

ANÁLISE ESTATÍSTICA DA POLPAÇÃO DE TALOS DE TABACO POR EXPLOSÃO A VAPOR

Autores*: Glaiton Tuzzin¹
Marcelo Godinho¹
Aline Dettmer¹
Ademir José Zattera¹

RESUMO

Impulsionado pelo crescimento populacional, a geração de resíduos domésticos e industriais vem aumentando a degradação ambiental. Após o beneficiamento das folhas de tabaco, a indústria de cigarros gera resíduos constituídos, basicamente, pelas nervuras centrais dessas folhas. A produção de tabaco reconstituído com este material não utiliza o total gerado, e até 4% do peso total do tabaco curado é descartado, pois seu maior teor de celulose, comparativamente às folhas, produz gosto desagradável durante a queima. A caracterização do material mostrou elevados teores de extrativos em água e baixos teores de lignina. Esses resíduos lignocelulósicos foram submetidos a polpação por explosão a vapor para obtenção de celulose microfibrilada. Empregou-se análise estatística para determinação das melhores condições de tempo e de álcali ativo para polpação em função do rendimento bruto e do número kappa. Tempos de 6 minutos de reação a 175°C, expressos em termos de índice de severidade, mostraram baixa solubilização dos constituintes e pouca remoção de lignina. Este mesmo tempo, quando aliado com altos teores de álcali ativo, resultou em número kappa igual a 48. Tempos elevados resultaram em baixos rendimentos devido à hidrólise excessiva dos carboidratos, mesmo na ausência de álcali. As análises de variância mostraram que o fator álcali ativo é mais significativo que o índice de severidade, tanto para rendimento bruto quanto para número kappa. A função desejabilidade indicou tempo de polpação de 6 minutos com álcali ativo de 16,25% (m/m) para otimização do processo, que aliou baixo número kappa com maior rendimento bruto.

Palavras-chave: explosão, polpação, Statística 8.0, severidade, tabaco.

INTRODUÇÃO

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

Como exemplo podem-se citar os resíduos da indústria fumageira, onde a produção de tabaco visa suprir a demanda de folhas para a confecção de cigarros (PESEVSKI *et al.*, 2010). Segundo dados da Associação dos Fumicultores do Brasil (AFUBRA, 2014), o País produziu

cerca 730 mil toneladas de tabaco na safra 2012/13, sendo que, após o beneficiamento das folhas, cerca de 4% deste total torna-se resíduo constituído basicamente de talos (nervuras centrais das folhas) e de poeira oriunda do processamento.

Esses talos, que correspondem a aproximadamente 20% do peso total das folhas (BROWNE, 1990), apresentam maior teor de celulose que a lâmina - até 23% em massa - (WAKEHAM e SILBERMAN, 1966) impossibilitando o uso direto na confecção de cigarros, pois que a celulose gera gosto desagradável durante a queima (LEFFINGWELL, 2001). Uma alternativa para uso desses resíduos tem sido a produção de tabaco reconstituído, procedimento em que os talos são laminados formando uma estrutura semelhante a uma folha de papel, que pode receber adição de flavorizantes e umectantes para favorecer o consumo (BROWNE, 1990). Contudo, o uso do tabaco reconstituído está restrito a mistura para cigarros menos nobres, não sendo consumido todo o montante de resíduos gerados (PESEVSKI *et al.*, 2010). Em relação aos caules descartados nas lavouras, estes podem conter até 40% em massa de celulose, tornando interessante sua utilização para a produção de papel ou derivados diversos de celulose, como as nanoceluloses (SHAKHES *et al.*, 2011; AGRUPIS *et al.*, 2000).

Para obtenção de pasta celulósica, e por motivos de ordem econômica, a indústria de papel e polpa utiliza preferencialmente matérias-primas de espécies madeiras do grupo das folhosas (definidas madeiras duras ou *hardwood*) e das coníferas (definidas madeiras moles ou *softwood*). Embora a maior parte dessas fibras celulósicas sejam proveniente do tronco de árvores, também podem derivar de folhas (sisal, cânhamo, fórmio e outras) e de frutos (línter de algodão, palha de coco e outros) (KOGA, 1988; KLOCK, 2005).

Segundo Barrichelo e Brito (1979), do ponto de vista tecnológico qualquer matéria-prima fibrosa vegetal é passível de ser utilizada na produção de celulose. Porém quando considerada sob o aspecto econômico uma série de fatores deve ser levada em consideração, como: o percentual de fibras; suas características anatômicas, morfológicas, físicas e químicas; disponibilidade; possibilidade de regeneração em curto prazo da fonte; custos relativos à extração e mercado para o tipo de celulose produzida.

