

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – PEP

**OBTENÇÃO DE PASTA CELULÓSICA A PARTIR DA
FIBRA DO COCO EMPREGANDO PROCESSO
DE POLPAÇÃO ORGANOSOLV**

Autor: Marcos Vinícius Santana Prudente

Orientadora: Prof^ª. Eliane Bezerra Cavalcanti, Dr^ª.

Co-orientadora: Prof^ª. Denise Santos Ruzene, Dr^ª.

ARACAJU, SE - BRASIL

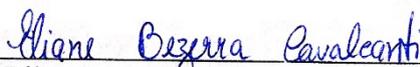
ABRIL/2014

**OBTENÇÃO DE PASTA CELULÓSICA A PARTIR DA FIBRA DO COCO
EMPREGANDO PROCESSO DE POLPAÇÃO ORGANOSOLV**

Marcos Vinícius Santana Prudente

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:



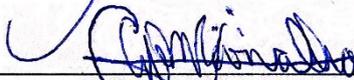
Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti (Orientadora)



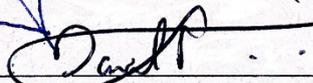
Dra. Denise Santos Ruzene (Orientadora)



Dr. Alvaro Silva Lima (Examinador interno)



Dr. Giovanni Brandão Mafra de Carvalho (Examinador externo/ USP)



Dr. Daniel Pereira da Silva (Examinador externo/ UFS)

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL/2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Prudente, Marcos Vinícius Santana.

P971o Obtenção de pasta celulósica a partir da fibra do coco empregando processo de polpação organosolv. / Marcos Vinícius Santana Prudente. Orientação [de] Prof^ª. Dr^ª Eliane Bezerra Cavalcanti, Prof^ª. Dr^ª Denise Santos Ruzene – Aracaju : UNIT, 2014.

71p. ; il.
Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos)-
Universidade Tiradentes, 2014

1. Resíduos agroindustriais . 2. Materiais lignocelulósicos. 3. Fibra de coco. 4. Polpa celulósica. 5. Processo organosolv. I. Cavalcanti, Eliane Bezerra. (orient.) II. Ruzene, Denise Santos . (orient.) III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 676.022:634.606-037.1

Aos meus pais
A minha esposa
Aos meus filhos

AGRADECIMENTOS

À minha esposa e filhos pelo amor, carinho, incentivo, paciência e principalmente compreensão pela minha ausência nestes dois anos. Essa vitória também é de vocês.

Aos meu pais e irmãos pelo apoio e por sempre estarem perto.

À Profa. Dra. Denise Santos Ruzene e ao Prof. Dr. Daniel Pereira Silva, pela confiança, orientação e ensinamentos.

À Profa. Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti pela orientação, acolhimento e ajuda nos momentos de dificuldades.

Ao Prof. Dr. Álvaro Silva Lima por todo apoio e auxílio prestado durante a execução do projeto, inclusive disponibilização do laboratório e equipamentos.

À amiga, companheira de trabalho e incentivadora Elayne Emilia.

Às minhas alunas, companheiras e amigas Nanda Rocha e Alexandra Piancó.

Aos companheiros de laboratório pelos momentos compartilhados, de trabalho e de descontração. Um agradecimento especial a Roneval, Marluce, Jaci e Diego pela ajuda na realização das análises, convívio diário e pela amizade construída.

Aos amigos de mestrado, principalmente a Sandro Medeiros. Com a ajuda e a amizade de vocês foi mais fácil superar os obstáculos.

Ao Prof. Dr. Renan Tavares pelo incentivo e amizade construída durante esse mestrado.

A UNIT pelo apoio e incentivo ao meu desenvolvimento.

Enfim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que essa etapa da minha vida fosse realizada. **Muito Obrigado !!**

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

OBTENÇÃO DE PASTA CELULÓSICA A PARTIR DA FIBRA DO COCO EMPREGANDO PROCESSO DE POLPAÇÃO ORGANOSOLV

Os excedentes da indústria de processamento do coco são geralmente dispostos em lixões e aterros sanitários, especialmente em grandes centros urbanos, constituindo um problema ambiental o qual poderia ser utilizado como uma fonte renovável de recursos. Neste trabalho foi avaliada a possibilidade de obtenção de pasta celulósica por uso do material lignocelulósico oriundo da fibra do coco, por processo de polpação organosolv. Para isto, foram realizados diferentes ensaios de polpação organosolv etanol/água em condição de ausência e presença de catalisador alcalino e ácido, avaliando a influência destes em relação ao tempo de polpação. Os ensaios foram realizados em diferentes tempos de cozimento, variando de 30 a 180 minutos, e as polpas analisadas quanto ao rendimento de polpação, quantidades de lignina solúvel e insolúvel, número kappa e concentrações de glicose e xilose. Os ensaios de polpação realizado ao tempo de 120 minutos de cozimento foram os que obtiveram melhores resultados, com rendimento de polpação de 56%, lignina total de $36,87 \pm 1,14\%$, número kappade $27,14 \pm 0,93$, glicose $42,20 \pm 6,21\%$ e xilose $8,23 \pm 1,54\%$, demonstrando uma grande deslignificação e uma pequena degradação das celulosas e hemicelulosas. Após a determinação da condição ideal de polpação, as polpas foram submetidas a um processo de branqueamento alcalino por hidróxido de sódio e posteriormente submetidas a novas análises de caracterização. Com base nos resultados obtidos (lignina total de $33,49 \pm 0,26\%$, número kappa de $20,25 \pm 1,86$) pode se concluir que o uso desse resíduo constitui uma alternativa viável e promissora, além de inovadora, na obtenção e produção de polpa celulósica pelo método organosolv.

Palavras-chave: resíduos agroindustriais, materiais lignocelulósicos, fibra de coco, polpa celulósica, processo organosolv.

Abstract of the Dissertation presented to the Process Engineering Program of University Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Process Engineering

OBTAINING CELLULOSIC PASTE FROM COCONUT FIBER USING ORGANOSOLV PULPING PROCESS

The surpluses of the coconut processing industry are generally arranged in dumps and landfills, especially in large urban centers, which constitutes an environmental problem while it could be used as a renewable source. In this study was evaluated the possibility of obtaining a pulp by use of lignocellulosic material from the coconut fiber for organosolv pulping process. For this, different assays of organosolv pulping ethanol / water in condition the absence and presence of catalyst, alkali and acid, to evaluate the influence of these over pulping time performed. Assays were performed at different cooking times , ranging from 30 to 180 minutes , and analyzed for pulping yield, amounts of soluble and insoluble lignin, kappa number and amounts of glucose and xylose. The assays performed with the pulping time of 120 minutes of cooking obtained the best results with pulping yield of 56 %, the total lignin of 36.87 ± 1.14 %, kappa number 27.14 ± 0.93 , glucose 42.20 ± 6.21 % and xylose 8.23 ± 1.54 %, showing a great delignification and a small degradation of cellulose and hemicellulose. After determining the optimum condition pulping, the pulps were subjected to a bleaching process by an alkaline sodium hydroxide solution and posteriorly subjected to a new analyses characterization. Based on the results obtained (total lignin 33.49 ± 0.26 %, kappa number of 20.25 ± 1.86) it can be concluded that the use of this waste is a viable and promising alternative , as well as innovative, in obtaining and pulp production by organosolv method.

Keywords: agroindustrial residues, lignocellulosic materials, coconut fiber, cellulosic pulp, organosolv process.

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	01
2.	Objetivos.....	02
2.1.	Objetivo Geral.....	02
2.2.	Objetivos Específicos	02
3.	Revisão Bibliográfica	03
3.1	Cultivares de Coqueiro.....	03
3.2	Produção Mundial de Coco.....	06
3.3	Cultivo De Coqueiro No Brasil.....	08
3.4	Cultivo De Coqueiro Em Sergipe.....	11
3.5	Composição do fruto.....	14
3.6	Constituição Das Fibras Vegetais.....	15
3.7	Materiais Lignocelulósicos.....	16
3.7.1	Celulose.....	17
3.7.2	Polioses.....	19
3.7.3	Lignina.....	21
3.8	Processos De Polpação.....	22
3.8.1	Polpação Mecânica.....	23
3.8.2	Polpação Via Processos Químicos.....	23
3.8.2.1	Polpação Kraft.....	24
3.8.2.2	Polpação Sulfito.....	25
3.8.2.3	Polpação Organossolv.....	26
3.9	Branqueamento.....	29
4.	Materiais e Métodos.....	30
4.1	Obtenção e Preparo do Material Fibra de Coco.....	30
4.2	Remoção de Extrativos.....	32
4.3	Procedimento de Polpação.....	33
4.4	Análise das polpas Obtidas.....	35
4.4.1	Determinação do pH do Licor de polpação.....	35
4.4.2	Determinação do pH das Polpas.....	35
4.4.3	Determinação do Rendimento Total.....	35
4.4.5	Determinação da Umidade.....	35
4.4.5	Determinação do Número Kappa.....	36
4.5	Hidrólise Ácida.....	37
4.5.1	Determinação da Lignina Insolúvel.....	37
4.5.2	Determinação do Teor de Cinzas (Lignina Klason).....	37
4.5.3	Determinação da Lignina Solúvel.....	38
4.6	Determinação de Carboidratos e Ácidos Orgânicos por CLAE.....	38
4.7	Branqueamento Químico.....	38
4.8	Análise Térmica das Fibras.....	39
5.	Resultados e Discussões.....	40
6.	Conclusões.....	51
7.	Perspectivas.....	52
8.	Referências Bibliográficas.....	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01.	Distribuição dos grupos varietais explorados comercialmente no Brasil. Fonte: Wanderley e Lopes (2010)	03
Figura 02.	Coqueiro variedade gigante	04
Figura 03.	Coqueiro variedade anã	05
Figura 04.	Coqueiro variedade híbrida	06
Figura 05.	Avanço do cultivo de coqueiros nos estados brasileiros em 1990 e 2010	09
Figura 06.	Área de cocoicultura em sergipe (CUENCA,2010)	12
Figura 07.	Partes que compõem o coco verde e maduro	15
Figura 08.	Estrutura da celulose, parte central da cadeia molecular (FENGEL e WEGENER, 1989)	18
Figura 09.	Estruturas químicas das hemiceluloses (GARCIA <i>et al</i> , 2013)	20
Figura 10.	Estruturas químicas dos principais componentes da lignina (FIGUEIREDO e ALVES, 1989)	22
Figura 11.	Localização do município produtor do coco utilizado neste trabalho	30
Figura 12.	Aspecto da fibra do coco seco	31
Figura 13.	Aspecto da fibra do coco seco cortada	31
Figura 14.	Reator de aço inox empregado no processo de polpação	33
Figura 15.	Fluxograma geral do processo	39
Figura 16.	Sistema de vedação dos reatores de polpação desgastados após ensaios mais longos	42
Figura 17.	Rendimentos das polpações em condições de etanol/água 1:1 em diferentes tempos de 0,5 ha 3h antes e após o processo de extração por soxhlet	44
Figura 18.	Análise de TGA - curvas de degradação da fibra do coco in natura, da polpa na condição ótima de polpação definida neste estudo, da polpa após o branqueamento por hidróxido de sódio e da lignina isolada a partir do licor negro de polpação	49
Figura 19.	Análise de DSC - curvas de degradação da fibra do coco in natura, da polpa na condição ótima de polpação definida neste estudo, da polpa após o branqueamento por hidróxido de sódio e da lignina isolada a partir do licor negro de polpação	52

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01.	Produção e área colhida dos principais países produtores de coco, em 2010	07
Tabela 02.	Produção e área colhida dos principais países produtores de coco na América do Sul em 2010	08
Tabela 03.	Área plantada com coqueiro e produção nas regiões do Brasil, em 2010	10
Tabela 04.	Produção de coco, área plantada e produtividade do coqueiro dos principais estados brasileiros produtores, em 2010	10
Tabela 05.	Área colhida e quantidade produzida de coco nos municípios de Sergipe	13
Tabela 06.	Volume da produção estadual das principais culturas agrícolas de Sergipe	14
Tabela 07.	Características mecânicas da fibra do coco (CASTILHOS, 2011)	16
Tabela 08.	Percentual de celulose em diversas matérias primas	18
Tabela 09.	Diferenças entre celulose e hemicelulose (GARCIA et al., 2013)	20
Tabela 10.	Solventes orgânicos, catalisadores e materiais lignocelulósicos que podem ser usados na deslignificação organosolv (YOUNG e AKHTAR, 1998)	28
Tabela 11.	Rendimento de polpação da fibra de coco obtidos em diferentes tempos em condições de etanol/água em tempos de 0,5 a 4,5 h, NaOH/etanol/água em tempos de 0,5 a 4,0 h, e H ₂ SO ₄ /etanol/água em tempos de 0,5 a 3,5 h	41
Tabela 12.	Determinação do rendimento e quantidades de lignina solúvel e lignina insolúvel presentes nos licores resultantes das polpações realizadas após o processo de extração por soxhlet em tempo de 4 horas com diferentes solventes, etanol-água 1:1, água destilada e etanol absoluto	43
Tabela 13.	Polpação organosolv da fibra de coco a 185°C	45
Tabela 14.	Composição química das polpas obtidas após polpação organosolv	46
Tabela 15.	Branqueamento alcalino da polpa organosolv para o tempo de 120 min	48
Tabela 16.	Composição química da polpação em 120 min e do branqueamento alcalino	48
Tabela 17.	Características da degradação da fibra <i>in natura</i> , das amostras de polpa antes e após o branqueamento e da lignina.	51

1. INTRODUÇÃO

O coqueiro (*Cocos nucifera*L) é uma das culturas frutíferas mais disseminadas no globo terrestre, ocorrendo em praticamente todos os continentes. Em função desta difusão e adaptabilidade, o cultivo e sua utilização se dão de forma expressiva no mundo todo, com os mais variados produtos, tanto de forma in natura quanto industrializado. A gama de produtos que podem ser exploradas com esta frutífera a torna reconhecida como importante recurso vegetal para a humanidade.

No Brasil, o cultivo do coco se desenvolve principalmente ao longo do litoral, sendo encontrado em áreas desde o Estado do Pará até o Espírito Santo.

Em termos de importância econômica e social, a cultura do coco assume posição importante como atividade geradora de emprego e renda, empregando mão-de-obra durante todo o ano, sendo notória para a economia brasileira, especialmente para o Nordeste, onde se concentram a maior parte da produção nacional. Dentro deste contexto, o resíduo proveniente da extração do coco, não somente em Sergipe mas também em toda a região do Nordeste brasileiro, é um subproduto muito abundante. Tornar viável o aproveitamento da casca do coco, gerado tanto como resíduo industrial quanto como lixo urbano, significaria mais uma alternativa de renda para o sistema produtivo. Além disso, o aumento crescente no consumo do coco verde e a vocação natural para a industrialização de sua água vêm aumentando a geração deste rejeito.

A análise do comportamento da oferta de coco verde no mercado demonstra expressivo crescimento dos plantios nos últimos cinco anos. Segundo informações da FAO (2011), a área plantada no país com a variedade Anão Verde de Jequi, principal cultivar destinada para produção de água-de-coco, aumentou para cerca de 57 mil hectares, dos quais cerca de 33 mil encontram-se no Nordeste do Brasil. Os resíduos dessa produção vêm sendo disposto em aterros sanitários e lixões, e desta forma causando um enorme problema aos serviços municipais de coleta de lixo, em função, principalmente, do grande volume e de seu elevado potencial poluidor no decorrer de sua lenta decomposição. Deste modo, o processamento da casca de coco diminuiria consideravelmente os transtornos ambientais provocados pelo seu descarte, além de reduzir os custos com transporte das indústrias de beneficiamento.

Deste modo, torna-se evidente a necessidade de desenvolvimento de alternativas de aproveitamento da casca de coco o que possibilitaria não somente a redução da disposição de resíduos sólidos em aterros sanitários como também uma nova opção de rendimento junto aos locais de produção, com vantagens não somente do ponto de vista ambiental mas também econômica e social.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo principal a obtenção de uma pasta celulósica por uso de material lignocelulósico oriundo da fibra do coco empregando processo de polpação organosolv.

2.2 Objetivos Específicos

Para esse propósito foram estudadas as seguintes etapas:

- Caracterização da fibra do coco por métodos cromatográficos e térmicos;
- Obtenção da polpa celulósica da fibra do coco por intermédio de processos organosolv etanol/água não catalisado, assim como na presença de catalisador alcalino e ácido;
- Avaliação do branqueamento químico por uso de hidróxido de sódio;
- Caracterização das polpas obtidas antes e após a etapa de branqueamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CULTIVARES DE COQUEIRO

O coqueiro é originário das ilhas de clima tropical e subtropical do Oceano Pacífico, tendo o Sudeste Asiático como sua principal referência de centro de origem e diversidade, com cultivo se estendendo também para América Latina, Caribe e África Tropical. Atualmente, o coqueiro encontra-se em mais de 200 países diferentes, sendo encontrado em grandes plantios entre os paralelos 23°N e 23°S (FOALE e HARRIES, 2010).

