER, G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, p. 426-428, 1956.

MINOR, J.L. Production of unbleached pulp. In: DENCE, D.W., REEVE, D.W. Pulp bleaching: Principles and Practice. Atlanta: **TAPPI Press**, p.363-377, 1996.

MOHANTY, A. K.; WIBOWO, A.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites. **Composites: Part A**, v.35, p.363–370, 2004.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. - **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Taylor & Francis, 2005.

MORAIS, L.C., CAMPANA FILHO, S. P. Carboxilmetilação de polpas de bagaço de cana-de-açúcar e caracterização dos materiais absorventes obtidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 46-51, 1999.

MORI, N.R.; **Estudo do branqueamento e reciclagem da enzima xilanase no processo de biobranqueamento de polpas acetossolv e soda/AQ de palha de cana-de-açúcar**. Projeto de Iniciação Científica – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2007.

MORIYA, R.Y. **Uso de xilanases e lacases de microorganismos no branqueamento de polpas organosolv de palha de cana-de-açúcar e estudo dos derivados celulósicos obtidos**. 2007. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2007a.

MORIYA, R.Y.; GONÇALVES, A.R.; DUARTE, M.C.T. Ethanol/water pulps from sugarcane straw and their biobleaching with xylanase from *Bacillus pumilus*. **Applied Biochem Biotechnol**, p.136-140,2007b.

MOROHOSHI, N. In: WOOD AND CELLULOSIC CHEMISTRY/ Hon, D.N.S. and SHIRAISHI, N. New York, 1991, pp.331-392.

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, p.673–686, 2005.

MOUNTEER, A. H., COLODETTE, J. L., BRITO, A. S. C. H. O. Conceito de fábrica de polpa Kraft branqueada isenta de efluentes – uma revisão, parte 2. **O Papel**, v.56,n.5,p.56-63, 1995.

MULINARI, D. R. **Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de**

celulose do bagaço de cana-de-açúcar. 2009. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá/SP, 2009.

OGUNNIYI, D. S. Castor oil: A vital industrial raw material. **Bioresource Technology**, v.97, n.9, p. 1086 – 1091, jun. 2006.

OLIVEIRA, F.M.V. **Avaliação de diferentes pré-tratamentos e deslignificação alcalina na sacarificação da celulose de palha de cana.** 2010. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2010.

OLIVEIRA, L.R.M. **Estudo de alternativas viáveis de pré-tratamento e hidrólise do bagaço e palha de cana-de-açúcar para obtenção de etanol a partir de celulose.** Projeto de Doutorado Direto – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2006.

PAICE, M.G., BERNIER, R.J., JURASEK, L. Viscosity-enhancing bleaching of hardwood kraft pulp with xylanase from a cloned gene. **Biotechnology Bioengineering**, v.32, p.253-239, 1998.

PATEL, R. N., GRABSKI, A .C., JEFFRIES, T. W. Chromophore release from kraft pulp by purified *Streptomyces roseiscleroticus* xylanases. **Applied Microbiolog. Biotechnology**, v. 39, p. 405-412, 1993.

RAMOS, R.A., **Correlação entre propriedades físico-químicas de celuloses e sua solubilização e derivatização em LiCl/DMAc e DMSO/TBAF.3H₂O.** 2005. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos/SP, 2005.

RAQUEZ, J.M.; DELÉGLISE, M.; LACRAMPE, M.F.; KRAWCZAK, P. Thermosetting (bio)materials derived from renewable sources: A critical review. **Progress in Polymer Science**, v.35, p.487-509, 2010.

RAZERA, I.A.T. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**, Tese de doutorado - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos/SP, 2006.

ROCHA, G. J. M.; SILVA, F. T.; ARAÚJO, G. T.; CURVELO, A. A. S. **A fast and accurate method for determination of cellulose and polyoses by HPLC**. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNIN AND OTHER WOOD COMPONENTS, 1997, Curitiba. Anais, Curitiba: UFPR, 1997, v.5.

RODRIGUES, J. M. E.; PEREIRA, M. R.; SOUZA, A. G.; CARVALHO, M. L.; DANTAS NETO, A. A.; DANTAS, T. N. C.; FONSECA, J. L. C. DSC monitoring of the cure kinetics of a castor oil-based polyurethane. **Thermochimica Acta**, v. 427, n.1, p.31-36, 2005.

RUZENE, D. S. **Obtenção de polpas de dissolução por processos organosolv a partir de palha ou bagaço de cana-de-açúcar**. 2005. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2005.

SAAD, M.B.W. **Avaliação técnica e econômica preliminar da produção de etanol via hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar**. 2010. 138 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2010.

SAAD, M.B.W.; OLIVEIRA, L.R.M.; CÂNDIDO, R.G.; QUINTANA, G.; ROCHA, G.J.M.; GONÇALVES, A.R. Preliminary studies on fungal treatment of sugarcane straw for organosolv pulping. **Enzyme and Microbial Technology**, v.43, p.220-225, 2008.

SADDLER, J. N., RAMOS, L. P., BREUIL, C. Steam pretreatment of lignocellulosic residues. **Biotech. Agric. Ser.**, v. 9, p. 73-91, 1993.

SÁNCHEZ, O. J.; CARDONA, C. A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 5270 – 5295, 2008.

SANTOS, A.S. **Estudo da viabilidade de aplicação de fibras de pupunheira (*Bactris gasepaes h.b.k*) como alternativa à fibra de vidro no desenvolvimento de produtos**. 2007. Dissertação (Mestrado) - Universidade da Região de Joinville, Joinville/SC, 2007.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R. A Indústria Petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.

SEABRA, J. E. A. **Análise de opções tecnológicas para uso integral da biomassa no setor de cana-de-açúcar e suas implicações**. 2008. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2008.