Em regiões onde os recursos florestais estão escasseando, seja devido a limitações geográficas ou climáticas e seja devido a consumos cres-

* Referências dos autores:

1. Universidade de Caxias do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias-PGEPROTEC, Caxias do Sul, Brasil

Autor correspondente: Glaiton Tuzzin. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, Brasil. - E-mail: gtuzzin@ucs.br

centes, fontes de fibras celulósicas de espécies não madeira têm sido estudadas (SHAKHES *et al.*, 2011; AGRUPIS *et al.*, 2000). Em algumas dessas regiões, caules de fumo gerados como resíduos após a colheita das folhas têm representado uma interessante alternativa para obtenção de fibras celulósicas. Este material, contendo de 30% a 40% (m/m) de celulose (SHAKHES *et al.*, 2011; KULIĆ e RADOJIČIĆ, 2011; SRBINOSKA *et al.*, 2012), foi submetido a polpação química pela primeira vez na década de 60, e a celulose obtida apresentou propriedades comparáveis àquelas oriundas de espécies madeiras (AGRUPIS *et al.*, 2000). Posteriormente, novas condições de polpação foram estudadas, como seriam o processo soda-antraquinona (SHAKHES *et al.*, 2011) e o processo sulfito combinado com explosão a vapor (AGRUPIS *et al.*, 2000). Em ambos os casos, os resultados confirmaram aqueles obtidos pioneiramente.

A técnica de explosão a vapor consiste em submeter cavacos de madeira ou outros materiais lignocelulósicos à ação da pressão de vapor d'água dentro de um reator apropriado, de modo que a pressão possa ser rapidamente liberada. Este decréscimo repentino da pressão faz com que a água no interior das fibras sofra uma expansão rápida e se torne vapor (evaporação *flash*), rompendo parte da estrutura lignocelulósica, hidrolisando parcialmente as hemiceluloses e permitindo acesso às fibras celulósicas (KUMAR *et al.*, 2009; JEDVERT *et al.*, 2012). A explosão a vapor para tratamento de materiais lignocelulósicos foi inicialmente desenvolvida e introduzida por William H. Mason na forma de duas patentes, em 1928 e 1932. O primeiro método descrevia o tratamento de cavacos de pinus com vapor saturado a 218°C e 262°C por até dois minutos, sendo então descarregado o vapor. O produto resultante passava então por uma extração aquosa e os açúcares presentes no extrato podiam ser fermentados (JEDVERT *et al.*, 2012). Na segunda patente é descrito um método para ser usado na produção de placas de Masonite® (aglomerados de madeira), com pressões de 3,5 a 7,0 MPa e descarga do material do reator através de um orifício especialmente desenvolvido para esse fim (KOKTA e AHMED, 1988). Devido à baixa ou nenhuma necessidade de adição de produtos químicos e dependendo das condições (TURN *et al.*, 1988), a explosão a vapor mostrou ser técnica promissora para obtenção de polpa celulósica (KOKTA e AHMED, 1998), além de ser atualmente utilizada como pré-tratamento facilitador da hidrólise enzimática da biomassa na produção de etanol de segunda geração (VERARDI *et al.*, 2012) e como pré-tratamento para peletização de cavacos de madeira, visando aumentar densidade, poder calorífico e hidrofobicidade (TABIL *et al.*, 2011).

Segundo Kokta e Ahmed (1998), a explosão a vapor pode ser considerada um processo alternativo ao termomecânico e ao quimtermomecânico, já que o tratamento do material lignocelulósico com vapor d'água em altas temperaturas seguido de rápida decompressão proporciona separação e amolecimento das fibras, reduzindo, assim, a energia consumida na etapa de refinação. Aliando-se aditivos químicos para polpação à ação de explosão, pode-se remover quantidades apreciáveis de lignina e obter polpas branqueáveis em menores tempos de processo que os necessários na polpação química convencional (AGRUPIS *et al.*, 2000).

Com base nisso, este trabalho propõe a determinação das melho-

res condições operacionais para um processo de polpação de resíduos da indústria fumageira por explosão a vapor. Busca-se aliar elevada deslignificação, baixo tempo de digestão e baixa adição de reagentes químicos, usando, para este propósito, métodos de análise estatística.

MÉTODOS

Materiais

Os resíduos utilizados são provenientes de empresa de processamento de tabaco na região do Vale do Rio Pardo (RS) e são gerados após beneficiamento das folhas curadas, constituindo-se de suas nervuras centrais, comumente denominadas "talos", conforme mostra a **Figura 1**.

Foi também utilizado um reator de explosão a vapor experimental, conforme pode ser visto na **Figura 2**, além dos diversos reagentes químicos necessários para a polpação e caracterização do material lignocelulósico.