O gênero *Cocus* é formado exclusivamente pela espécie *Cocos nucifera L.* e dividi-se em algumas variedades, entre as quais as mais importantes são a *Typica* (Variedade Gigante) e a *Nana* (Variedade Anã); existindo ainda as variedades híbridas de coqueiro resultantes de cruzamentos entre estas (ARAGÃO, 2010).

Segundo WANDERLEY e LOPES (2010), em torno de 70, 20 e 10% dos plantios de coqueiro no país, são formados pelas cultivares gigante, anão e híbrido, respectivamente como demonstra a Figura 1.

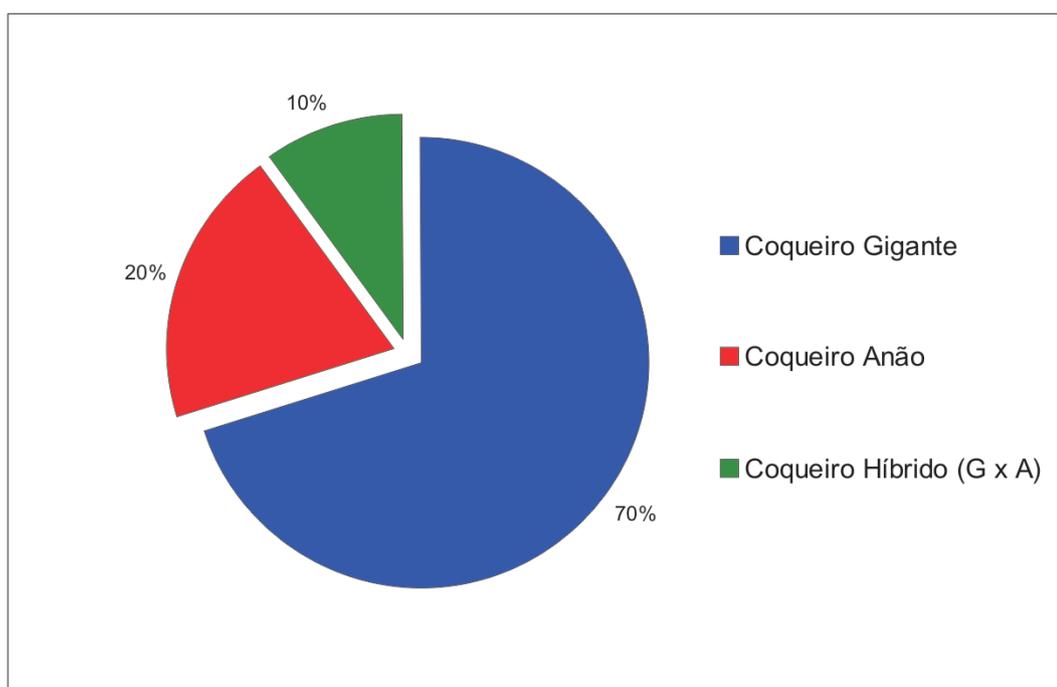


Figura 1- Distribuição dos grupos varietais explorados comercialmente no BrasilFonte:WANDERLEY e LOPES (2010)

O coqueiro gigante (Figura 2) é ainda muito explorado, principalmente pelos pequenos produtores de coco. Os coqueiros desta variedade apresentam porte elevado podendo atingir até 35 m de altura na maturidade produtiva. Iniciam a produção em condições ideais com 5 a 7 anos de vida podendo atingir até 70 anos. A colheita deste tipo de coco ocorre com 11 a 12 meses após a floração (ARAGÃO, 2010).

Sua produção é destinada tanto ao uso *in natura* quanto à industrialização, não obtenção de produtos como coco ralado, leite de coco, doce, farinha, fibras, entre outros produtos e subprodutos. Estas variedades destinam-se prioritariamente às propriedades com a utilização de menor nível tecnológico, dada a sua rusticidade e adaptabilidade às condições de fertilidade do solo e estresses biológicos.



Figura 2- Coqueiro variedade gigante (CASTILHOS,2011)

O coqueiro anão (Figura 3) é a variedade de coqueiro mais utilizada comercialmente no Brasil para produção de água de coco, com qualidade sensorial superior às demais cultivares, apesar de seu uso também na agroindústria de alimentos, com produtividade estimada de polpa nos plantios tecnificados acima de 8 ton/ha.



Figura 3 - Coqueiro variedade Anã (CASTILHOS, 2011)

O coqueiro anão é uma planta normalmente autógama, apresentando maiores exigências de clima e solo do que a variedade Gigante, com crescimento vegetativo lento porém precoce em relação a sua produção, iniciando em média com 2 a 3 anos, produzindo um grande número de frutos pequenos (150 a 200 frutos/planta/ano) e atingindo a estabilidade de produção em torno dos 8 anos possuindo em geral uma vida útil de 30 a 40 anos. A variedade anã é composta das cultivares Amarelo, Verde, Vermelho de Camarões e Vermelho da Malásia, sendo que no Brasil a demanda de plantio é de cultivar Verde (MARTINS, 2011).

Em relação aos coqueiros híbridos (Figura 4), estes iniciam a emissão de inflorescências com 3 a 4 anos de idade, com produção média de 150 frutos/planta/ano, atingindo a estabilidade de produção com 8 e 10 anos e com vida econômica útil de 4 anos (ARAGÃO, 2010). O coqueiro híbrido intervarietal anão x gigante, é uma cultivar de ampla utilidade comercial, podendo ser empregado para produções de água de coco e de fibras, e principalmente, para produção de polpa comestível ou albúmen sólido, possuindo entretanto

como dificuldade a baixa disponibilidade de sementes (SIQUEIRA *et al.*, 2002)



Figura 4- Coqueiro variedade Híbrida, (CASTILHOS, 2011)

Assim, de modo geral, o cultivo de coqueiros para a produção de coco constitui-se numa das mais importantes culturas praticadas no Nordeste brasileiro, representando 82,28% da área colhida e 69,25% da produção nacional, principalmente por ser uma planta tropical, de baixas altitudes com necessidades de grande intensidade solar além de cálcio e fósforo, o que justifica a predominância em regiões costeiras (MARTINS, 2011).

3.2 PRODUÇÃO MUNDIAL DE COCO

Cerca de 80% de toda a área plantada com coqueiro no mundo situa-se na Ásia (Índia, Filipinas, Indonésia, Sri Lanka e Tailândia) e o restante distribuída entre África, América Latina, Oceania e Caribe (FOALE e HARRIES, 2010).

Na última década, o cultivo mundial do coqueiro registrou um significativo acréscimo na produção. Segundo Martins (2011), a produção mundial em 1998 foi de 49 milhões de toneladas, numa área colhida de 11,2 milhões de hectares, enquanto que, no ano de 2008 a

produção foi aproximadamente de 60,7 milhões de toneladas em uma área colhida ao redor de 11,2 milhões de hectares, representando um elevado incremento de produtividade em termos globais.

A Indonésia é destacada como o maior produtor mundial de coco, seguido por Filipinas e Índia, entretanto, em área colhida, a Filipinas destaca-se com uma maior área cultivada (Tabela 1).

Tabela 1 - Produção e área colhida dos principais países produtores de coco em 2010 (FAO, 2011)

País	Área Colhida (ha)	Produção (1000.ton)
Indonésia	2.950.000	19.500.000
Filipinas	3.379.740	15.319.500
Índia	1.940.000	10.894.000
Brasil	287.016	2.759.044
Sri Lanka	394.840	2.210.800
Tailândia	245.725	1.483.927
México	178.500	1.246.400
Vietnã	138.300	1.086.000
Papua Nova Guiné	203.000	677.000
Malásia	174.000	455.408
Outros	1.339.505	5.081.057
Mundo	11.230.626	60.713.136

Torna-se importante ressaltar o desenvolvimento desta cultura no Brasil. O mercado do coco verde no Brasil tem crescido nos últimos anos, não somente devido ao aumento de áreas de plantios, com o coco Anão verde destinado à produção de água, mas também devido ao crescimento do consumo da água de coco, impulsionados principalmente pela inclusão de hábitos saudáveis no comportamento da população brasileira. Em 1990 o país ocupava a 10^o posição no ranking mundial, com uma produção ao redor dos 477 mil toneladas de coco. Dado de 2011 colocava o país como o quarto maior produtor mundial, com uma produção aproximada

de 2,8 milhões de toneladas, em uma área colhida de 287 mil ha de coqueiros (MARTINS, 2011).

Esta posição de destaque diante do cenário mundial de produção de coco se sobressai ainda mais quando comparamos com os países da América do Sul, onde a produção brasileira é responsável por mais de 80% da produção deste continente (Tabela 2).

Tabela 2 -Produção e área colhida dos principais países produtores de coco na América do Sul em 2010 (FAO, 2011)

País	Área Colhida (ha)	Produção (1000.ton)
Brasil	287.016	2.759.044
Venezuela	14.442	154.109
Colômbia	16.000	110.000
Guiana	14.900	70.000
Peru	2.010	25.064
Equador	3.200	21.000
Suriname	771	8.508
Guiana Francesa	63	230
América do Sul	338.402	3.147.955

3.3 CULTIVO DE COQUEIRO NO BRASIL

A partir da Bahia, o coqueiro disseminou-se pelo litoral nordestino, especialmente por ser uma frutífera típica de clima tropical onde encontrou condições favoráveis para cultivo e, posteriormente acabou se adaptando em outras regiões do país (ARAGÃO, 2010).

Em 1990 o cultivo de coqueiro se restringia às regiões Norte e Nordeste. Num período de aproximadamente uma década, o que se constatou foi o cultivo de coqueiros em quase todas as unidades da federação brasileira (Figura 5), com cerca de 280 mil hectares cultivados com coqueiro, distribuídos, praticamente, em quase todo o território nacional com produção

equivalente a dois bilhões de frutos (FAO, 2011).

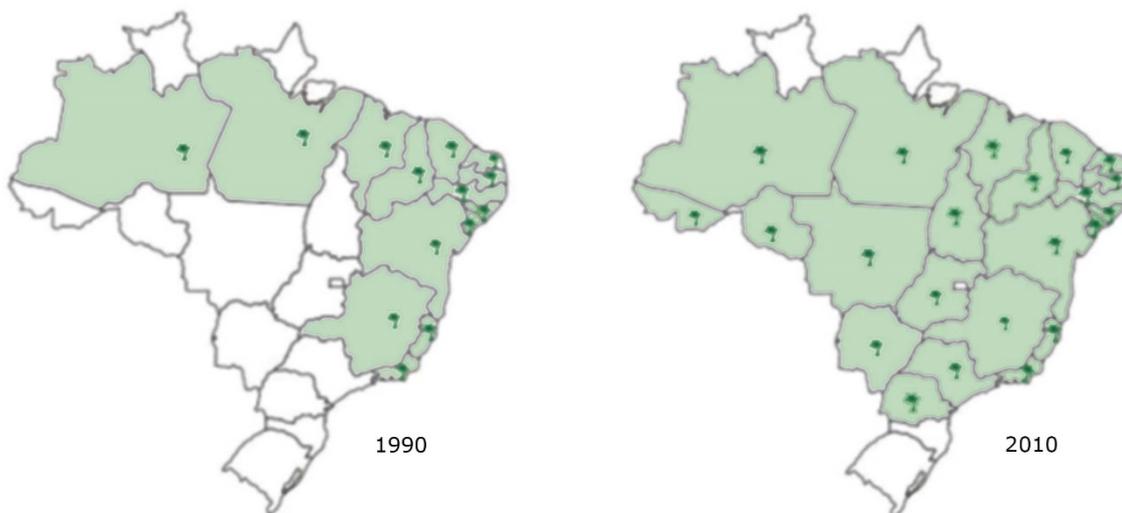


Figura 5- Avanço do cultivo de coqueiros nos estados brasileiros em 1990 e 2010

O cultivo do coco no Brasil encontra-se em pleno desenvolvimento, alcançando a marca de 3 milhões de toneladas de fruto por ano. Fundamenta-se em dois segmentos diferenciados: a produção de coqueiro direcionada para o consumo de coco seco e da produção de coco verde destinado à industrialização da água de coco.

Apesar do cultivo do coqueiro estar sendo estimulado e introduzido em várias regiões do país, as maiores plantações e produções se concentram na faixa litorânea do Nordeste e parte da região Norte do Brasil. Favorecida pelas condições de tropicalidade climática; ambas as regiões detêm próximos dos 70% da produção do coco brasileiro (Tabela 3).

Deste modo, embora o desenvolvimento da produção desse cultivar venha surpreendendo no Brasil com os plantios em regiões não tradicionais, como semi-árido nordestino, Centro-Oeste e até o norte do Paraná, nota-se o seu predomínio na região litorânea nordestina. Dentre os 10 maiores estados produtores de coco do Brasil, 7 são da região Nordeste. A liderança da produção é da Bahia, seguida de Sergipe e Ceará (Tabela 4), que juntos respondem por mais de 50% da produção nacional de coco. A região Nordeste representa 82,28% do total da área plantada de coco e, 69,25% do valor total do coco produzido do Brasil, tendo o Município de Conde, na Bahia, como maior representante, correspondendo a 6,19% do

total plantado e, 9,0% do coco produzido no Nordeste (IBGE, 2010).

Tabela 3- Área plantada com coqueiro e produção de coco nas regiões do Brasil, em 2010

Regiões do Brasil	Área Plantada (ha)	Produção (mil frutos)
Nordeste	228.911	1.337.358
Norte	30.353	281.746
Sudeste	21.564	311.143
Centro oeste	3.934	41.116
Sul	189	2.003

Fonte: IBGE, 2010

Tabela 4- Produção de coco, área plantada e produtividade do coqueiro dos principais estados brasileiros produtores, em 2010

Estado	Produção (mil frutos)	Área Plantada (ha)	Produtividade (mil frutos/ha)
Bahia	467.080	79.596	5,81
Sergipe	279.203	42.000	6,64
Ceará	259.368	43.448	5,97
Pará	248.188	24.663	10,1
Espírito Santo	157.590	10.625	14,83
Pernambuco	129.822	14.237	9,11
Rio de Janeiro	78.419	4.843	16,19
Paraíba	63.765	11.556	5,52
Rio Grande do Norte	61.004	21.923	2,78
Alagoas	53.083	12.524	4,24

Fonte: IBGE, 2010

3.4 CULTIVO DE COQUEIRO EM SERGIPE

A cocoicultura no estado de Sergipe representa importante fonte de renda para muitos produtores, ocupando aproximadamente 42.000 mil ha, dos quais 80% estão localizados em área de baixada litorânea e tabuleiros costeiros. Atualmente é o estado com a segunda maior produção de coco no país e o terceiro em área plantada, destinado principalmente a produção de coco seco (IBGE, 2010).

Embora nos últimos anos haja uma redução da participação do estado de Sergipe em termos de área plantada com a fruta, observa-se que a contribuição do estado para a produção nordestina e brasileira aumentou significativamente, devido ao aumento da produtividade. Fato que demonstra o desenvolvimento tecnológico ocorrido nos últimos 20 anos na cultura do coqueiro (MARTINS, 2011).

Segundo Andrade (2007), os municípios sergipanos, produtores de coco, situam-se na faixa compreendida desde o litoral norte, expandindo-se por todo o litoral sul do estado de Sergipe, compreendendo os tabuleiros costeiros e baixada litorânea, contemplando 19 (dezenove) municípios, ocupando uma área aproximada de 5.053 km², conforme Figura 6.

Entretanto, embora a situação sergipana na cocoicultura nacional seja de destaque, o arranjo produtivo se revela em processo de desestruturação, acarretando conseqüentemente reduções significativas na rentabilidade da cultura, que associado as oscilações de preços impostos pela instabilidade de mercado e a possibilidade eminente de importações de coco desidratado tem levado a uma situação de desestímulo a cultura (TOMASSI *et al.*, 2013).

Apesar do atual cenário não ser dos melhores, o cultivo do coco em Sergipe ainda é um elemento importante para a economia do estado. Dentre as regiões sergipanas produtoras de coco, destacam-se as microrregiões de Propriá, Baixo Cotinguiba, Contiguiba, Japaratuba e Aracaju, por possuírem as melhores condições edafoclimáticas, ou seja, clima e solos ideais (SILVA *et al.*, 2012).