SENAI CETCEP, Centro de Tecnologia em Celulose e Papel. **Apostila do Curso de Especialização em Celulose e Papel**. Branqueamento de Celulose, 2001.

SENIOR, D. J.; MEYERS, P. R.; MILLER, D.; SUTCLIFFE, R.; TAN, L.; SADDLER, J. N. Selective solubilization of xylan in pulp using a purified xylanase from *Trichoderma harzianum*. **Biotechnology Letters**, v. 10, p. 907-912, 1988.

SILVA, R. D., YIM, D. K., PARK, Y. K. Application of thermostable xylanases from *Humicola sp.* For pulp improvement. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 77, p. 109-111, 1994.

SILVA, R.V. **Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. 2003. Tese (Doutorado) – Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos/ SP, 2003.

SILVA, R.V.; SPINELLI, D.; BOSE FILHO, W.W.; CLARO NETO, S.; CHIERICE, G.O. TARPANI, J.R. Fracture toughness of natural fibers/castor oil polyurethane composites. **Composites Science and Technology**, v.66,p.1328-1335,2006.

SILVA, VILMAR. **Desenvolvimento de biocompósitos de Poli (3-hidroxibutirato-CO-3-hidroxivalerato)(PHBV) com resíduo de madeira**. 2009.Tese (Mestrado) - UNIVILLE ,Joinville/SC, 2009a.

SILVA, Vinícius.F. **Estudos de pré-tratamento e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção de etanol celulósico**. 2009. Dissertação (Mestrado) - USP – Escola de Engenharia de Lorena, 2009b.

STUART, Barbara H. **Polymer analysis**. England: John Wiley & Sons Ltda, 2003. 279p.

SUNNA, A., ANTRANIKIAN, G. Xylanolytic enzymes from fungi and bacteria. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 17, p. 39-67, 1997.

SUN,X.F.; Xu, F.; SUN, R.C.; GENG, Z.C.; FOWLER, P.; BAIRD, M.S.; Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. **Carbohydrate Research**, v. 340, p.97-106, 2005.

TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI Standard Methods. **T 230 om-82**,1982.

TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI Standard Methods. **T 236 cm-85**,1982.

TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI Standard Methods. **T 452 om-98**, 1982.

TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI Standard Methods. **T 218 sp-97**, 1982.

THYGESEN, A.; ODDERSHEDE, J.; LILHOLT, H.; THOMSEN, A. B.; STAHL, K. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. **Cellulose**, v.12, p.563-576, 2005.

TOGRUL, H.; NURHAN, A.; Production of carboxymethyl cellulose from sugar beet pulp cellulose and rheological behavior of carboxymethyl cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v.54, p.73-82, 2003.

TREMBLAY, L.; ARCHIBALD, F. Production of a cloned xylanase in *Bacillus cereus* and its performance in kraft pulp prebleaching. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 39, p. 853-860, 1993.

UNICA, 2008. União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. O setor sucro energético brasileiro: perspectivas e desafios, 2008. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>>. Acesso em 08 de fevereiro de 2010.

VIGO, T.L.; KINZIG, B.J. **Composite Applications – The Role of Matrix, Fiber and Interface**, New York: VCH, 1992.

VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 2 ed. Rio de Janeiro: Grupo Pronor, 1999.

VIIKARI, L. Pulp and environment. **Paperi ja Puu and Timber**, v.73, p.384-389, 1991.

VIIKARI, L.; KANTELINEN, A.; SUNDQUIST, J.; LINKO, M. Xylanases in bleaching: From an idea to the industry. **FEMS Microbiology Reviews**, v.13, p.335-350, 1994.

VIIKARI, L.; SUURNÄKI, A.; BUCHERT, J.L. Enzyme-aided bleaching of kraft pulps: fundamental mechanisms and practical applications. In: JEFFRIES TW, VIIKARI L (editors). **Enzyme for Pulp and Paper Processing – ACS Symposium series**. Washington, 1996. p. 15-24.

WANG, S.H.; FERGUSON, J.F.; MCCARTHY, J.L. The decolorization and dechlorination of kraft bleach plant effluente solutes by use of three fungi:

Ganoderma lacidium, *Corilus versicolor* and *Hericuim erinaceum*. **Holzforschung**, v.46, n.3, p.219-223,1992.

WARING, M.J.; PARSONS, D. Physico-chemical characterization of carboxymethylated spun cellulose fibers. **Biomaterials**, v.22, p.903-912, 2001.

WEAST, R.C. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 64th ed. Florida: CRC Press, 1984. p.F-7.

WONG, K.K.Y., JONG, E.D., SADDLER, J.N., ALLISON, R.W. Mechanisms os xylanase aided bleaching of kraft pulp. Part 1: Process parameters. **Appita Journal**, v.50, n.5, 1997.

WONG, K.K.Y.; KATHRYN, B.A.; KIBBLEWHITE, R.P., Effects of the laccase-mediator system on the handsheet properties of two high kappa kraft pulps. **Enzyme and Microbial Technology**, v.25, p.125-131, 1999.

WOOD T.M., SADDLER J.N. Increasing the availability of cellulose in biomass materials. **Methods Enzymol.**, v. 160, p. 3-11, 1988.

XU, X.; JAYARAMAN, K.; MORIN, C.; PECQUEUX, N. Life cycle assessment of wood-fiber-reinforced polypropylene composites. **Journal of Materials Processing Technology**, v.198, p.168-177, 2008.

ZIOBRO, G. C. Origin and nature of kraft colour: 1. Role of aromatics. **Journal. Wood Chemistry Technology**,v. 10. p. 133-149, 1990.

ZHANG, Y. H. P. Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v.35, p.367–375, 2008.