Figura 1. Resíduos gerados após beneficiamento das folhas de tabaco

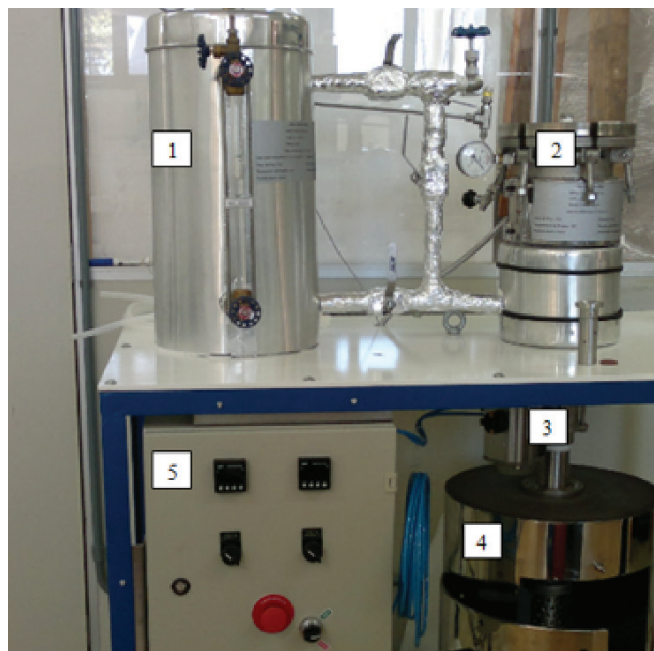


Figura 2. Reator de explosão a vapor: 1) gerador de vapor saturado; 2) digestor; 3) válvula de descarga com atuador pneumático; 4) tanque de descarga; 5) painel de controle

Caracterização dos talos de tabaco

Os talos de tabaco foram caracterizados de acordo com as normas da ABNT quanto aos teores de cinzas (NBR 13999:2003), extrativos em solventes orgânicos (NBR 14853:2010), extrativos em água quente (NBR 14577:2003), lignina Klason (NBR 7989:2010), alfa-celulose (NBR 14032:2014) e hemiceluloses (método indireto obtido pela diferença de massa entre o material bruto em base seca e a soma dos constituintes anteriores).

Pré-extração

Os talos passaram por operação parcial de extração sólido-líquido para diminuição do teor de constituintes solúveis em água antes de submetidos ao processo de polpação. Foram submersos 1,5 kg de talos in natura em 5 litros de água a 90°C por duas horas. Drenou-se a solução, e o extrato foi recolhido para estudos posteriores. Repetiu-se o procedimento por mais 3 vezes e, ao final, os talos foram secos ao sol. Depois de secos, foram novamente caracterizados segundo a metodologia do item anterior.

Planejamento experimental

Para identificar as melhores condições de polpação do material utilizado, tendo em vista alta eficiência na remoção de lignina e hemiceluloses juntamente a baixa degradação da celulose presente, foi proposto um planejamento experimental do tipo fatorial para a realização dos ensaios, com dois fatores a dois níveis (2^k) e ponto central (condições intermediárias para os níveis dos fatores empregados). Para avaliação da intensidade do pré-tratamento por explosão a vapor foi utilizado o conceito de índice ou fator de severidade introduzido por Overend e Chornet (1987). Nesse estudo, os autores relacionam a temperatura e o tempo de exposição da biomassa lignocelulósica à ação do vapor d'água e seus efeitos sobre a hidrólise dos carboidratos nela presentes como uma única variável, de acordo com a **Equação 1**.

$$R_0 = e^{\left(\frac{T-100}{14,75}\right) \times t} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

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

T = Temperatura do vapor d'água (°C)

t = Tempo (min)

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

Tabela 1. Parâmetros utilizados para a realização dos ensaios

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

Para o delineamento do planejamento experimental e avaliação dos resultados obtidos foi utilizado o software Statistica 8.0, que gerou uma ordem aleatória para a realização dos experimentos, conforme pode ser visto na **Tabela 2**. Os experimentos foram conduzidos em duplicata, com ponto central, totalizando 10 ensaios.

Tabela 2. Ordem aleatória de execução dos experimentos

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

(a) – Tempo obtido pela Equação 1

Impregnação

A impregnação dos talos ocorreu para cada um dos ensaios propostos anteriormente, em que se pesaram aproximadamente 60 g de talos pré-extraídos mergulhados a seguir em béquer contendo 500 mL de água deionizada e deixando em imersão por 24 horas a temperatura ambiente. Para os ensaios em que foram requeridas adições de NaOH, preparou-se 500 mL de solução para impregnação contendo NaOH equivalente a 12,5 ou 25% da massa de talos em base seca, além de 0,1% em massa de antraquinona (AQ). Decorrido o tempo de imersão, as suspensões foram drenadas e mediu-se o volume de solução recolhido. Dessa forma, pode ser determinado quanto de solução foi absorvida pelos talos e, conseqüentemente, a massa de NaOH (isso acarreta em teor de álcali ativo real menor que o previsto inicialmente). O licor recolhido foi complementado e reaproveitado para a réplica do ensaio.