A notória importância do coqueiro no estado de Sergipe não se reflete em apenas números e dados estatísticos, mas também nas questões agronômicas, socioeconômica e ambiental que a atividade representa. A produção do fruto no estado de Sergipe é feita de forma extensiva ou semiextensiva, sendo o fruto comercializado *in natura* ou vendido para indústrias

de alimentos que produzem o leite de coco e/ou coco ralado como principais produtos, que mesmo com a evolução em termos de produtividade, reflete ainda o baixo nível tecnológico empregado com as variedades de coco exploradas e de sua utilização (MARTINS, 2011).



Figura 6- Área de cocoicultura em Sergipe (CUENCA,2010)

A participação dos municípios sergipanos na produção estadual modificou-se nos últimos quinze anos, pois em 1990 os maiores produtores eram Aracaju, Estância, Baixo Cotinguiba, Japaratuba e de Própria, enquanto que em 2005 as microrregiões de maior participação foram Japaratuba, Estância, Propriá, Baixo Cotinguiba e Aracaju (ANDRADE, 2007). A variação de maior relevância foi a ocorrida na Microrregião de Própria, devido ao grande desenvolvimento da fruticultura irrigada, principalmente no município de Neópolis que ocupou áreas anteriormente dedicadas ao plantio e cultivo da cana-de-açúcar e pela grande

evolução na área colhida e produção de frutos, principalmente na última década, devido ao grande projeto irrigado do Platô de Neópolis como demonstra a Tabela 5.

Tabela 5- Área colhida e quantidade produzida de coco nos municípios de Sergipe

MUNICÍPIOS	Área colhida (Hectare)	PRODUÇÃO (Mil frutos)
Pacatuba	8.120	17.864
Neópolis	1.410	15.540
Japoatã	1.768	13.211
Santo Amaro das Brotas	3.535	11.200
Estância	4.230	10.300
Itaporanga d'Ajuda	3.765	9.262
Barra dos Coqueiros	2.302	8.110
Brejo Grande	3.005	6.010
Santa Luzia do Itanhy	2.437	5.910
Indiaroba	2.367	5.799
Japaratuba	610	3.150
São Cristóvão	800	2.400
Pirambu	703	2.175
Carmópolis	600	2.100
Ilha das Flores	770	1.540
Aracaju	450	1.360
Umbaúba	370	899
Lagarto	314	785
Cristinápolis	270	679
Nossa Senhora do Socorro	200	600
Salgado	220	550
Sergipe	39.576	124.119

Das culturas perenes desenvolvidas em Sergipe, mesmo diante da crise que se abateu pelo setor, o cultivo do coco representa no segmento agrícola o segundo lugar em área plantada no estado e em valor de produção (IBGE,2012). A Tabela 6 apresenta o volume da produção

estadual das principais culturas agrícolas de Sergipe.

Tabela 6- volume da produção estadual das principais culturas agrícolas de Sergipe

Produtos Agrícolas	Valor da produção	% em relação ao total	Ranking no estado
Laranja	72.654.000,00	15,96	3º
Coco	68.112.000,00	14,96	4º
Cana de açúcar	63.624.000,00	13,98	5º
Mandioca	63.053.000,00	13,85	6º
Milho	39.212.000,00	8,61	7º
Outras lavouras Temporárias	73.494.000,00	16,15	2º
Outras lavouras permanentes	75.047.000,00	16,49	1º
Total	455.196.000,00	100	

Fonte IBGE - Anuário Estatístico de Sergipe/2012

3.5 COMPOSIÇÃO DO FRUTO

O coco, fruto formado a partir de uma semente chamada drupa, é constituído basicamente por partes como: epicarpo, camada externa fina e lisa formando sua casca; mesocarpo, camada intermediária fibrosa de onde obtém-se a fibra; endocarpo, camada lenhosa e dura; copra, parte do fruto de maior valor comercial também chamada de albúmem sólido; além da água de coco (Figura 7). O fruto chega a alcançar um peso de 3 a 4 Kg, com diminuição de sua quantidade de água em relação ao tempo de amadurecimento (CASTILHOS, 2011).

Deste modo, cabe ressaltar que cada coco fornece em média cerca de 70 gramas de fibra, sendo que, do processo de desfibramento, somente 25% da casca é revertida em fibras multidimensionais aproveitáveis, o restante é formado principalmente por fibras de comprimento reduzido e pó de coco que têm sido utilizados experimentalmente como adubo ou demais finalidades (CASTILHOS, 2011).

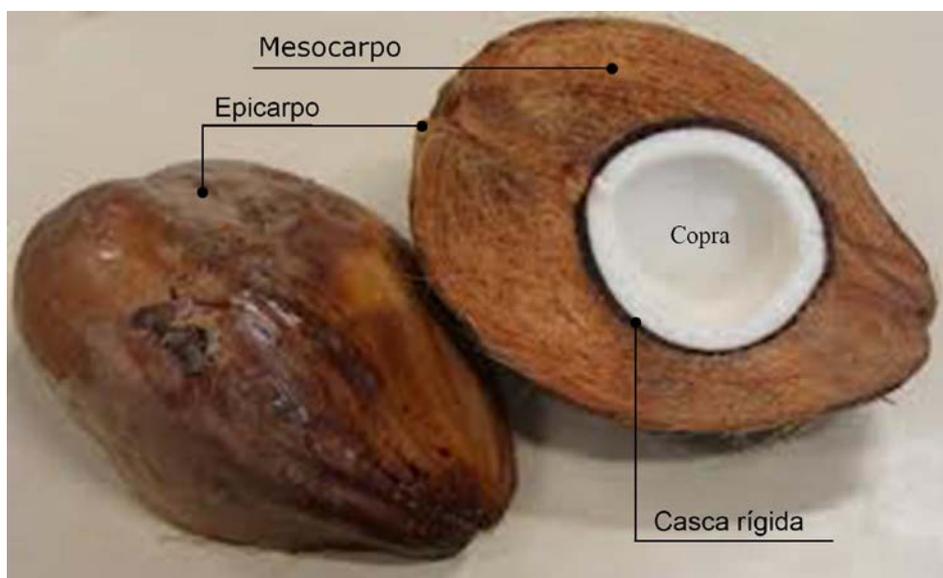


Figura 7- Partes que compõem o coco verde e maduro

As cascas do coco, como toda matéria orgânica, são potenciais emissores de gases quando na sua decomposição e, ainda, contribuem para que a vida útil desses depósitos seja diminuída, proliferando focos de vetores transmissores de doenças, mau cheiro, possível contaminação do solo e corpos d'água, além da inevitável destruição da paisagem urbana. O consumo de 250 ml de água de coco ocorre a geração de aproximadamente 1000 g de resíduo deste fruto (ROSA *et al.*, 2001; SENHORAS, 2004). A casca de coco corresponde a cerca de 85% do peso do fruto (SANTOS *et al.*, 2005; ROSA *et al.*, 2001). Além disso, segundo Carrijo *et al.* (2002), a casca do coco é um material de difícil decomposição levando mais de 8 anos para sua completa transformação e decomposição.

3.6 CONSTITUIÇÃO DAS FIBRAS VEGETAIS

A fibra de coco extraída do mesocarpo, parte espessa fibrosa do fruto (Figura 7) apresenta uma elevada capacidade de resistir à umidade e a altas variações nas condições climáticas. É constituída de materiais lignocelulósicos, sendo suas principais características a

baixa densidade, a boa flexibilidade no processamento e facilidade de modificação perante agentes químicos, além de ser oriunda de fonte de recursos renováveis, biodegradáveis e não abrasivos (CASTILHOS,2011).

Quanto à composição das fibras, como nos demais resíduos lignocelulósicos, são formadas basicamente de celulose (23 a 43 %), hemicelulose (3 a 12 %) e lignina (35 a 45 %), além de constituintes em menores proporções como pectina e minerais (ARAGÃO, 2010). As fibras das cascas de coco possuem uma quantidade menor de celulose, contudo, o percentual de lignina é grande, cerca de duas a quatro vezes maiores que os valores existentes nas fibras de juta e sisal, tornando-a extremamente vantajosas frente às outras fibras. O teor de lignina nas fibras varia em função da idade do fruto, entre 20% nas fibras de coco jovem e de aproximadamente 35% no fruto maduro (CASTILHOS, 2011). A Tabela 7 apresenta algumas propriedades mecânicas das fibras de coco.

As fibras de coco se destacam por apresentarem alta disponibilidade no país, baixo custo e propriedades físico-químicas adequadas à confecção de diversos produtos como cordas, escovas, tapetes, estofamentos automotivos, reforço em compósitos, entre outros (CASTILHOS, 2011).

Tabela 7 - Características mecânicas da fibra do coco (CASTILHOS, 2011)

Fibra do coco	Características
Comprimento da fibra	15 a 33 cm
Diâmetro da fibra	0,05 a 0,4 mm
Toque	Aspero, duro
Alongamento	Muito alto
Densidade	Muito baixa
Higroscopicidade	Tolerância de 13 %
Lignificação	Forte
Tingibilidade	Boa

3.7 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

As matérias-primas lignocelulósicas são as fontes renováveis mais abundantemente

encontradas na natureza, sendo compreendidas, majoritariamente, pelos materiais agroindustriais, pelos resíduos urbanos e pelas madeiras. Constituem mais de 60% da biomassa produzida mundialmente, o que equivale a aproximadamente dois bilhões de toneladas de materiais lignocelulósicos (JORDAN *et al.*, 2012).

As fibras lignocelulósicas são compostas predominantemente por celulose, hemiceluloses (polioses) e lignina, sendo que a proporção de cada componente depende da fonte a partir da qual o material foi extraído, além de poder sofrer influências de condições climáticas e tipo de solo. Pequenas proporções de proteínas, lipídeos (gorduras, ceras e óleos) e cinzas normalmente também estão presentes (GIBSON, 2012).

Internamente, as fibrilas da fração celulósica encontram-se dispostas como espirais, de forma a conferir força e flexibilidade ao material. Esta fração encontra-se envolvida pela lignina, cuja função é aumentar a resistência da estrutura a ataques químicos e enzimáticos. A terceira e última fração principal, a hemicelulose, atua como um elo químico entre a celulose e a lignina. Estas características resultam em materiais flexíveis, porém altamente resistentes a espécies químicas (JUNG *et al.*, 2012).

A celulose é o principal constituinte estruturante, sendo um polissacarídeo linear de alta massa molecular formada principalmente de glicose, responsável pela estabilidade e resistência das fibras. A hemicelulose é um polissacarídeo formado por vários açúcares (glicose, xilose, galactose, arabinose e manose), atua como ligante entre a celulose e a lignina; enquanto a lignina é um composto complexo responsável pela formação da parede celular. Sua concentração nas fibras influencia na estrutura, na morfologia, na flexibilidade e taxa de hidrólise. Fibras com alto teor de lignina são de excelente qualidade e alta flexibilidade (ROUSSEAU *et al.*, 2011).

3.7.1 CELULOSE

A celulose responde isoladamente por aproximadamente 40% de toda reserva de carbono disponível na biosfera. Está presente em todas as plantas, desde árvores altamente desenvolvidas até o mais primitivo dos organismos, mas podem também provir de folhas, como é o caso do sisal, e de frutos; seu conteúdo nestas espécies pode variar muito de acordo com suas características morfológicas, de 20 a 99% conforme demonstra a Tabela 8 (FENGEL e WEGENER, 1989).

A celulose é o mais abundante componente de biomassa em plantas, encontrada

principalmente na parede celular destas, correspondendo a aproximadamente 35-50% do peso da planta. Pode ser encontrada na forma pura, ou associada a lignina e hemicelulose na parede celular (GIBSON, 2012).

Tabela 8- Percentual de celulose em diferentes matérias primas (GIBSON,2012)

Matérias primas	Celulose (%)
Algodão	95 - 99
Rami	80 - 90
Bambú	40 - 50
Madeira	40 - 50
Cascas	20 - 30

As moléculas de celulose têm forte tendência para formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, na qual se estabelecem múltiplas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das distintas cadeias justapostas de glicose (Figura 8), fazendo-as impenetráveis à água e, portanto, insolúveis, originando fibras compactas e que constituem a parede celular dos vegetais (OGEDA e PETRI, 2010).

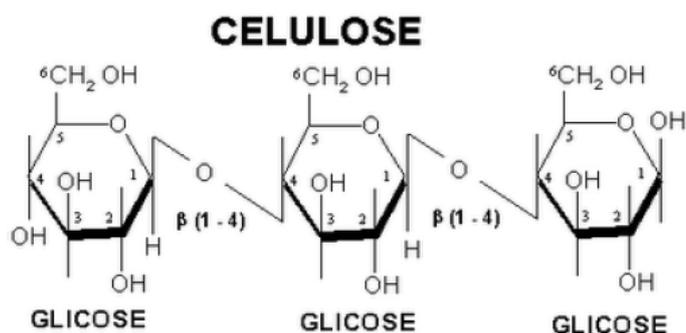


Figura 8- Estrutura da celulose, parte central da cadeia molecular (FENGEL e WEGENER, 1989).

O grau de polimerização e o índice de cristalinidade são duas importantes propriedades que ajudam na diferenciação e classificação dos polímeros celulósicos. O grau de polimerização

informa a frequência relativa de ligações glicosídicas internas e terminais, disponíveis para atuação de endo e exo enzimas, respectivamente. Pode ser definido com base no número médio de monômeros e massa molar do polímero, assim como inferido a partir de sua viscosidade (SUN *et al.*, 2010).

O índice de cristalinidade está associado à reatividade do substrato, e pode ser quantificado pela técnica de difração de raios-X, utilizando-se equações intrínsecas ao tipo de celulose avaliada. Quando um polímero natural sofre tratamento ácido, geralmente, ocorrem reduções nos valores de índice de cristalinidade e grau de polimerização (SUN *et al.*, 2010).

A resistência da celulose a processos de hidrólise é devida muito mais à sua estrutura cristalina do que à existência de ligações glicosídicas do tipo β -1,4. As ligações de hidrogênio conferem às cadeias de celulose uma estrutura altamente ordenada e rígida. As regiões menos ordenadas são mais sensíveis à hidrólise, formando microcristais (LYND *et al.*, 2002).

A celulose pode ser clivada por intermédio de enzimas, denominadas celulases, que reconhecem as ligações β -1,4 entre as moléculas de glicose. Essas enzimas agem em consórcio e podem ser separadas em três classes, basicamente, as endoglucanases, as exoglucanases e as β -glucosidases (JORDAN *et al.*, 2012).

3.7.2 POLIOSES

As polioses ou hemiceluloses são polissacarídeos de estrutura amorfa que diferem da celulose por serem constituídas por vários tipos de unidades de açúcares (Figura 9), além de serem ramificadas e envolverem as fibras da celulose. As polioses também são diferenciadas da celulose pela facilidade de hidrólise por ácidos diluídos e solubilidade em soluções alcalinas (HADAR, 2012).

As hemiceluloses atuam como agentes de ligação entre as moléculas de celulose e lignina. A disposição das fibrilas e das hemiceluloses se dá por camadas com diferentes espessuras e as hemiceluloses aparecem tanto isoladamente em uma camada (região compreendida entre as fibrilas e a lignina), quanto dispersa em outra camada rica em lignina (FENGEL e WEGENER, 1989). Além disso, as hemiceluloses são totalmente amorfas e, portanto, menos resistentes ao ataque de agentes químicos. Embora não haja evidências de que a celulose e as hemiceluloses estejam ligadas quimicamente, as pontes de hidrogênio e a interpenetração física existente entre elas tornam impossível a sua separação quantitativa (HADAR, 2012).

A presença das hemiceluloses junto à celulose resulta em importantes propriedades para as fibras, contribuindo para o intumescimento, a mobilidade interna, o aumento da flexibilidade e da área de ligação das fibras (COLLINS *et al.*, 2005).

Xilana é o principal componente da fração hemicelulósica e o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza (COLLINS *et al.*, 2005). Devido à estrutura complexa da fração hemicelulósica, torna-se necessário uma variedade de enzimas para sua degradação ou modificação. As duas principais enzimas capazes de despolimerizar a cadeia de hemicelulose são a endo-1,4-β-D-xilanase e a endo-1,4-β-D-mananase, ambas glicosilhidrolases.

As principais diferenças entre celulose e hemiceluloses estão apresentadas na Tabela 9, de acordo com Garcia *et al.* (2013).