Explosão a vapor

Para cada um dos 10 ensaios programados, o boiler do reator foi abastecido com água até aproximadamente 75% de seu volume

máximo. A temperatura foi fixada em 175°C e iniciou-se o aquecimento, fechando todas as válvulas de saída. Durante o aquecimento a válvula de descarga do digestor foi fechada e o material obtido após impregnação foi adicionado. Em seguida, as tampas do digestor e do vaso de descarga foram fechadas. Quando o boiler atingiu a temperatura e pressão desejadas, o digestor foi pressurizado com o vapor gerado e marcou-se o tempo. Decorrido o tempo programado, fechou-se a alimentação de vapor ao digestor e abriu-se a válvula de descarga, que transferiu o material para o tanque de expansão, onde ocorreu o fenômeno de explosão da biomassa. Após alguns instantes recolheu-se todo o material sólido presente e drenou-se a fração líquida através de uma válvula na parte inferior do tanque. Tanto o vaso de descarga quanto o digestor foram lavados com água corrente e a solução de lavagem também foi recolhida. A fração sólida teve o licor restante drenado e foi lavada com água corrente utilizando-se um funil de Buchner com elemento filtrante construído a partir de um pedaço de tela formadora de máquina de papel. O mesmo procedimento foi utilizado para a fração líquida, visando recuperar possíveis fibras que pudessem ter sido perdidas durante o manuseio. Todo o licor gerado nos processos de explosão e lavagem do reator passou por nova filtração em cadinho de Gooch de porosidade grossa, com a nova fração líquida sendo parcialmente concentrada mediante evaporação da água para redução do volume, para posterior armazenamento.

Caracterização das polpas obtidas

As amostras obtidas na explosão a vapor foram caracterizadas quanto ao rendimento bruto (**Equação 2**) e teor de lignina residual, esta expressa como número kappa (NBR ISO 302:2005).

$$R_b(\%) = \frac{m_i}{m_{f1}} \times 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

R_b = Rendimento bruto (%)

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

m_{f1} = Massa final retirada do tanque de explosão e após lavagem, em base seca (g)

Branqueamento

Esta etapa foi utilizada para verificar a viabilidade de branquear as polpas obtidas após os ensaios de explosão, além de permitir a quantificação do teor de alfa-celulose. Uma amostra contendo aproximadamente 10 g em base seca do material retirado e lavado após cada ensaio de explosão foi transferida para um bquer e aquecida a 50°C. Adicionaram-se 20 mL de solução de hipoclorito de sódio 5% (m/v) e a mesma agiu por 10 minutos, empregando agitação manual lenta com auxílio de uma espátula. Transferiu-se todo o conteúdo para um funil de Buchner dotado de elemento filtrante feito com pedaço de tela de poliamida utilizada na fabricação de papel, onde se removeu parte da fração líquida absorvida pelas fibras sem aplicação de vácuo ao sistema. Lavaram-se brevemente as fibras com água deionizada e transferiu-se o conteúdo novamente para o bquer, repetindo-se o mesmo procedimento conforme sequencia mostrada no fluxograma da **Figura 3**. Depois do branqueamento calculou-se o rendimento desta etapa e também o rendimento total do processo, de acordo com as **Equações 3 e 4**, respectivamente.

$$R_{pb}(\%) = \frac{m_2}{m_{f2}} \times 100 \quad \text{Equação (3)}$$

$$R_t(\%) = (R_b \times R_{pb}) \times 100 \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:

R_b = Rendimento bruto (%)

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

m_2 = Fração de amostra obtida de m_{f1} (Eq. 2) utilizada para o branqueamento (g)

m_{f2} = Massa obtida após branqueamento, em base seca (g)

R_t = Rendimento total (%)