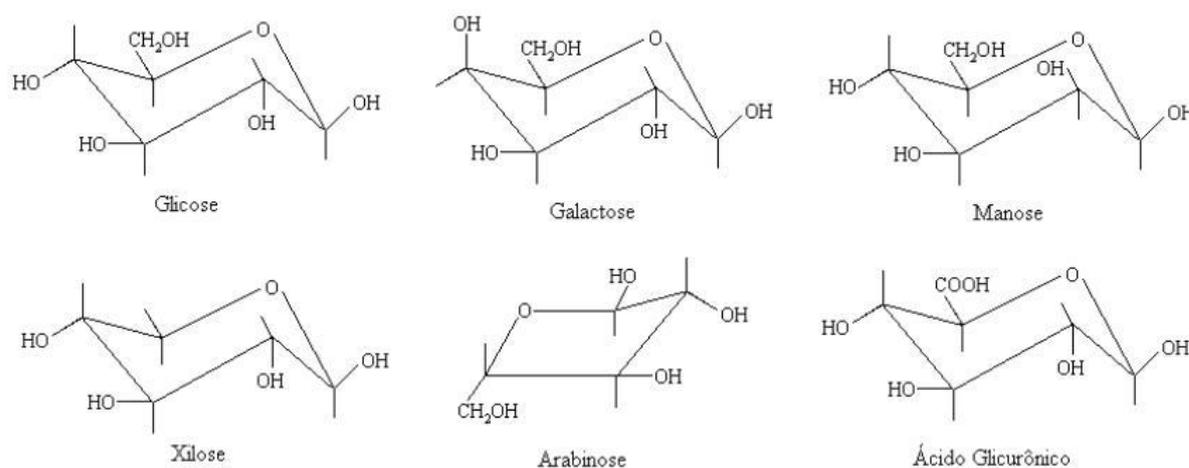


Figura 9 - Estruturas químicas das hemiceluloses(GARCIA *et al.*, 2013)

Tabela 9 - Diferenças entre celulose e hemicelulose(GARCIA *et al.*, 2013)

Celulose	Hemicelulose
Possue natureza Homopolissacarídica (unidades de glicose ligadas entre si)	Possue natureza Heteropolissacarídica (várias unidades de pentoses e hexoses ligadas entre si)
Alto grau de polimerização (100 a 15000)	Baixo grau de polimerização (50 a 300)
Forma arranjo fibroso	Não forma arranjo fibroso
Apresenta regiões cristalinas e amorfas	Apresenta somente regiões amorfas
Difícil hidrólise por ácido inorgânico diluído a quente	Hidrolisa facilmente em ácido inorgânico diluído a quente

Insolúvel em soluções alcalinas, porém é solúvel a elevadas temperaturas e concentração de reagentes

Solúvel em soluções alcalinas diluídas

3.7.3 LIGNINA

A palavra lignina vem do latim *lignume* quer dizer madeira. A lignina é o segundo composto orgânico mais abundante encontrado na natureza, é uma substância amorfa que vai sendo gradativamente incorporada durante o crescimento do vegetal, constituindo parte das paredes celulares e da lamela média de vegetais. Enquanto as várias camadas da parede celular são compostas predominantemente de celulose, a lamela média é constituída principalmente por lignina (FENGEL e WEGENER, 1989).

Durante o desenvolvimento das células, a lignina é incorporada como o último componente na parede, conferindo resistência e rigidez às paredes celulares, permitindo o transporte de água, nutrientes e metabólitos para diferentes regiões das plantas e protege as células contra a ação destrutiva de microrganismos e enzimas (HADAR, 2012).

As ligninas são formadas principalmente por unidades aromáticas de fenilpropano (Figura 10), que é considerada uma substância incrustante e apresentam uma estrutura macromolecular, estas últimas entrelaçadas por diferentes tipos de ligações químicas (GARCIA *et al.*, 2013). Apesar de ser um composto macromolecular aromático, a lignina difere dos outros componentes presentes na biomassa do vegetal, na medida em que sua estrutura tridimensional não possui ligações repetitivas entre os resíduos monoméricos constituintes da macromolécula (HADAR, 2012).

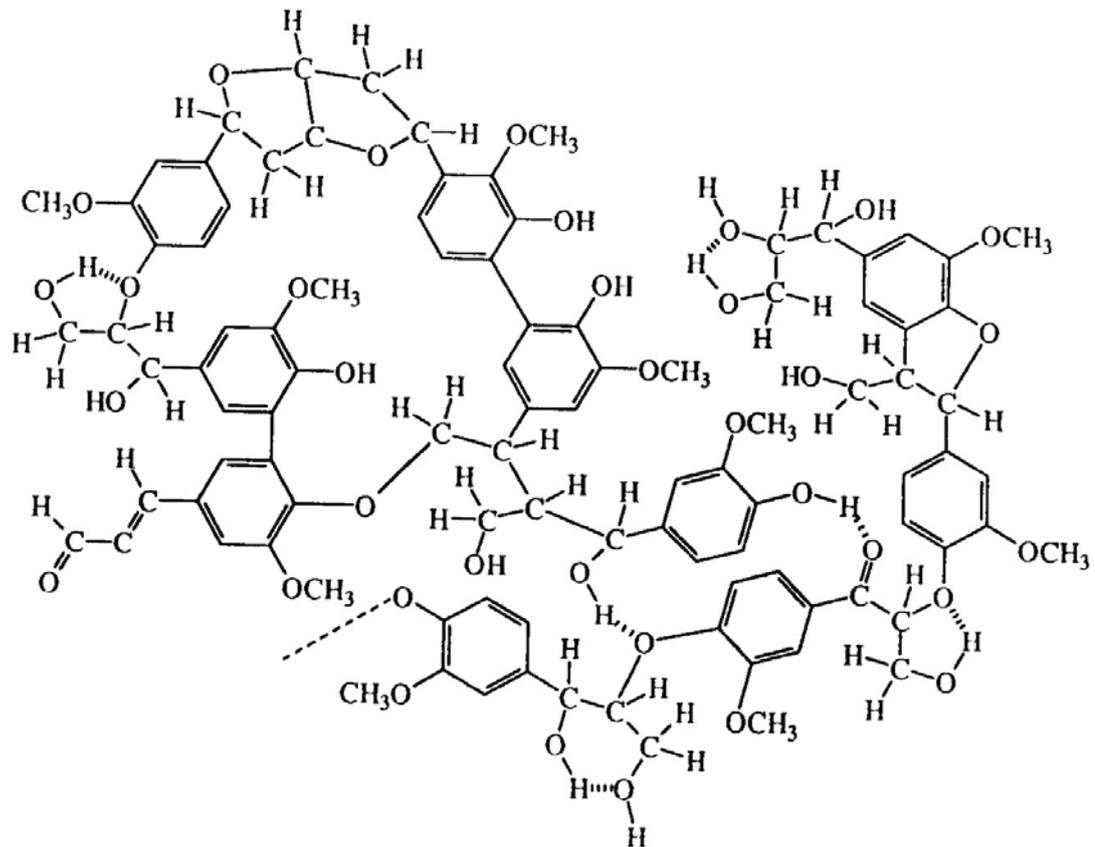


Figura 10 - Estruturas da lignina (Figueiredo e Alves, 1989)

O isolamento da lignina só é possível por meio da fragmentação da macromolécula em partes menores, ou seja, envolve necessariamente etapas de ruptura de ligações químicas com a consequente diminuição da massa molecular. Esses processos de isolamento utilizam reagentes que atacam tanto a lignina quanto os polissacarídeos e são empregados na polpação de diferentes matérias-primas lignocelulósicas (BROWN e CHANG, 2014)

3.8 PROCESSOS DE POLPAÇÃO

A polpação é a técnica mais importante para a conversão dos materiais lignocelulósicos. Processos industriais de polpação consistem em separar componentes (celulose, hemicelulose e lignina) da matéria-prima (biomassa lenhosa e resíduos agrícolas), para obtenção, principalmente, da polpa celulósica, utilizada para produção de papel e celulose, sendo os demais constituintes considerados como subprodutos. No entanto, tem sido foco em muitos estudos visando o melhor aproveitamento desses constituintes como produtos de alto valor para o mercado (ZHAO *et al.*, 2009).

Os processos de separação dos componentes de materiais lignocelulósicos podem ser físicos, químicos, biotecnológicos ou uma combinação de todos esses, o que dependerá do grau de separação requerido e do fim proposto (CAPEK-MÉNARD *et al.*, 1992). Assim, os processos de polpação podem ser divididos em dois grandes grupos: o mecânico e o químico.

Estes processos modificam os materiais lignocelulósicos pelo rompimento da estrutura da parede celular da biomassa vegetal, removendo, solubilizando ou despolimerizando a lignina (LÓPEZ *et al.*, 2008).

3.8.1 POLPAÇÃO MECÂNICA

O processo de polpação mecânica, também conhecida como de alto rendimento, é produzida, sem uso de agentes químicos, essencialmente por desfibrção por atrito mecânico termo-assistido. Como a lignina é retida na fibra, polpas mecânicas são caracterizadas por rendimentos altos da ordem de 90-98%, apresentam alta tenacidade, e baixo custo, sendo utilizadas para a produção de papéis de baixo índice de alvura (LI *et al.*, 2010).

Polpação mecânica caracteriza-se por utilizar apenas energia mecânica, não envolvendo o emprego de reagentes químicos e pelo aproveitamento quase total do material lignocelulósico, ou seja, mantendo a lignina retida na polpa, não gerando grandes volumes de efluentes como nos casos das polpações químicas convencionais. Esse método permite a obtenção de materiais de baixo índice de cristalinidade e elevada superfície específica. Apesar da elevada eficiência apresentada, este tipo de processamento requer um elevado consumo de energia, com consequentes implicações nos custos operacionais (SUN *et al.*, 2014).

3.8.2 POLPAÇÃO VIA PROCESSOS QUÍMICOS

O princípio de polpação química consiste na degradação da lignina na madeira por reagentes químicos (principalmente alcalinos), resultando em fibras individuais constituídas de celulose e hemicelulose. Nesse processo a lignina do tecido vegetal é, em sua maior parte (em torno de 95%), dissolvida, destruindo a lamela média e tornando as fibras individuais, intactas e flexíveis, com grande capacidade de entrelaçamento, com maior estabilidade e resistência (HORTAL, 2007).

Como a lignina é quimicamente ligada às polioses, uma degradação parcial das polioses ocorre no processo de polpação. Na polpação química, parte da lignina é removida

durante o processo de cozimento, e a polpa celulósica obtida apresenta uma melhor qualidade podendo ser posteriormente branqueada, atingindo alvuras elevadas. Entretanto, devido à remoção da lignina, esses processos apresentam rendimento médio de apenas 50% (FENGEL e WEGENER, 1989).

Nos processos de polpação química, a deslignificação ocorre em meio ácido, alcalino ou neutro, onde a matéria-prima é submetida a elevadas temperaturas e pressões. Dentre os processos químicos de polpação, os mais importantes são o kraft e o sulfito. Nestes processos, a lignina reage com compostos químicos que levam à sua despolimerização. Os fragmentos de menor massa molar produzidos podem então ser dissolvidos e eliminados juntamente com o licor de cozimento. O processo deve evitar ao máximo o ataque aos polissacarídeos, para que não ocorra a despolimerização da celulose e elevadas perdas de polioses, o que poderia levar a variações indesejáveis nas propriedades físico-mecânicas da polpa (PIMENTA, 2005).

Ainda segundo Pimenta (2005), na remoção da lignina pelo processo químico de polpação, há maiores teores de celulose nas polpas obtidas. Os rendimentos desejáveis são aqueles em torno de 50% da massa inicial da matéria-prima utilizada em base seca. Esses valores de rendimento estão normalmente associados à presença dos elevados teores de celulose na polpa.

3.8.2.1 POLPAÇÃO KRAFT

Entre os processos químicos de polpação, o mais utilizado é o sulfato ou kraft, que corresponde a aproximadamente 60% da produção mundial de polpa celulósica. O processo kraft é um processo alcalino que tem como agentes deslignificantes o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na₂S), do qual se obtém uma polpa de excelente qualidade (FENGEL e WEGENER, 1989). Uma das características principais do processo kraft é a alta qualidade da celulose obtida, a qual é avaliada basicamente pelo teor de lignina residual, ou seja, o número kappa (JERÔNIMO *et al.*, 2008).

O processo kraft apresenta várias vantagens sobre outros processos de polpação como: eficiência de recuperação de reagentes químicos e de energia e a possibilidade de utilizar praticamente todos os tipos de madeira. Entretanto, apesar dessas características, seus baixos rendimentos, juntamente com fatores econômicos e ambientais têm constituído grandes desafios para o desenvolvimento de processos mais vantajosos ou para a modificação do atual (GOMIDE, 1980).

Este processo apresenta como desvantagens o alto custo de instalação da planta, a

emissão de compostos voláteis provenientes da redução do enxofre durante o processo (mercaptanas), o baixo rendimento de polpa devido á degradação dos carboidratos, além de um branqueamento oneroso (BIERMANN, 1996).

3.8.2.2 POLPAÇÃO SULFITO

O processo sulfito, desenvolvido em 1867 pelo químico americano Benjamim Tilghmann, dominou absoluto por cerca de 100 anos o processo produtivo de polpas químicas de celulose de madeiras. Esse método foi dominante devido aos preços extremamente baixos do calcário e do enxofre (muito abundantes), pois não haviam motivos econômicos para recuperação destes reagentes químicos do licor residual do cozimento, conseqüentemente isto vinha ocasionando um enorme impacto ambiental (WASTOWSKI, 2009).

Por volta de 1960, iniciou-se a imposição de proteção do meio ambiente, obrigando as indústrias a queimarem ou então tratarem seus efluentes, sob pena de terem de parar sua produção. Isto ocasionou o fechamento de muitas unidades pequenas, face ao alto investimento necessário para resolver o problema. Desde então, toda a expansão da capacidade de produção de pastas químicas voltou-se ao processo kraft, apesar deste necessitar de um sistema complexo de recuperação dos produtos químicos envolvidos no processo (WASTOWSKI, 2009).

O processo sulfito de polpação baseia-se no emprego de soluções ácidas de íons sulfito (SO_3^{2-}) ou bissulfito (HSO_3^-), que caracterizam a solução aquosa com dióxido de enxofre (SO_2) livre e dióxido de enxofre em forma combinada. A preparação do licor consiste em reagir SO_2 em contracorrente com soluções de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de amônio (NH_4OH) ou hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). O SO_2 é borbulhado em excesso na solução de base alcalina, a fim de se ter o SO_2 livre. O licor de cozimento tem a finalidade de degradar as ligações de lignina entre as fibras do material lignocelulósico (SIXTA, 2006).

A maior vantagem dos processos sulfito ácido e neutro está no fato de que a polpa que sai do digestor tem alvura entre 50 e 60%, podendo ser utilizada na fabricação de vários tipos de papeis, mesmo na forma não branqueada. Assim, as vantagens dos processos sulfito em relação ao kraft são a maior alvura das polpas podendo ser branqueadas mais facilmente, menor consumo de energia e rendimento de polpa, em geral, maior que o do kraft. No entanto, as desvantagens em relação ao processo kraft são várias, dentre elas:

- sistema de recuperação dos reagentes (tratamento dos efluentes) onerosa e complexa;

- alto custo dos equipamentos envolvidos e de manutenção (corrosão);
- limitado quanto às espécies de matéria-prima, pois as que apresentam altas quantidades de resinas e extrativos não são facilmente deslignificadas (BIERMANN, 1996).

3.8.2.3 POLPAÇÃO ORGANOSOLV

Os processos de polpação convencionais (processos Soda, Kraft e Sulfito) utilizam elevadas concentrações de reagentes químicos associados à elevada temperatura e pressão. No entanto, devido a sérias deficiências desses processos, como o alto custo de energia, poluição do ar e da água, tecnologias alternativas surgiram, como a polpação organossolv, despertando grande interesse desde a década de 30 (SARKANEM, 1990).

Polpação organossolv, consiste num processo de cozimento da biomassa lignocelulósica para extração de lignina, utilizando reagentes orgânicos como solventes ou suas soluções aquosas, além de catalisador (autocatalisado e/ou com catalisador externo) a elevada temperatura e pressão. Tal processo apresenta-se como uma alternativa promissora aos processos de polpação convencionais (MACFARLANE *et al.*, 2009).

Segundo Zhao *et al.* (2009), o processo organossolv oferece as seguintes vantagens em relação aos processos convencionais de polpação:

- pode ser economicamente operado em menor escala do que o processo Kraft, principalmente associado a menores complicações na recuperação química e pela necessidade de menos equipamentos para controle da poluição;
- qualidade da polpa é competitiva com polpas convencionais;
- custos de produção são mais baixos comparados aos custos de polpas Kraft ou sulfito;
- o processo isola a lignina em uma forma relativamente pura;
- os açúcares e as hemiceluloses também são recuperados;
- se os subprodutos puderem ser comercializados, o processo Alcell será mais rentável;
- o processo é ambientalmente amigável comparado com os processos Kraft e sulfito.

A polpação organossolv é considerada como de baixo custo de investimento, maior potencial de produção de subprodutos e redução de emissões e efluentes, se comparados à polpação convencional Kraft. Inúmeros autores relatam que polpas produzidas a partir da utilização de solvente etanol/água dão rendimento de polpa livre de lignina 4 – 4,5% maior do que quando produzidas pelo processo Kraft (GARROTE *et al.*, 2003).