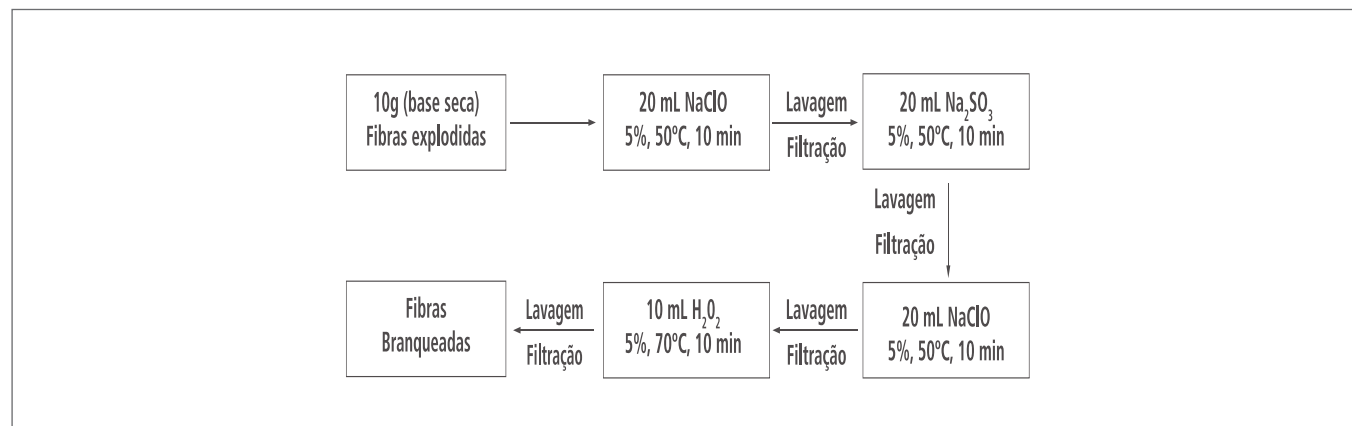


Figura 3. Sequência de procedimentos utilizados para branqueamento das polpas

Tabela 3. Teores dos constituintes dos talos de tabaco bruto e após pré-extração, em base seca

Constituintes (% m/m)	Talos		Caules		
	Brutos	Livre de extrativos	Pré-extraídos	Shackes <i>et al.</i> (2011)	Srbinoska <i>et al.</i> (2012)
Extrativos em solventes orgânicos	3,39 ± 0,13	0	1,24 ± 0,21	7,1	-
Extrativos em água quente	46,53 ± 0,56	0	21,91 ± 0,72	20,02	-
Cinzas	20,78 ± 0,20	9,75 ± 0,17	9,96 ± 0,27	6,86	4,84
Lignina insolúvel	6,93 ± 0,13	13,84 ± 0,26	10,13 ± 0,24	18,9	19,43
Alfa-celulose	20,85 ± 0,52	45,75 ± 0,64	35,42 ± 0,69	39,2(a)	36,38(a)
Hemiceluloses	12,56 ± 0,18(b)	30,34 ± 0,42	21,34 ± 0,34	28,59	-

(-) não analisado; (a) valores expressos somente como "celulose"; (b) hemiceluloses na amostra bruta expressa considerando teor de cinzas em base livre de extrativos

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização quanto aos constituintes

Os resultados obtidos após a caracterização dos talos quanto aos teores de extrativos, cinzas, lignina, alfa-celulose e hemiceluloses são mostrados na **Tabela 3** comparativamente à composição dos caules (haste vertical, que suporta as folhas) segundo valores encontrados na literatura.

Como pode ser observado, foi encontrado percentual elevado de extrativos totais nos talos brutos, correspondendo a aproximadamente 50% da massa total do material. Esses extrativos contêm principalmente amido e substâncias pécticas, além de diversos outros constituintes que conferem as características de cor, odor e sabor ao tabaco (LEFFINGWELL, 2001).

Em relação aos valores obtidos para celulose no material bruto, esses são semelhantes aos encontrados na literatura. Tais valores, segundo Wakeham e Silberman (1966), variam entre 13% e 23% (m/m), dependendo da espécie e da posição dos talos em relação à altura da planta. O valor encontrado de 20,85% (m/m) é intermediário em relação aos 10% encontrados nas lâminas (LEFFINGWELL, 1999) e aos 35% - 40% (m/m) encontrados no caule (SHAKHES *et al.*, 2011; AGRUPIS *et al.*, 2000).

O teor de lignina Klason em base livre de extrativos, correspondente a 13,84% ± 0,26% (m/m), está relativamente próximo ao maior valor encontrado por Sewalt *et al.* (1997) de 10,95% ± 0,2% (m/m). A discrepância pode ser relativa ao método diferente utilizado para remoção de extrativos (FDN – Fibras em Detergente Neutro) pelos autores.

Os teores de cinzas foram calculados tanto em base livre de extrativos quanto em relação ao material bruto. O material contendo extrativos apresentou 20,78% ± 0,2% de cinzas, em comparação aos 9,75% ± 0,17% encontrados para o material em base livre de extrativos. Pode-se constatar também que a remoção dos extrativos, mesmo que parcial na pré-extração, foi suficiente para que o teor de cinzas atingisse valores semelhantes, demonstrando que boa parte das substâncias inorgânicas presentes é facilmente removida já nas primeiras extrações com água quente. Após a pré-extração o teor de constituintes corrigidos ficou semelhante àquele encontrado por Shackes *et al.* (2011) e Srbinoska *et al.* (2012) para caules de tabaco.