O processo de polpação organossolv, também chamado processo de extração de lignina, é realizado a partir da utilização de uma grande variedade de solventes e de condições experimentais. Uma vantagem da utilização de álcool com baixo ponto de ebulição (principalmente metanol e etanol) reside na facilidade de recuperação por destilação simples, com baixas exigências de energia, além disso, são de baixo custo e também completamente miscível com água. Além disso, alcoóis primários como etanol e metanol apresentam melhor seletividade para deslignificação que alcoóis secundários e terciários (BERLIN *et al.*, 2013).

O uso de etanol como solvente é menos tóxico, sendo que a polpação pode ser realizada com menor concentração de solvente se comparado utilizando metanol. Utiliza-se geralmente para etanol, concentrações entre 40 a 60%, temperaturas de 120 a 240°C, operação sem catalisador (a temperaturas mais elevadas) ou com uso de catalisadores. Quando o catalisador é ácido, o processo pode ser autocatalisado, ou seja, o ácido acético liberado pela hidrólise dos grupos acetila presentes na hemicelulose já atua como catalisador produzindo a acidez necessária ao meio reacional, ou o processo ocorre pela adição de um ácido (CARASCHI *et al.*, 1997).

Os solventes orgânicos são usados quase sempre como uma mistura com água para outras considerações como a redução da pressão de vapor e a redução do pH, a fim de solubilizar também a hemicelulose (MACFARLANE *et al.*, 2009).

Os primeiros estudos sobre solventes orgânicos em processos de polpação começaram na década de 30 por Kleinert e Tayenthal, além de outros trabalhos por Kleinert (1971; 1974), cozinhando cavacos em solução de etanol ou metanol 50% sem a adição de catalisadores em processos contínuos (BIANCHI, 1995).

Várias modificações do processo surgiram desde então, podendo-se destacar:

- Processos Alcell: mistura etanol/água 50% (v/v) a 195°C e 400 psi de pressão (tratamento de madeiras duras);
- Processos Organocell: apresenta dois estágios de processo, no primeiro é utilizada uma mistura metanol/água (1:1) a 170°C e no segundo estágio uma solução de NaOH a 30% em metanol/água (40:60) a mesma temperatura (tratamento de madeiras moles);
- Processos Acetossolv: ácido acético 93% contendo de 0,1 a 0,16% de ácido clorídrico como catalisador á temperatura de 110°C (tratamento de madeiras ou plantas anuais) (CURVELO e PEREIRA, 1995).

Os parâmetros mais importantes do processo organossolv são: a temperatura, tempo de reação, catalisador e mistura solvente empregada. A combinação dessas variáveis é responsável pelas diferentes características na obtenção da celulose, polioses e lignina, e pelos diferentes valores no rendimento. Dentre esses parâmetros, a mistura solvente é a principal variável do processo organossolv, permitindo a obtenção de uma boa seletividade. Conseqüentemente, o parâmetro de solubilidade da mistura solvente é o melhor guia para a escolha das condições que levam aos melhores rendimentos de processo (PIMENTA, 2005).

O rendimento dos processos organosolv alcança valores similares aos obtidos por processo kraft e sulfito (para mesmo teor de lignina residual) (CARASCHI *et al.*, 1996). No entanto, a resistência mecânica de polpas organosolv em geral é menor do que a de correspondentes polpas kraft. As ligninas obtidas por processo organosolv têm a vantagem de serem isoladas do licor de polpação por procedimento simples, como precipitação e filtração e serem obtidas livres de compostos de enxofre (encontrados nos processos químicos convencionais de polpação) (BENAR, 1992).

Entretanto, alguns fatores limitam o uso dos processos organossolv em nível industrial. Enquanto nos processos convencionais a polpa é lavada com água, no processo organossolv, o uso direto da lavagem com água é inviável, uma vez que pode ocorrer a reprecipitação da lignina sobre as fibras (YOUNG e AKHTAR, 1998).

Alguns dos solventes orgânicos, catalisadores e materiais lignocelulósicos usados na deslignificação organosolv estão mostrados na Tabela 10 (YOUNG e AKHTAR, 1998).

Tabela 10 - Solventes orgânicos, catalisadores e materiais lignocelulósicos que podem ser usados na deslignificação organosolv (YOUNG e AKHTAR, 1998)

Solventes	Metanol	Trietileno glicol	Amina
	Etanol	Dioxano	Hexametileno diamina
	Propanol	Fenol	Dimetil sulfóxido
	Etileno glicol	Ácido fórmico	Etileno glicol metil éter
	Acetona	Ácido acético	Acetato de etila
Catalisadores	HCl	MgCl ₂	Antraquinona
	H ₂ SO ₄	NaOH	Ácido oxálico
	CaCl ₂	NH ₃	Ácido acético
	AlCl ₃	Na ₂ SO ₃	Ácido sulfônico
Matéria prima	Madeira mole	Palha de arroz	
	Madeira dura	Palha de trigo	
	Bagaço de cana	Bambu	

3.9 BRANQUEAMENTO

O branqueamento pode ser definido como um tratamento físico-químico que tem por objetivo melhorar as propriedades da polpa celulósica. No branqueamento das polpas químicas, em que a maior parte da lignina foi removida previamente pelo processo de polpação, devem ser removidos 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 (SHALATOV, 2008). Para isso, são utilizadas sequências de branqueamento com compostos clorados, tornando uma fonte de poluição devido à grande quantidade de efluentes gerados nessa etapa.

O cloro utilizado nas sequências tradicionais de branqueamento reage com a lignina formando ligninas cloradas solúveis em álcali. O uso do 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 (COLODETTE *et al.*, 2009)

Para enfrentar as pressões ambientais e tecnológicas estão sendo desenvolvidas

técnicas alternativas de branqueamento para reduzir o uso de compostos clorados, principalmente o cloro elementar. Algumas modificações no processo kraft têm levado à produção de polpa com menor teor de lignina residual, o que possibilitou o desenvolvimento de técnicas de branqueamento livre de cloro elementar (ECF) e totalmente livre de cloro (TCF). O processo ECF usa dióxido de cloro (ClO_2) e hipoclorito de sódio (NaClO) nas sequências de branqueamento, enquanto o processo TCF usa oxidantes não clorados como oxigênio, ozônio e peróxido de hidrogênio. É necessário ressaltar que o uso desses reagentes é menos seletivo e eficiente comparando-se com o cloro elementar ou mesmo o dióxido de cloro (SPENCE *et al.*, 2009).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 OBTENÇÃO E PREPARO DA FIBRA DE COCO

As amostras de fibra de coco usadas como matéria-prima neste trabalho foram obtidas do coco Typica (variedade Gigante), plantado no município de Indiaroba (Assentamento Sete Brejos coordenadas $-11^\circ 30' 31.78''$, $-37^\circ 31' 8.79''$), estado de Sergipe(Figura 11).



Figura 11- Localização do município produtor do coco utilizado neste trabalho

O coco foi colhido no ponto de maturação para a sua utilização como coco seco de uma planta com mais de 10 anos de idade. A colheita foi iniciada pela retirada do cacho. Para obtenção das fibras (Figura 12), os frutos foram cortados ao meio para retirada da água e da poupa, e descascados sobrando apenas o mesocarpo do coco que foi lavado e seco ar livre por 7 dias em temperatura ambiente, sendo posteriormente desfibrilados manualmente.

Posteriormente, o mesocarpo ou fibra foi cortado em pequenos pedaços de 2 cm de comprimento (Figura 13). Parte desta fibra foi ainda moída em um desintegrador/picador de forragem, modelo DPC-1, marca Cremasco para obtenção de granulometrias de 40 mesh usada para posterior hidrólise ácida.



Figura 12 -Aspecto da fibra do coco seco



Figura 13 -Aspecto da fibra do coco seco cortada

4.2 REMOÇÃO DE EXTRATIVOS

Para cada unidade de extração por soxhlet foram utilizadas 3 gramas da fibra de coco seco cortadas e previamente envolvidas por um cartucho de papel filtro com diâmetro inferior ao do copo do extrator e altura inferior à do sifão. A extração por soxhlet consistiu na recirculação de 250 mL de solução etanol-água 1:1 durante 4 horas em temperatura constante de 65°C. Os cartuchos foram retirados e levados para a estufa por 24 horas a temperatura de 45°C. Após secas, as amostras foram pesadas e o rendimento calculado. O licor resultante do processo foi armazenado para análises posteriores.

A porcentagem de extrativos foi determinada com base na diferença de massa, conforme a Equação 1:

$$\% \text{Extr} = \frac{M1 - M2}{M1} \times 100 \quad (1)$$

onde:

%Extr = porcentagem de extrativos solúveis; M1 = massa (g) de fibra seca não extraída;
M2 = massa (g) de fibra seca extraída.

4.3 PROCEDIMENTO DE POLPAÇÃO

O procedimento de polpação da fibra de coco, foi realizado em um reator de aço inox de 90 mL de volume útil (Figura 14). Inicialmente foram adicionados 2 g de fibra de coco seco e 40 mL de uma mistura de etanol/água 1:1 (v/v) perfazendo uma relação fibra/solvente 1:20. O reator foi fechado com tampa rosqueável e selado com septo de teflon, e submerso em banho de óleo de silicone durante 0,5 h a 4,5 h. Nos ensaios na presença de catalisadores, este solvente foi adicionado a 10% de NaOH (solução básica de NaOH/etanol/água) ou 10% de uma solução de H₂SO₄ (solução ácida de H₂SO₄/etanol/água). Após o tempo de cada ensaio, o reator foi de imediato transferido para banho de gelo para seu completo resfriamento até a temperatura ambiente.

Nestas condições foram realizados diferentes ensaios, tanto na ausência como na presença de catalisadores, sendo as polpas obtidas removidas do reator por filtração em papel de filtro, lavadas com 40 mL da mistura etanol/água 1:1 (v/v), para remoção da lignina residual, e secas em estufa a 45°C (Figura 16). Para cada amostra foram realizados etapas de caracterização lignocelulósica, visando comparar a caracterização obtida com o material

in natura, bem como etapas de caracterização por determinação de seu número kappa.



Figura 14 - Reator de aço inox empregado no processo de polpação

4.4 ANÁLISE DAS POLPAS OBTIDAS

4.4.1 DETERMINAÇÃO DO pH

O pH inicial do licor foi medido após a obtenção do licor de polpação em condições ácidas e alcalinas, ou seja, após a mistura da solução de etanol/água com ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou hidróxido de sódio (NaOH) e o pH final foi medido após a polpação, em potenciômetro.

Após lavagem com água, o pH das polpas foi analisado de forma aproximada pelo contato de uma tira de papel indicador universal com a polpa úmida.

4.4.2 DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO

O rendimento das polpas obtidas da fibra do coco foi determinado pela diferença entre a massa da fibra antes da polpação com a massa de polpa obtida após o término da polpação. O

rendimento foi calculado pela Equação 2:

$$Rt = \frac{m}{M} \times 100 \quad (2)$$

onde:

Rt = rendimento total (%); M = massa da fibra de coco (g) (base seca); m = massa de polpa obtida após o término da polpação (g) (base seca).

4.4.4 DETERMINAÇÃO DE UMIDADE

Para a determinação da umidade foi utilizado um pesa-filtro previamente lavado e de massa conhecida (após estufa a 105°C por 2 h, e estufa por 1 h). Posteriormente, uma massa de cerca de 0,5 g da amostra foi introduzida no pesa-filtro. As amostras foram levadas para a estufa a 105°C por 1 h, e após esse tempo para o dessecador por 1 h e depois pesado. O procedimento foi repetido até obtenção do peso constante. Essa determinação foi feita em triplicata de acordo com a norma ABNT (NBR 9656).

4.4.5 DETERMINAÇÃO DO NÚMERO KAPPA

O número kappa (medida da lignina residual na polpa) foi determinado pela oxidação por permanganato de potássio, seguindo-se metodologia padrão (TAPPI, 1985). Amostras das polpas, com massas entre 0,30 e 0,35 g foram tratadas com 25 mL de uma solução padrão de KMnO_4 0,1 N (recém preparada) e com 25 mL de H_2SO_4 a 4 N sob agitação magnética. Após 10 min foram adicionados 5,0 mL de uma solução de KI 0,1 N. Essa mistura foi titulada com uma solução padronizada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N até o ponto de viragem. 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 3a 5 (TAPPI, 1985).

$$P = (b-a) \cdot \frac{N}{0,1} \quad (3)$$

$$f=0,0084 \cdot P+0,895 \quad (4)$$

$$N^{\circ} k = \frac{P \cdot f}{W} \square 1 + 0,013 \cdot (25 - T) \quad (5)$$

onde:

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 ((C)

W = massa da polpa seca (g)

N^o k = número kappa

4.5 HIDRÓLISE ÁCIDA

Em tubos de ensaio foram pesados 0,3 g da amostra extraída, nestes foram adicionados 3 mL de ácido sulfúrico 72% (v/v) e colocados em banho termostatizado a 30°C, durante 1 h, homogeneizando-se periodicamente a cada 10 minutos. O material foi diluído a uma concentração de 3% de ácido (v/v), pela adição de 84mL de água destilada ao hidrolisado, e levado à autoclave a 120°C por mais uma hora. O hidrolisado foi resfriado para posterior análise (TAPPI T13M-54).

4.5.1 DETERMINAÇÃO DE LIGNINA INSOLÚVEL

O material resultante da hidrólise ácida foi filtrado a vácuo, em cacinho de vidro poroso (cacinho de gooch número 2) e seco até massa constante, a 105°C. A determinação

dalignina insolúvel ocorreu por gravimetria. A percentagem de lignina insolúvel (Klason) foi calculada em relação à massa de polpa seca.

4.5.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS (LIGNINA KLASON)

Após a determinação da lignina insolúvel, o cadinho de Gooch com material resultante, foi levado para um forno mufla por 24 horas a 575°C. Após a calcinação, o cadinho foi resfriado em dessecador e a massa de cinzas determinada. A massa de cinzas da lignina foi usada para corrigir o teor de lignina insolúvel (por diferença) (TAPPI 7211).

O teor de cinzas foi calculado pela Equação 6:

$$\% c = \frac{m_2 - m_1}{m_3} \times 100 \quad (6)$$

onde:

% c = percentagem em massa de cinzas

m1 = massa do cadinho calcinado vazio, em g

m2 = massa do cadinho com cinzas, em g

m3 = massa inicial da fibra ou de polpa

4.5.3 DETERMINAÇÃO DA LIGNINA SOLÚVEL EM MEIO ÁCIDO

A quantidade de lignina solúvel foi determinada pela medida de absorbância a 280 nm em um espectrofotômetro Shimadzu UV-150-02 em celas de quartzo. Para isso, foram colocados 5mL do hidrolisado (obtido no item 4.3) em um balão volumétrico de 100 mL. Foram acrescentados 50 mL de água destilada e 40 gotas de NaOH 6,5 N. Após agitação, o volume foi completado com água destilada, sendo a linha base aferida com uma solução de NaOH 6,5 N.

O cálculo da lignina solúvel foi determinado pelas equações 7e 8, usando-se valores de absorbância determinados na literatura (ROCHA *et al.*, 1993) e as relações de diluição.

$$10^{-3}[\text{Lig}] = (41,87 \cdot \text{Abs}_{280\text{nm}} - 0,3279) \cdot \text{g} \cdot \text{L}^{-1} \quad (7)$$

$$\% \text{Lig. Sol} = \frac{[\text{Lig}] \cdot V \cdot 100}{m} \quad (8)$$

onde:

% Lig. Sol. = lignina solúvel (% em relação à polpa)

Abs_{280 nm} = absorvância do hidrolisado a 280 nm

Lig = concentração de lignina no hidrolisado (g.L⁻¹)

m = massa de polpa (g)

4.6 DETERMINAÇÃO DE CARBOIDRATOS E ÁCIDOS ORGÂNICOS POR CLAE

O hidrolisado ácido foi extraído em cartuchos de extração sólida Sep-Pak C₁₈ (Waters) para a remoção de compostos aromáticos e, então, injetado diretamente em 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 H₂SO₄ 0,005 mol/L com fluxo de 0,6 mL/min, a 45°C. Os compostos foram determinados com um detector de índice de refração Shimadzu RID-6A.

As concentrações de açúcares e ácidos provenientes da hidrólise da celulose e polioses foram determinadas a partir de curvas de calibração obtidas com soluções padrão dos compostos puros de diferentes concentrações (ROCHA *et al.*, 1997). As concentrações de celobiose, glicose, arabinose e ácido acético serão determinadas a partir de curvas de calibração obtidas com padrões analíticos.

4.7 BRANQUEAMENTO QUÍMICO POR EXTRAÇÃO ALCALINA

Uma amostra de 8 g de polpa etanol/água foi colocada em um erlenmeyer com 200 mL de água destilada e mantida sob agitação mecânica até a obtenção de um material homogêneo e depois transferido para um banho termostatizado (60 ± 3°C), após o equilíbrio térmico, foi adicionado hidróxido de sódio (3% em base seca); o erlenmeyer foi mantido sob agitação por 60 minutos.

Após esse tempo, as polpas foram filtradas em funil de Büchner, lavada com água destilada até atingir pH próximo ao neutro (o pH foi determinado de forma aproximada pelo

contato de tiras de papel universal com a água de lavagem). A polpa branqueada obtida foi seca em estufa e guardada para análise posterior de carboidratos (hidrólise ácida, número kappa e TGA).

4.8 ANÁLISE TÉRMICA DAS FIBRAS

A análise térmica da fibra e das polpas obtidas foram avaliadas por meio das técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC). A termogravimetria foi realizada em um equipamento Shimadzu modelo DTG-60H, na faixa da temperatura ambiente até 600°C, em atmosfera de nitrogênio, sob fluxo de 15 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C. min⁻¹. Para avaliar as temperaturas de decomposição dos componentes das fibras, foi determinada a derivada da massa em relação à temperatura.

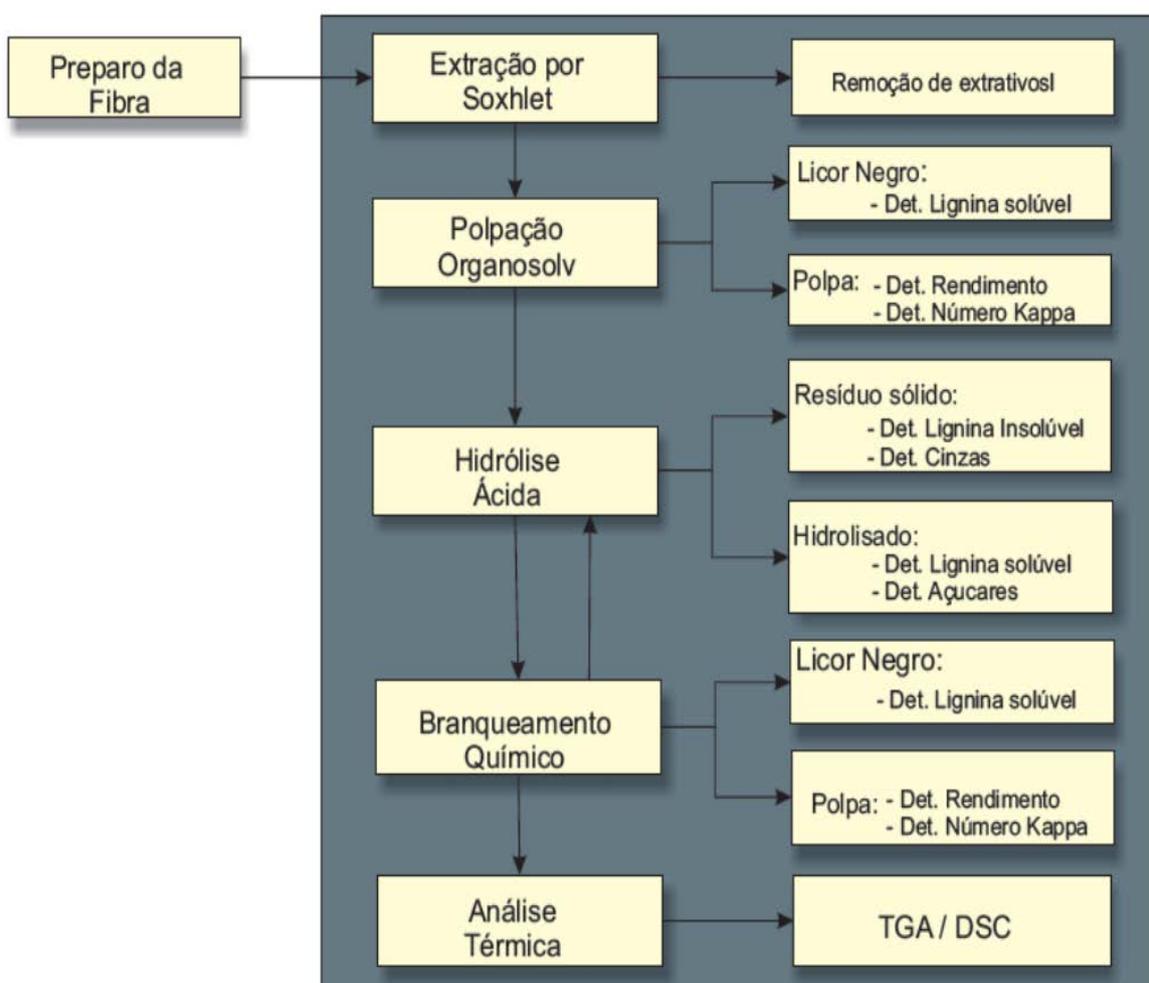


Figura 15- Fluxograma geral do processo.

5.RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme procedimento descrito no item Materiais e Métodos, foram realizados diferentes ensaios de polpação organosolv etanol/água em condição de ausência de catalisador, bem como na presença de catalisador alcalino e catalisador ácido, visando avaliar a influência destes em relação ao tempo de polpação. A presença de catalisador, visa proporcionar maior velocidade de dissolução da lignina presente na polpa, sendo o rendimento em polpa um parâmetro para a classificação dos processos e dependente fundamentalmente da matéria-prima e das condições de cozimento. Assim o rendimento total pode ser avaliado como a relação percentual entre a massa de polpa obtida e a massa inicial do material lignocelulósico (MEHMET, 2009).

Nos resultados obtidos de rendimento de polpação da fibra de coco em diferentes tempos (0,5 a 3,0 h) e em diferentes condições de tratamento: etanol/água, NaOH/etanol/água e H₂SO₄/etanol/água (Tabela 11), foi possível observar que os rendimentos de polpação variaram de 48 a 62% para todos os tempos avaliados.

A liberação de ácido acético pelas hemiceluloses, durante as polpações, reduz o valor do pH e provoca a diminuição da deslignificação e aumento na concentração de lignina e conseqüentemente sua solubilização (MOHAMMAD e TAHERZADEH, 2008). Nos resultados alcançados neste trabalho, os valores de pH finais ($4,25 \pm 0,12$) para as polpas etanol/água em condições sem catalisador, obtidas após a lavagem com 40 mL de etanol/água 1:1 (v/v) à temperatura ambiente, demonstraram um pequeno aumento em relação ao valor inicial de processo ($4,15 \pm 0,12$), o mesmo ocorrendo para as condições alcalinas (pH final = $8,80 \pm 0,12$ frente aos valores de pH inicial = $8,60 \pm 0,22$) e ácidas (pH final = $2,00 \pm 0,12$ frente aos valores de pH inicial = $1,80 \pm 0,22$).

Na Tabela 11, ainda foi possível verificar que os valores de rendimento obtidos nas condições alcalinas foram superiores aos valores obtidos nas condições ácidas, quando comparados nos mesmos tempos de tratamento, porém com valores similares aqueles obtidos na condição sem catalisador.

Tabela 11 - Rendimento de polpação da fibra de coco obtidos em diferentes tempos (0,5 a 3,0 h) em diferentes condições de tratamento: etanol/água, NaOH/etanol/água e H₂SO₄/etanol/água a 185°C.

Tempo (hora)	Rendimento (%)		
	etanol/água	NaOH/etanol/água	H ₂ SO ₄ /etanol/água
0,5	67	66	62
1,0	66	62	51
1,5	60	62	43
2,0	56	60	36
2,5	57	61	48
3,0	56	58	53

Em todas as condições estudadas, foi demonstrado uma tendência de menor rendimento quanto maior o tempo de polpação, permitindo pelos dados alcançados uma provável conclusão que a celulose em tempos elevados foi mais degradada nos processos catalisados com ácido sulfúrico, na sequência pelo não catalisado e alcalino.

Além disso, torna-se necessário ressaltar que quanto maior o tempo de polpação maior a retirada de lignina da polpa. Segundo Colodete *et al.* (2009) o rendimento da polpação decresce em função do aumento significativo do tempo, corroborando com os dados obtidos neste trabalho. Este decaimento no rendimento evidencia uma correlação negativa entre o rendimento e o tempo de polpação, ou seja, quanto maior tempo, menor será o rendimento obtido no processo.

Colodete *et al.* (2009), ainda afirma que o rendimento da polpação decresce também em função do aumento da temperatura, pois quanto mais enérgicas forem as condições de polpação, maior será a solubilização dos polissacarídeos presentes nas fibras e consequentemente menor será o rendimento.

5.1 REMOÇÃO DE EXTRATIVOS

Durante a execução dos ensaios de polpação, foi verificado que em tempos maiores de cozimento, os septos de vedação dos reatores sofreram um grande desgaste químico, causando contaminação e perda de amostras. Esse desgaste provavelmente foi provocado pela reação de algum extrativo não identificado, presente na fibra do coco, com o sistema de vedação, não sendo identificado na literatura nenhuma referência que justificasse o desgaste ocorridos. A Figura 18 mostra os septos de vedação dos reatores desgastados após ensaios de polpação etanol/água com tempos superiores a 120 minutos.



Figura 16-Sistema de vedação dos reatores de polpação desgastados após ensaios mais longos

Para avaliação da influência de extrativos tanto nos rendimentos das polpações como na resistência do sistema de trabalho, amostras da fibra do coco foram submetidas a ensaios de extrações por soxhlet conforme descritas no item materiais e métodos.

As extrações foram realizadas com três solventes distintos: etanol absoluto, solução de etanol/água 1:1 e água destilada. A extração baseada na solução etanol/água 1:1 foi a que apresentou menores rendimentos, tanto de extração como de polpação, e menores concentrações de ligninas nos licores, sugerindo uma extração mais eficiente (Tabela 12).

Tabela 12 - Rendimento de extração e de polpação, e quantidades de lignina solúvel e insolúvel presentes nos licores resultantes das polpações realizadas após o processo de extração por soxhlet em tempo de 4 horas com diferentes solventes, etanol-água 1:1, água destilada e etanol absoluto

Etanol	Rendimento de Extração (%)	Rendimento de polpação (%)	Lignina solúvel (%)	Lignina Insolúvel (g)
0 %	90,0± 0,12	69,3 ± 0,08	13,3± 0,08	2,7± 0,23
50 %	81,0± 0,06	60,0± 0,06	7,1± 0,09	4,5± 0,27
100 %	84,7± 0,03	65,4± 0,03	10,0± 0,16	4,0± 0,35

Foram realizados novos processos de polpação, em condições com etanol/água em diferentes tempos de 0,5 a 3h e comparadas com as polpações realizadas nas mesmas condições antes da extração visando avaliar a eficácia deste processo. Os resultados dos rendimentos, como apresentado na Figura 20, sugerem que a extração por soxhlet não influenciou diretamente na qualidade das polpas obtidas, pois após o processo de polpação os rendimentos permaneceram próximos aos rendimentos sem a extração com soxhlet, com tendência a ser melhor na condição sem a extração por soxhlet em tempos maiores.

Entretanto, cabe salientar que em relação à preservação do sistema de trabalho, a extração por soxhlet se mostrou bastante eficiente, visto que os novos ensaios de polpação etanol/água realizados em tempos mais longos, utilizando as fibras de coco após as extrações, não apresentaram desgastes nos sistemas de vedação dos reatores. Este fato deve-se a extração de algum extrativo ainda não identificado no contexto deste trabalho.

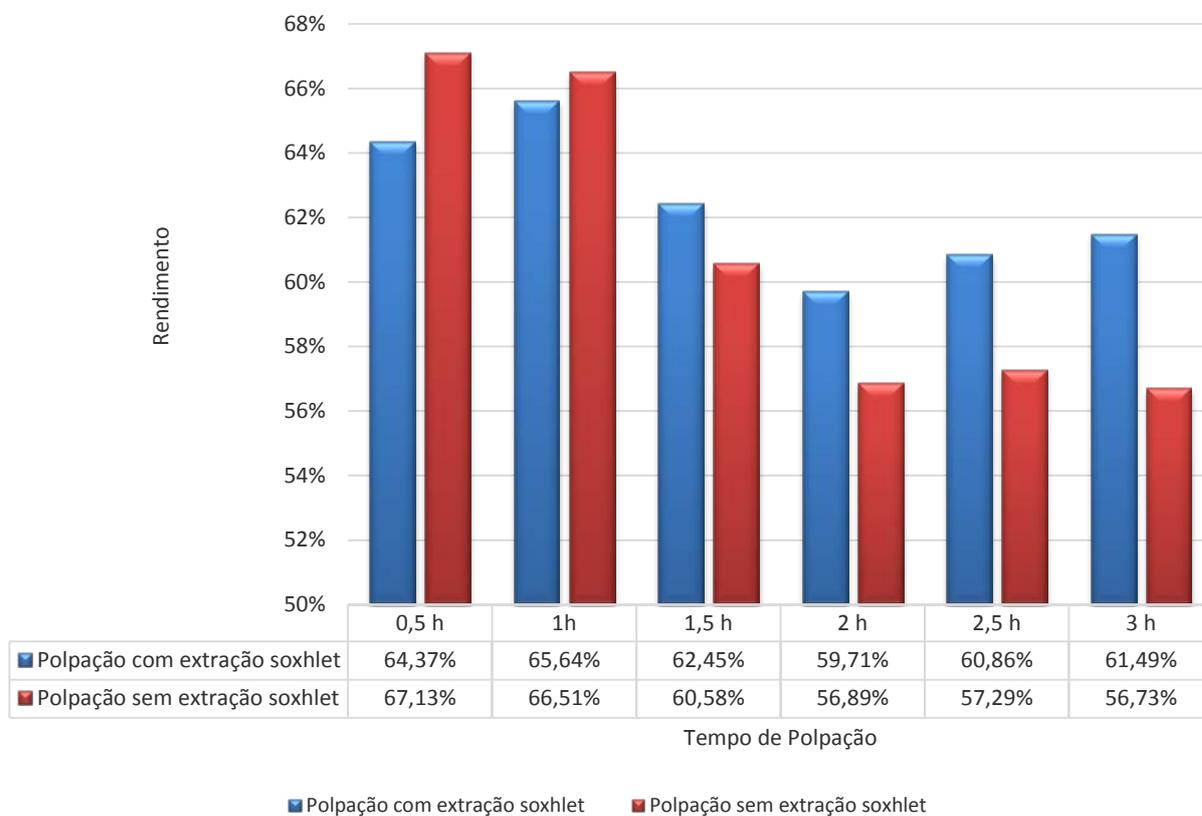


Figura 17 - Rendimentos das polpações em condições de etanol/água 1:1 em diferentes tempos de 0,5 a 3h antes e após o processo de extração por soxhlet

Na sequência, visando determinar a melhor condição de polpação entre os tempos sugeridos neste trabalho, as polpas e os licores negros resultantes dos novos ensaios de polpação etanol/água após as extrações por soxhlet, foram analisados quantos a umidade da polpa, rendimento de polpação, porcentagem de lignina solúvel no licor de polpação, massa de lignina insolúvel e número kappa. Os resultados dessas análises são apresentados na Tabela 13.

Com os resultados obtidos (Tabela 13), foi possível observar que a variação na temperatura do processo não influenciou de forma significativa a porcentagem de umidade das polpas após os ensaios de polpação. Quanto ao rendimento de polpação, como já discutido neste trabalho, observou-se a redução desses percentuais até o tempo de 120 minutos seguindo de um aumento provocado pela provável precipitação da lignina solubilizada em tempos maiores.

Tabela 13 - Umidade da polpa, rendimento de polpação, porcentagem de lignina solúvel no licor de polpação, massa de lignina insolúvel e número kappa obtidos em diferentes tempos de polpação organosol 1:1 fibra de coco a 185°C

Tempo (min)	Umidade (%)	Rendimento (%)	Lignina solúvel (polpação) (%)	Lignina insolúvel (polpação) (g)	Número kappa
30	7,35± 0,05	64,37± 0,85	7,13± 0,63	4,53± 0,14	30,15± 0,10
60	7,42± 0,12	65,64± 0,65	7,07± 0,12	4,49± 0,23	28,48± 0,08
90	7,48± 0,14	62,45± 0,26	6,44± 0,25	4,08± 0,18	28,08± 0,18
120	6,75± 0,21	59,71± 0,34	6,05± 0,46	3,84± 0,32	26,39± 0,22
150	7,25± 0,09	60,86± 0,15	6,09± 0,35	3,87± 0,16	28,30± 0,18
180	7,15± 0,16	61,49± 0,62	6,03± 0,21	3,82± 0,17	27,18± 0,15

A análise de número Kappa pode informar o teor de lignina residual ou o grau de deslignificação de polpas celulósicas (SRIDACH, 2010; AKGUL e KIRCI, 2009). Deste modo, foi possível observar uma relação entre a redução dos rendimentos das polpas, quantidades de lignina solúvel e insolúvel presentes nos licores de polpação e a redução dos valores do número kappa, indicando uma maior eficiência da polpação em maiores tempos, com rendimentos menores e conseqüentemente menores número kappa. O tempo de 120 minutos apresentou melhores resultados de rendimento (59,71%) e número kappa (26,39) quando comparados aos outros ensaios realizados.