Análise estatística, rendimentos e número kappa

Os resultados após a polpação por explosão a vapor estão apresentados na **Tabela 4**

É possível identificar um rendimento bruto baixo para os ensaios com fator de severidade elevado e álcali ativo máximo (ensaios 1 e 3).

Tabela 4. Resultados obtidos após a realização dos ensaios

Ensaio	Rendimento bruto (%)	Rendimento no branqueamento (%)	Rendimento total (%)	Número kappa	alfa-celulose ^(a) (%)
1	32,58	80,42	26,20	43,2 ± 2,2	67,2 ± 0,9
2	55,08	58,27	32,10	102,1 ± 2,9	64,6 ± 0,1
3	33,42	79,65	26,62	41,7 ± 1,1	65,0 ± 0,5
4	69,10	49,19	33,99	107,7 ± 0,8	60,0 ± 0,7
5	54,44	60,53	32,95	103,4 ± 2,1	63,5 ± 0,3
6	44,41	66,74	29,64	74,4 ± 1,5	62,7 ± 0,1
7	41,01	74,46	30,54	48,0 ± 0,9	61,4 ± 0,3
8	41,67	75,50	31,46	46,4 ± 0,4	61,0 ± 0,3
9	45,50	65,83	29,95	76,4 ± 0,8	61,9 ± 0,2
10	67,76	49,85	33,77	106,2 ± 1,4	59,1 ± 0,1

(a) - resultados expressos para polpa branqueada

Este comportamento é devido à ação combinada da hidrólise provocada pelo vapor d'água aliada a deslignificação promovida pelo agente químico de polpação. À medida que a lignina é removida, as hemiceluloses e a celulose são separadas da matriz lignocelulósica permitindo que as hemiceluloses se solubilizem e as fibras de celulose se dispersem no licor. Dispersas, as cadeias celulósicas mais curtas (com baixo grau de polimerização) tendem, com o decorrer do tempo, a se solubilizar pela ação do álcali e da temperatura (GRUBER, 2006). Esse fenômeno, denominado solubilização alcalina, ocorre sempre que alguma nova região contendo fibras torna-se acessível ou quando estas são reduzidas a um tamanho suficientemente pequeno (ASSUMPÇÃO *et al.*, 1988). Como as fibras existentes nos talos de tabaco possuem grau de polimerização baixo, entre 1600 e 1800 (LEFFINGWELL, 2001), o efeito de solubilização é potencializado.

Para o mesmo teor de álcali ativo e fator de severidade mínimo (ensaios 7 e 8), o rendimento mostrou-se ligeiramente superior. Embora com teores de lignina residual próximos, o menor tempo de reação fez com que menores quantidades de carboidratos fossem solubilizados.

Obtiveram-se os rendimentos mais elevados para um baixo fator de severidade e sem adição de reagentes químicos (ensaios 4 e 10). A solubilização dos carboidratos, neste caso, é devida somente à ação da hidrólise pelo vapor d'água. Nessas condições, o tempo de ação mais prolongado proporcionado pelo aumento do fator de severida-

de (ensaios 2 e 5) fez com que o rendimento bruto fosse reduzido para valores próximos a 55%.

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

Os dados relativos ao rendimento bruto foram avaliados com auxílio do software Statistica 8.0, conforme planejamento experimental proposto, considerando os fatores de severidade e álcali ativo e suas possíveis interações, com intervalo de confiança pré-estabelecido em 95% ($p < 0,05$). Os resultados obtidos para análise de variância (ANOVA) são mostrados na **Tabela 5**.

Analisando os resultados da ANOVA para o rendimento bruto, percebe-se que todos os fatores são significativos para um intervalo de confiança de 95%, visto que o valor de p obtido para cada um destes é menor que 0,05. Dentre estes, os fatores mais significativos são os principais, sendo o álcali ativo mais significativo que o índice de severidade.

Os gráficos de dois fatores considerando álcali ativo e severidade em relação ao rendimento bruto são mostrados na **Figura 4**. Em 4-a nota-se maior inclinação nas retas com maior proximidade entre as mesmas, representando maior influência do álcali ativo do que do fator de severidade sobre o rendimento bruto. Este efeito pode ser visto também em 4-b pelo distanciamento e menor inclinação das retas.