Para uma análise mais conclusiva acerca do melhor tempo de polpação para a fibra do coco, e definição do tempo de cozimento padrão para a continuidade desse trabalho, foram realizadas hidrólises ácidas das polpas, seguidas de análises para a determinação dos teores de açúcar com cromatografia líquida de alta eficiência. Os teores de açúcar e lignina obtidos a partir da polpação da fibra de coco nos tempos de 30 a 180 minutos são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Composição química das polpas obtidas após polpação organosol 1:1 fibra de coco a 185°C

Tempo (min)	Glicose (%)	Xilose (%)	Arabinose (%)	Lignina solúvel (%)	Lignina insolúvel (%)	Lignina total (%)	Cinzas (%)
30	38,40 ± 0,89	8,82 ± 1,07	1,24 ± 0,24	3,84 ± 0,32	39,57 ± 1,75	43,41 ± 1,04	0,37 ± 0,02
60	37,70 ± 3,37	8,43 ± 0,95	1,19 ± 0,15	3,84 ± 0,18	37,34 ± 2,10	41,19 ± 1,09	0,40 ± 0,03
90	35,80 ± 4,12	6,96 ± 0,60	1,10 ± 0,63	3,72 ± 0,33	36,02 ± 0,89	39,74 ± 0,61	0,20 ± 0,02
120	42,20 ± 6,21	7,49 ± 2,61	1,49 ± 0,86	3,60 ± 0,50	33,27 ± 1,78	36,87 ± 1,14	0,17 ± 0,03
150	35,20 ± 1,65	6,24 ± 1,40	1,04 ± 0,60	4,19 ± 0,35	31,73 ± 1,76	35,92 ± 1,26	0,17 ± 0,04
180	33,90 ± 0,27	6,97 ± 3,23	1,48 ± 0,85	3,28 ± 0,16	34,81 ± 0,38	38,09 ± 0,27	0,23 ± 0,03

Nota-se que entre os diferentes tempos de polpação a composição química apresentou pequenas variações. O tempo de 120 minutos foi o que demonstrou o menor teor de lignina total ($36,87 \pm 1,14$), enquanto o tempo de 30 minutos foi o que mostrou o maior teor de lignina total ($43,41 \pm 1,04$). Percebe-se uma redução gradual nos teores de lignina em função do tempo de polpação, sugerindo uma maior eficiência da deslignificação quanto maior o tempo de cozimento. No entanto, no tempo de 180 minutos o teor de lignina foi de $38,09 \pm 0,27$, apresentando um acréscimo em relação ao tempo de 120 minutos. Esse acréscimo pode ser justificado pela precipitação da lignina.

A precipitação da lignina nas fibras durante as polpações é bem documentada, indicando que o aumento no tempo de cozimento influencia de forma positiva na deslignificação da polpa. Entretanto, se o período de cozimento é muito longo as reações de deslignificação diminuem podendo ocorrer a precipitação da lignina. A razão desse fenômeno, é o aumento da acidez do licor negro, devido ao aumento do tempo de cozimento e temperatura que provoca uma reação dos fragmentos de lignina com os radicais, desestabilizando a solução causando precipitação das lignina (MEHMET, 2009).

Em relação aos teores de glicose e xilana, este último proveniente da soma de xilose e arabinose, também se verificou variações em função do tempo de polpação. No tempo de 30 min as porcentagens de glicose e xilana foram $38,40 \pm 0,89\%$ e $10,04 \pm 1,30\%$, respectivamente. Para a polpação no tempo de 120 minutos observou-se uma concentração de $42,20 \pm 6,21\%$ de glicose e $8,23 \pm 1,54\%$ de xilana, valores maiores comparados aos valores de glicose ($33,90 \pm 0,27\%$) e xilana ($7,7 \pm 2,17\%$) obtidos para o tempo de 180 minutos. Essa redução nos percentuais de glicose e xilose demonstram que durante as polpações em tempos maiores glicose e xilanas foram mais degradadas. Segundo Mohammad e Taherzadeh (2008), o aumento do tempo de cozimento de materiais fibrosos provoca uma grande dissolução de hemiceluloses, a degradação da glicose e condensação da lignina.

Após a análises de rendimento de polpação, número kappa, teores de lignina e açúcares presentes nas polpas resultantes dos ensaios de polpação nos diversos tempos estudados, concluiu-se que o tempo de 120 minutos foi o mais adequado pois apresentou menor número kappa aliado a maiores teores de glicose e xilose, indicando uma deslignificação mais eficiente com menor degradação das celulosas e hemicelulosas presentes na fibra do coco.

Após a definição do tempo ideal de polpação, foi produzida uma quantidade maior de polpa etanol/água no tempo de 120 minutos para a realização da etapa de branqueamento alcalino por hidróxido de sódio. As polpas foram submetidas a um banho termostatizado com uma solução alcalina conforme descrito nos materiais e métodos, sendo a polpa e o licor resultante analisados quanto aos teores de umidade, rendimento, lignina solúvel e insolúvel e número kappa. Os valores obtidos foram comparados aos valores da polpa antes da etapa de branqueamento e o resultado é apresentado na Tabela 15.

O processo de branqueamento alcalino apresentou um rendimento de 80,05% em relação a massa inicial da polpa após o ensaio no tempo de 120 minutos (Tabela 15). Essa redução de quase 20% na massa final da fibra branqueada pode ser explicada por uma eficiente deslignificação da etapa de branqueamento, visto que, os valores da lignina solúvel e insolúvel permaneceram próximos aos da polpa sem branqueamento e o valor do número kappa foi de $20,25 \pm 1,86$, significativamente menor que o da polpa inicial ($27,25 \pm 1,86$), representando uma redução de aproximadamente 25,39%, apresentando uma quantidade menor de lignina residual na polpa branqueada.

Tabela 15 - Branqueamento alcalino da polpa organosolv para o tempo de 120 min

Tempo (min)	Umidade (%)	Rendimento (%)	Lignina solúvel (polpação) (%)	Lignina insolúvel (polpação) (g)	Lignina Total (%)	Número kappa
Polpação	6,75	56,89	6,05	3,84	9,89	27,14 ± 0,93
Branqueamento	5,85	80,05	4,51	2,68	7,19	20,25 ± 1,86

Para confirmar a eficiência do processo de branqueamento alcalino, a polpa branqueada foi submetida a uma hidrólise ácida com H₂SO₄ (72%) e determinação dos teores de açúcar e lignina total por cromatografia líquida de alta eficiência, para se verificar se houve degradação da celulose e hemiceluloses em relação às polpas obtidas após os ensaios de 120 minutos. Os resultados determinações de lignina são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Composição química da polpação em 120 min e do branqueamento alcalino

Tempo (min)	Lignina solúvel (%)	Lignina insolúvel (%)	Lignina total (%)	Cinzas (%)
Polpação	4,05 ± 0,23	33,61 ± 0,38	37,66 ± 0,30	0,18 ± 0,03
Branqueamento	4,76 ± 0,22	28,72 ± 0,30	33,49 ± 0,26	0,13 ± 0,02

ANÁLISE TÉRMICA

A caracterização térmica da fibra do coco é uma importante técnica analítica para avaliar a relação de estrutura/propriedade além de sua estabilidade térmica (MARTINS *et al.*, 2008). As análises empregadas nesse trabalho para a caracterização térmica da fibra do coco foram a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC).

A Figura 19 ilustra os termogramas das amostras de fibra do coco *in natura*, da polpa na condição ótima de polpação definida neste estudo e correspondente a 120 min a 185°C, da polpa após o branqueamento por hidróxido de sódio e da lignina isolada a partir do licor negro de polpação.

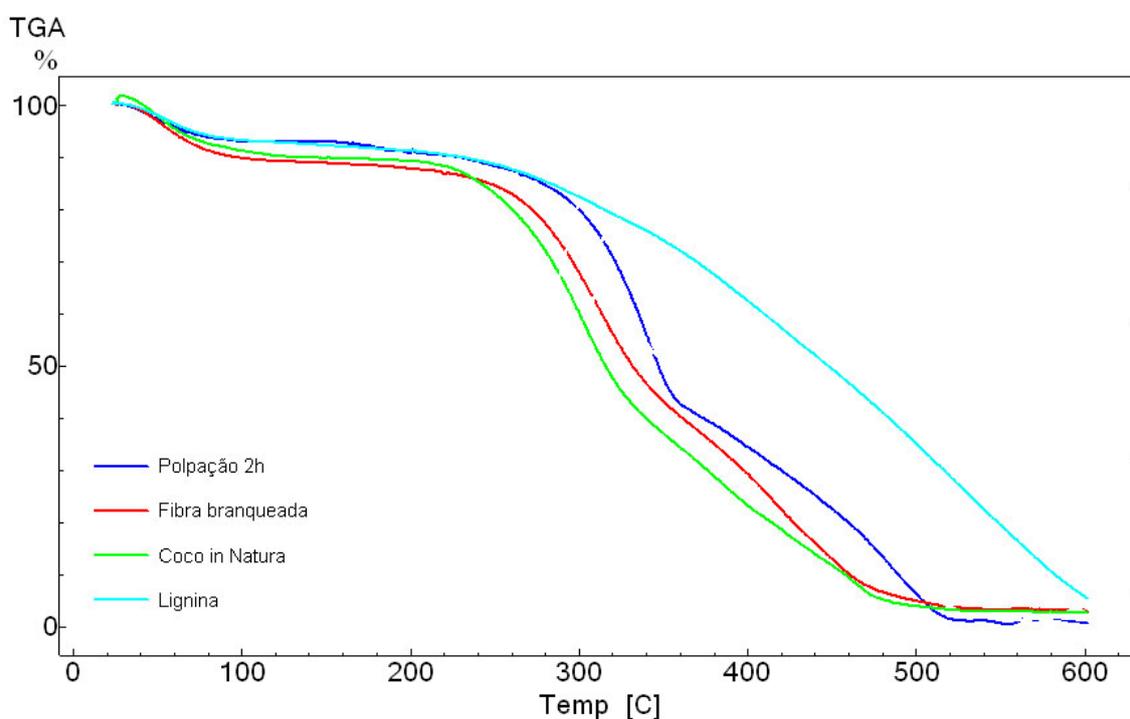


Figura 18 - Termogramas obtidos por TGA da fibra do coco *in natura*, da polpa na condição ótima de polpação definida neste estudo (120 min a 185°C), da polpa após o branqueamento por hidróxido de sódio e da lignina isolada a partir do licor negro de polpação

Foi possível observar pela análise termogravimétrica que em todas as amostras a perda de massa em função da temperatura ocorreu de forma gradativa e muito similar. Uma pequena perda de massa ocorreu entre a temperatura ambiente e 190°C.

A perda de massa inicial entre a temperatura ambiente e 190°C pode ser atribuída a

eliminação de água presente na fibra (SANDGREN, 2009). Após este processo, ocorreram duas regiões: uma perda acentuada de massa entre 200°C a 350°C e outra perda mais suave entre 350°C a 550°C. Este comportamento se aproxima muito das curvas de degradação encontradas na literatura e representam a degradação dos constituintes das fibras: hemiceluloses, celulose e lignina. No processo de pirólise das fibras é possível identificar os diferentes processos de degradação: a primeira perda de massa na faixa de 200 a 290°C indica a degradação de hemiceluloses, na faixa de 240 e 360°C indica a degradação da celulose, em temperaturas superiores a 400°C a maior parte da celulose é degradada, apresentando baixo resíduo sólido (cerca de 6,5%) (YANG *et al.*, 2007). Entre os três componentes, a lignina é de decomposição mais difícil, pois esse processo acontece lentamente desde o início da carbonização dos demais constituintes até 900°C, com baixa taxa de perda de massa, isso ocorre devido a sua complexa estrutura (D'ALMEIDA *et al.*, 2006; MARTINS *et al.*, 2008).

Na fase inicial as perdas de massas foram próximas a 9,0% para a fibra *in natura*, 8,0% para a fibra após polpação de 2 horas, 10,0% para as fibras branqueadas e 8,0% para a lignina. Esses valores são semelhantes aos encontrados na literatura para outras fibras, como por exemplo a piaçava (8,2%), bucha (9,4%) e juta (10,2%) (D'ALMEIDA, 2007).

A segunda etapa de degradação, entre as temperaturas de 200 a 350°C, a fibra de coco *in natura* apresentou uma perda de aproximadamente 52,0%, enquanto a perda de massa da fibra após a polpação de 2 horas foi de 41,0%, a da fibra branqueada 43,0% e da lignina 17,0%. Essas perdas provavelmente foram em função da decomposição das hemiceluloses.

Na faixa de temperatura entre 350 e 550°C a perda de massa foram aproximadamente 32,5%, 49,0%, 39,4% e 55,0% para a fibra *in natura*, polpação 2 horas, fibra branqueada e lignina, respectivamente. A maior porcentagem de perda de massa para a lignina ocorre provavelmente devido a sua complexa estrutura. A semelhança nas porcentagens de perda de massa entre a fibra *in natura* e as fibras tratadas nessa faixa de temperatura sugere que tanto a polpação como o branqueamento por NaOH não provocou uma degradação significativa nas quantidades de celulose e hemicelulose presentes na fibra de coco.

No final do processo ainda restou uma pequena porcentagem de massa residual. Esta fração pode estar relacionada com a presença de sílica, reportada para a fibra de coco e outras fibras naturais (SATYANARAYANA *et al.*, 2007). Há também uma distinção entre os resíduos remanescentes após 580°C de aquecimento.

Deste modo, os resultados mostram que a polpa etanol/água apresentou o menor

resíduo em 580°C enquanto que a amostra de lignina apresentou a maior porcentagem de resíduo (Tabela 17).

Devallencourt *et al.* (1996) observaram massa residual de 17,0% para celulose (cinzas de papel de filtro) após aquecimento de 20 a 900°C. Sob uma atmosfera inerte, os produtos finais de degradação da celulose são resíduos carbonáceos mais resíduos de compostos inorgânicos. Durante o crescimento das plantas, compostos inorgânicos são necessários como nutrientes, sendo posteriormente os geradores dos valores das cinzas obtidas nas análises.

Tabela 17. Características da degradação da fibra *in natura*, das amostras de polpa antes e após o branqueamento e da lignina.

Amostras	1ª perda (%) (27 -100°C)	2ª perda (%) (200-350°C)	3ª perda (%) (350-550°C)	Resíduo (%) após 580°C
Fibra in natura	9,0	52,0	32,5	3,0
Polpa etanol/água	8,0	41,0	49,0	1,0
Polpa branqueada	10,0	43,0	39,4	3,0
Lignina	8,0	17,0	55,0	11,0

O levantamento das curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das polpas, apresenta vários eventos térmicos, de natureza tanto endotérmica quanto de natureza exotérmica. As curvas mostram um pico endotérmico acentuado entre 70 °C e 180 °C, que está associado a perda de água por vaporização. Além do pico endotérmico relativo a evaporação de água, as curvas de DSC apresentam mais dois eventos térmicos, de natureza exotérmica, que são característicos dos constituintes celulose, lignina e hemicelulose. O segundo pico exotérmico, em temperatura entre 290 °C e 380 ° C, está associado a ocorrência de um processo de degradação da celulose e hemicelulose, o terceiro pico exotérmico a partir de 380 °C ocorre com a degradação da lignina. Todos estes eventos podem ser observados na Figura 21, e os valores encontrados estão coerentes com os valores encontrados para outras fibras vegetais (SATYANARAYANA *et al.*, 2007).