Tabela 5. ANOVA para rendimento bruto do processo de explosão a vapor para talos de tabaco

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F calculado	p
Curvatura	31,364	1	31,364	69,168	4,11E-04
1-Severidade ($\log R_0$)	242,220	1	242,220	534,171	2,82E-06
2-Álcali ativo	1193,161	1	1193,161	2631,296	5,32E-08
1 x 2	14,204	1	14,204	31,325	2,51E-03
Erros	2,267	5	0,453		
Total	1483,217	9			

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

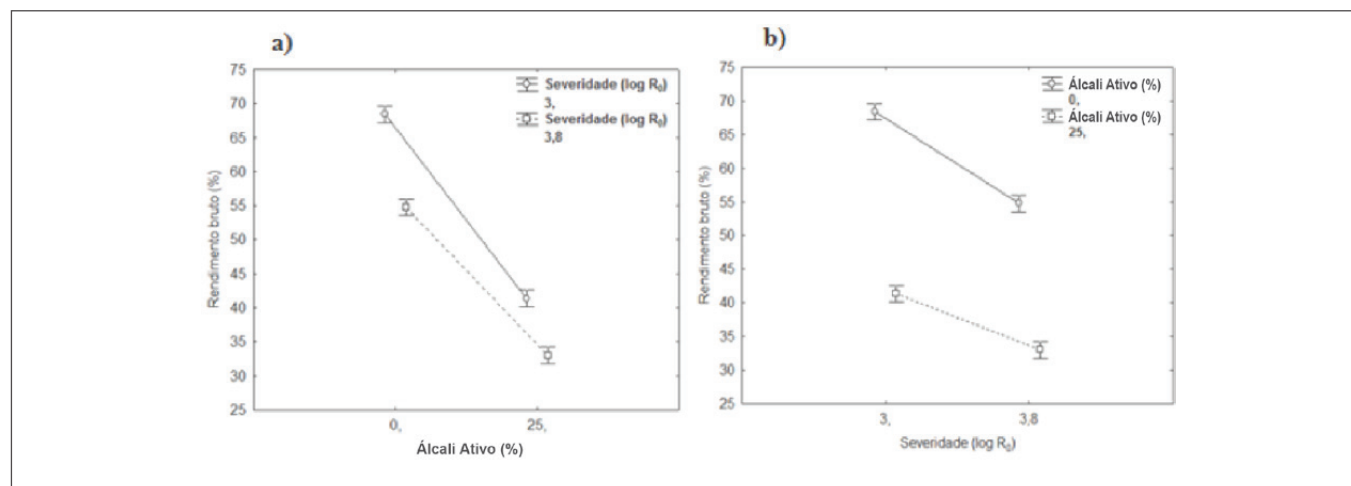


Figura 4. Gráficos de dois fatores para rendimento bruto em função do álcali ativo (a) e em função da severidade (b)

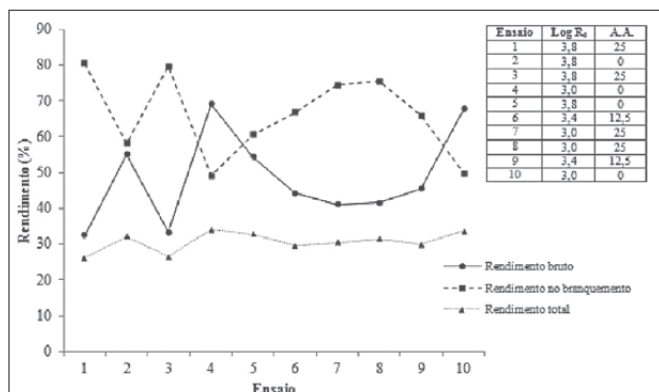


Figura 5. Gráfico comparativo entre os rendimentos bruto na etapa de branqueamento e total

Como a curvatura obtida na ANOVA foi significativa, não há viabilidade de prever um modelo matemático para a determinação do rendimento bruto, já que a regressão para o planejamento proposto só é aplicável quando os resultados apresentam comportamento linear.

Para o rendimento total e na etapa do branqueamento não é apresentada análise estatística, pois a influência dos fatores testados não foi significativa. Observa-se, de acordo com a Tabela 4 e com a **Figura 5**, que os valores de rendimento total do processo apresentam proximidade entre si.

Para o rendimento na etapa do branqueamento verificou-se que quanto menor o rendimento bruto, maior o rendimento do processo de branqueamento e vice-versa, havendo convergência para valores similares quando relacionados ao rendimento total. Este efeito está relacionado à maior ou menor remoção de constituintes nesta etapa que não foram solubilizados no processo de explosão a vapor, já que foi aplicada a mesma sequência de branqueamento em todos os ensaios. Os reagentes utilizados, como o hipoclorito de sódio, tem capacidade de remover lignina e ao mesmo tempo degradar outros carboidratos, como celulose e hemiceluloses (DANILAS, 1988). Isso explica por que os valores obtidos para o rendimento total do processo foram semelhantes. A **Figura 6** apresenta o aspecto da polpa obtida após a realização do ensaio número 7, antes e após o branqueamento.