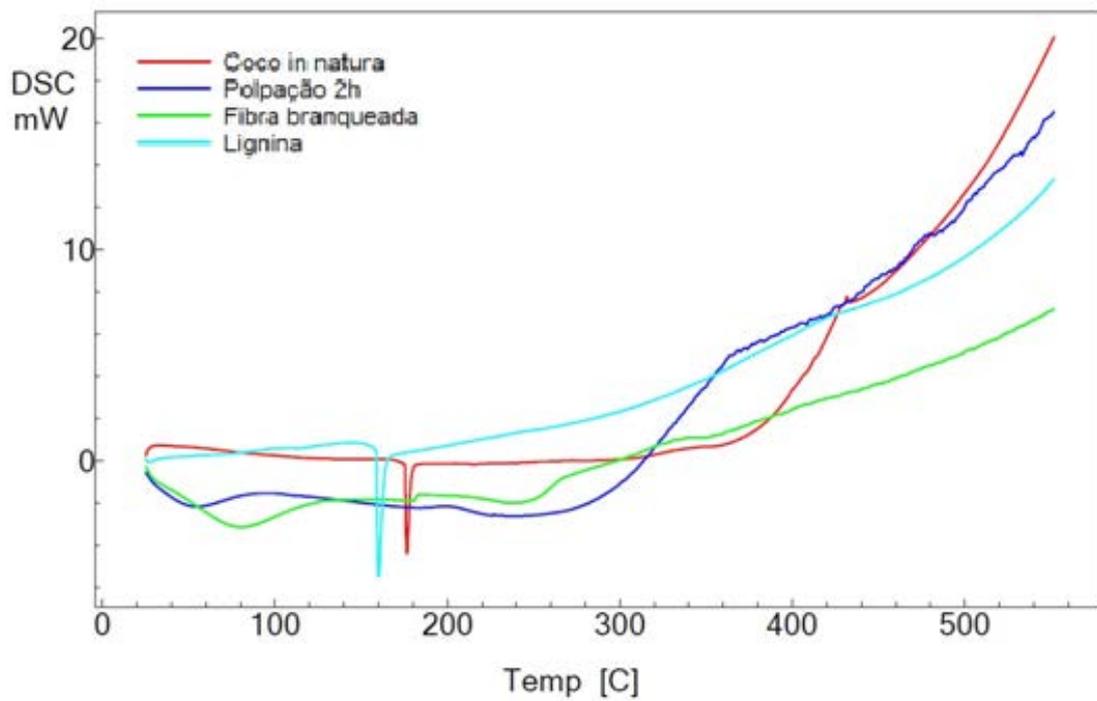


Figura 19- Curvas de DSC da fibra do coco *in natura*, da polpa na condição ótima de polpação definida neste estudo, da polpa após o branqueamento por hidróxido de sódio e da lignina isolada a partir do licor negro de polpação

6. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos neste trabalho, no qual foi estudada a obtenção de polpa celulósica a partir da fibra de coco, utilizando o processo de polpação organossolv, na presença ou ausência de catalisadores, em diferentes tempos de cozimento, conclui-se que:

- Os valores de rendimento das polpas obtidas nos ensaios em condições alcalinas foram superiores aos valores obtidos nas condições ácidas, quando comparados nos mesmos tempos de tratamento, porém com valores similares aqueles obtidos na condição sem catalisador;
- O processo de extração por soxhlet provavelmente removeu alguma porcentagem de extrativos não determinados neste trabalho, uma vez que somente após este procedimento houve a preservação do sistema de vedação dos reatores utilizados, não sendo entretanto detectado nenhuma influência nas qualidades das polpas;
- Os ensaios de polpação realizados com tempo de 120 minutos de cozimento (185°C) foram os que obtiveram melhores resultados, com rendimento de polpação de 56%, lignina total de $36,87 \pm 1,14\%$, número kappa de $27,14 \pm 0,93$, glicose de $42,20 \pm 6,21\%$ e xilose de $8,23 \pm 1,54\%$, demonstrando uma grande deslignificação e uma pequena degradação das celuloses e hemiceluloses;
- As polpas branqueadas sobre processo alcalino por hidróxido de sódio alcançaram uma redução de aproximadamente 25,39% nos teores de lignina residual e valores muito próximos de lignina solúvel e insolúvel quando comparados à polpa sem branqueamento, apresentando-se com boa capacidade de branqueamento;
- A análise termogravimétrica das polpas demonstrou que a polpa em tempo de 120 minutos, assim como a polpa branqueada por NaOH, não obtiveram degradação significativa nas quantidades de celulose e hemicelulose presentes na fibra de coco;

Além dos tópicos relacionados acima, referente aos dados experimentais obtidos, conclui-se ainda a obtenção de uma provável originalidade de produto de mercado, em especial após análise de anterioridade ter detectado a ausência de relato relacionado ao tema, polpa celulósica oriunda de fibra de coco.

7. PERSPECTIVAS

Com os resultados obtidos neste trabalho, e considerando a possibilidade de continuidade e aperfeiçoamento deste estudo em etapas posteriores de trabalho, sugere-se:

- Submeter as polpas obtidas nos ensaios de 120 minutos a uma sequência de branqueamento com peróxido de hidrogênio e clorito de sódio para determinação da alvura e posterior análise comparativa com a fibra *in natura* para avaliação da deslignificação e degradação das celuloses e hemiceluloses ao final do processo.
- Realização de novas extrações por soxhlet da fibra do coco *in natura* para identificação e quantificação dos extrativos responsáveis pela degradação no sistema de vedação dos reatores utilizados durante a execução deste trabalho.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, F. Kit ATER: Programa de Fortalecimento da Cadeia Produtiva. Aracaju: Deagro
2007
- ALVAREZ, V.A., VÁZQUEZ, A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends
and sisal fibre biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v.84, p.13–21, 2004
- ARAGÃO, W. M. Cultivares de coqueiros. In: FONTES, H. R.; FERREIRA, J. M. S.;
SIQUEIRA, L. A. (Ed.). A cultura do coqueiro. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros,
2010
- AKGUL M., KIRCI H., An Environmentally Friendly Organosolv (Ethanol-Water) Pulping Of
Poplar Wood, *Journal of Environmental Biology*, ©Triveni Enterprises, Lucknow (India),
2009
- BERLIN A., . BALAKSHIN M. Y, RAYMOND MA, MAXIMENKO G. V., ORTIZ D.,
Lignol Innovations Ltd., Burnaby (CA), Organosolv process US 2013/0172628 A1, 29
jun. 2011, 8 maio 2013
- BIERMANN, C.J. *Essentials of Pulping and Papermaking*, San Diego: Academic Press, p. 472,
1996
- BROWN M. E., CHANG M. C.Y. .; Exploring bacterial lignin degradation. *Biocatalysis and
biotransformation• Bioinorganic chemistry*, Volume 19, Pages 1–7, 2014
- CAPEK-MÉNARD, E.; JOLLIEZ, P.; CHONET, E.; WAYMAN, M.; DOAN, K. Pretreatment
of waste paper for increased ethanol yields. *Biotechnology Letters*, v.14, p.985-988, 1992

- CASTILHOS, L. F. Aproveitamento da fibra de coco. Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR, 2011
- CARASCHI, J.C., FILHO, S.P.C., CURVELO, A.A.S. Preparação e caracterização de polpas para dissolução obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, jul/set, p. 24-29, 1997.
- CARRIJO, Osmar Alves; LIZ, Ronaldo Setti de; MAKISHIMA, Nozomu. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. *Horticultura Brasileira*, Brasília, v. 4, n. 20, p. 533-535, 2002
- COLLINS, T.; GERDAY, C.; FELLER, G. Xylanases, xilanas e families and extremo philicxilanases. *FEMS Microbiology Reviews*. v. 29, p. 3-23, 2005
- COLODETTE, J.L., GOMES, C.M., RABELO, M.S., EIRAS, K.M.M., GOMES, A.G., OLIVEIRA, K.D. Eucalyptus Kraft pulp bleaching: State-of-the-art and new developments, *Tappi Journal*, February, 2009
- CUENCA, M.A.G. Realocação espacial da cocoicultura nos principais municípios produtores do estado de Sergipe. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2010
- CURVELO, A.A.S., PEREIRA, R. Kinetics of ethanol-water delignification of sugar cane bagasse. p. 473-478, 1995
- D'ALMEIDA J. R. M.; AQUINO R. C. M. P.; MONTEIRO S. N. Tensile mechanical properties, morphological aspects and chemical characterization of piassava (*Attalea funifera*) fibers. *Composites – Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37, p. 1473–9, 2007
- DEVALLENCOURT, C.; SAITER, J.M.; CAPITAINEH, D. Characterization of recycled celluloses: thermogravimetry/ Fourier transform infra-red coupling and thermogravimetry investigations. *Polymer Degradation and Stability*, v. 52, p. 327-334, 1996.

FAO 2011. World Production. Disponível em: www.faostat.org.br

FENGEL, D., WEGENER, G. Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 613 p.

FIGUEIREDO, J.L.; ALVES, S.S. Wood Pyrolysis in encyclopedia of environmental control technology. Houston: Gulf, v.1, Thermal Treatment of Hazardous Wastes, p. 282-286, 1989

FOALE, M.; HARRIES, H. Farm and Forestry Production and Marketing Profile for Coconut (Cocosnucifera). In: ELEVITCH, C. R. (Ed.). Specialty Crops for Pacific Island Agroforestry, Holualoa, Hawaii: Permanent Agriculture Resources (PAR), 2010

GARCIA M. A, SALVACHÚA D., MARTÍNEZ M.J., DIAZ .F, ZAMORANO M.; Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. Civil Engineering Department, University of Granada. 2013

GARROTE, G.; EUGENIO, M. E.; DIAZ, M. J.; ARIZA, J.; LOPEZ, F. Hydrothermal and pulp processing of Eucalyptus. Bioresource Technology, v. 88, n. 1, p. 61-68, 2003

GIBSON L.G.; The hierarchical structure and mechanics of plant materials. J Royal Soc Interface 9:2749–2766, 2012

GOMIDE, J. L. Polpa de celulose: química dos processos alcalinos de polpação. Viçosa: UFV, 1980

HADAR, Y.: Sources for Lignocellulosic Raw Materials, Department of Plant Pathology and Microbiology, The Hebrew University of Jerusalem, Rehovot, Israel., 2012

HORTAL, J. Fibras papeleras. UPC, Barcelona, Spain. 2007. 224p.

IBGE. Produção Agrícola Municipal 2009, 2010. Disponível em:
<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/pesquisa>>

JERÔNIMO L. H., FOELKEL C. E. B.,FRIZZO S. M. B., Anthraquinone addition in thealkaline pulping of eucalyptussaligna., *Ciência Florestal*, Santa Maria, v. 10, n. 2, p. 31-37, 2006

JORDAN D.B., BOWMAN M.J., BRAKER J.D., DIEN B.S., HECTOR R.E., LEE C.C., MERTENS JA, WAGSCHAL K. Plant cell walls to ethanol. *Biochem J* 442:241–252. 2012

JUNG J.H., FOUAD W.M., VERMERRIS W., GALLO M., ALTPETER F.: Suppression Of Lignin biosynthesis in sugarcane reduces recalcitrance for biofuel production from lignocellulosic biomass. *Plant Biotechnol J* 10:1067–1076. 2012

KLEINERT, T.N. Organosolv pulping with aqueous alcohol. *Tappi*, v. 57, p. 99-102, 1974

LI, K., LEI, X., LU, L., AND CAMM, C.“Surface characterization and surface modification of mechanical pulp fibers,” *Pulp Paper Canada* 111(1), 28-33, 2010

LYND, L.R., WEIMER, P.J., VAN ZYL, W.H., PRETORIUS, I.S. Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology. *Microbiologyand molecular biologyreviews*, 66:506-577, 2002

LÓPEZ, F., ALFARO, A., JIMÉNEZ, L., RODRÍGUEZ, A. Los alcoholes como disolventesorgánicos para laobtención de pastas celulósicas. *Afinidad*, 63, 523, 174-182, 2008

MACFARLANE, D. R.; FORSYTH, M.; IZGORODINA, E. I.; ABBOTT, A. P.; ANNAT, G. FRASER, K. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass. *Physical Chemistry Chemical Physics*. v. 11, p. 4962-4967, 2009

- MARTINS, C. R. Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional : panorama 2010. Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2011. Disponível em http://www.cpatc.embrapa.br/publicacoes_2011/doc_164.pdf
- MARTINS, M.A.; PESSOA, J.D.C. Pessoa; GONÇALVES, P.S.; SOUZA, F.I.; MATTOSO, L.H.C. Thermal and mechanical properties of theacai fiber/natural rubber composites. *Journal of Materials Science*, 43, 6531-6538, 2008
- MEHMET A., HUSEYIN K., An environmentally friendly organosolv (ethanol-water) pulping of poplar wood, *Journal of Environmental Biology* ©Triveni Enterprises, Lucknow (India), 2009
- MOHAMMAD J. T., TAHERZADEH K., Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review., *International Journal of Molecular Sciences*, ISSN 1422-0067, 2008
- OGEDA, T.L., PETRI, D.F.S. (2010) Revisão: Hidrólise enzimática de biomassa. *Quimica Nova*, 33:1549-1558
- PIMENTA, M. T. B. Utilização de fluidos no estado sub/supercrítico na polpação de *Eucalyptus grandis* Pinus taeda. 2005. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2005
- ROSA, M.F; SANTOS, F.J.S.; MONTENEGRO, A.A.T.; ABREU, F.A.P.; CORREIA, D; ARAUJO, F.B.S.; NORÔES, E.R.V. Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2002. Comunicado Técnico, 54)
- ROUSSEAU R., HAWKES J., S. LIU, AMIDON T., Growing systems for traditional and new

forest-based materials, in: E.E. Hood, P. Nelson, R. Powell (Eds.), Plant Biomass Conversion, John Wiley & Sons, Inc., 2011, pp. 51–83

SANDGREN, M., SAHLBERG, J., MITCHINSON, C. Structural and biochemical studies of GH family 12 cellulases: improved thermal stability, and ligand complexes. Prog. Bioph. Mol. Biol. V.89, p.246-291, 2005

SARKANEN, K.V. Chemistry of solvent pulping. Tappi Journal, v. 73, p. 215-219, 1990

SATYANARAYANA, K.G.; GUIMARÃES, J.L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brasil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. Composites Part A, 38, p. 1694-1709, 2007

SILVA A. G., ASSUNÇÃO H. ERREIRA, OLIVEIRA L. S., Zoneamento Edafo-Climático Para A Cultura Do Coqueiro (Cocos Nucífera L.) No Estado Do Sergipe, EMBRAPA - Tabuleiros Costeiros, 2012

SHALATOV, A. A., PEREIRA, H., “Effect of xylanases on peroxides bleachability of eucalypt (E. globulus) kraft pulp”, Biochemical Engineering Journal, 40, 19-26, (2008)

SIQUEIRA, L.A., ARAGÃO, W.M., TUPINAMBÁ, E.A. A Introdução do coqueiro no Brasil, importância histórica e agrônômica, 24p, 2002. (Embrapa Tabuleiros Costeiros. Documentos, 47). Disponível em <http://www.cpatc.embrapa.br>

SIXTA, H. Hand book of pulp, v. 1. Lenzing: Wiley-VHC, 2006

SPENCE, K., TUCKER, J., HART, P., “Comparison of various hardwood Kraft pulp pre-bleaching techniques”, Tappi Journal, 10-14, April, (2009)

SRIDACH W., The Environmentally Benign Pulping Process Of Non-Wood Fibers, Department of Material Product Technology, Faculty of Agro-Industry, Prince of Songkla University, 2010

- SUN, J.X.; SUN, X.F.; ZHAO, H.; SUN R.C. Isolation and Characterization of Cellulose from Sugarcane Bagasse. *Polymer Degradation and Stability*. v. 84, p. 331-339, 2010.
- SUN, Y., LANOUILLE, R., PELLETIER, E., CLOUTIER, J. N., AND EPINEY, M. Fibre performance of mechanical pulp after selective refining combined with interstage ozone treatment, IMPC Conference, Helsinki, Finland, 2014
- TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry TAPPI Standard Methods. T 236 cm-85. 1985
- TOMMASI A. C., OLIVEIRA A. M., RUSSO. S. L., Análise da produção de coco no estado de Sergipe frente ao crescimento da cultura no nordeste e no Brasil, Embrapa Tabuleiros Costeiros – CPATC – Aracaju/SE – Brasil, 2013
- TOMCZAK F., SYDENSTRICKER T. H. D., SATYANARAYANA K. G., Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers - *Applied Science and Manufacturing*, Volume 38, Issue 7, July 2007, Pages 1710-1721
- YANG, H. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781–1788, 2007.
- YOUNG e AKHTAR, Isolation and Characterization of Cellulose from Sugarcane Bagasse. *Polymer Degradation and Stability*. v. 84, p. 331-339, 2010.
- WANDERLEY. M.; LOPES, G. M. Importância sócio-econômica da produção de coco seco no Brasil. Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2010. 232 p. p. 37-60
- WASTOWSKI, ARCI DIRCEU. Celulose e Papel. 2009 Centro De Educacao Superior Norte-Rs - (Cesnors) - Departamento De Engenharia Florestal – Ufsm ,Efl 2042 – Química Da Madeira, Universidade Federal De Santa Maria, 2009

ZHAO, X.; CHENG, K.; LIU, D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 82, p. 815- 827, 2009