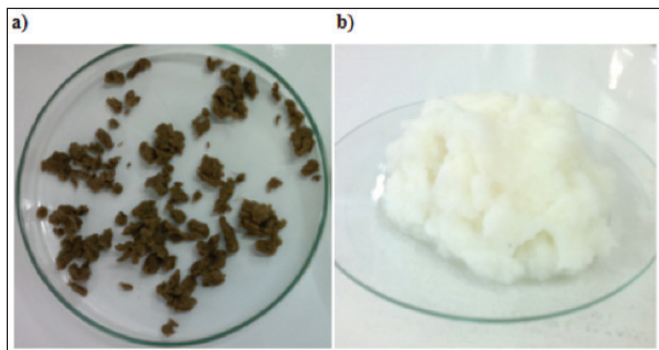


Figura 6. Polpa não branqueada (a) e polpa branqueada (b)

Tabela 6. Resultados para lignina residual e percentual de lignina removida durante os ensaios

Ensaio	Log R ₀	Álcali ativo (%)	Número kappa	Lignina Klason (%)	Lignina removida (%)
1	3,8	25	43,2 ± 2,2	5,62 ± 0,32	81,92
2	3,8	0	102,1 ± 2,9	13,28 ± 0,4	27,81
3	3,8	25	41,7 ± 1,1	5,43 ± 0,14	82,09
4	3,0	0	107,7 ± 0,8	14,00 ± 0,11	4,48
5	3,8	0	103,4 ± 2,1	13,44 ± 0,27	27,78
6	3,4	12,5	74,4 ± 1,5	9,67 ± 0,20	57,63
7	3,0	25	48,0 ± 0,9	6,24 ± 0,12	74,72
8	3,0	25	46,4 ± 0,4	6,03 ± 0,03	75,21
9	3,4	12,5	76,4 ± 0,8	9,94 ± 0,10	55,37
10	3,0	0	106,2 ± 1,4	13,96 ± 0,19	6,61

Os teores de lignina residual presente nas fibras e percentual de lignina removida após a realização dos ensaios são apresentados na **Tabela 6**.

Avaliando os números kappa obtidos após a realização de cada ensaio nota-se que os ensaios 1 e 3 apresentam os valores mais baixos. Nessas condições, de alto índice de severidade e álcali ativo, ocorreu a máxima deslignificação do processo, tanto pelo tempo de reação elevado como pela disponibilidade de reagentes químicos para que isto ocorresse.

Para os ensaios 7 e 8, onde os números kappa estão relativamente próximos aos anteriores, verificou-se que o baixo tempo de reação não foi o fator dominante na remoção da lignina, mas sim o álcali ativo. Este comportamento pode ser visto nos ensaios 6 e 9 (ponto central), onde a diminuição no percentual de álcali ativo pela meta-de elevou o número kappa mesmo com maior índice de severidade empregado.

Os ensaios em que não houve adição de álcali mostraram números kappa bastante elevados e próximos. Para o índice de severidade máximo (ensaios 2 e 5) houve considerável remoção da lignina presente inicialmente, acompanhada, contudo, de degradação de outros carboidratos. Para os ensaios 4 e 10, com o índice de severidade mínimo empregado, praticamente não houve remoção de lignina.

As reações da lignina na matriz lignocelulósica pelo processo de explosão a vapor começam pela hidrólise dos grupos acetil das hemiceluloses que acidificam o meio. As condições ácidas propiciam a formação de um carbocátion que ataca as ligações β-O-4 do anel benzênico rompendo as ligações β-aril-éter, formando uma cetona e um novo grupo fenólico. Isto faz com que a lignina comece a se despolimerizar. Ao mesmo tempo, na presença de outros carbonos ricos em elétrons como o C-2/C-6 dos grupos siringila e guaicila, reações de condensação da lignina podem ocorrer, competindo com a hidrólise ácida e resultando em estruturas finais compostas por anéis aromáticos penta-substituídos, que são menos reativos. Essas reações competitivas acabam por dificultar a solubilização da lignina

Tabela 7. ANOVA para número kappa após ensaios de explosão a vapor para talos de tabaco

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F calculado	p
Curvatura	0,090	1	0,090	0,112	7,52E-01
1- Severidade ($\log R_0$)	52,531	1	52,531	65,094	4,74E-04
2- Álcali ativo	7194,001	1	7194,001	8914,500	2,53E-09
1 x 2	0,211	1	0,211	0,262	6,31E-01
Erros	4,035	5	0,807		
Total	7250,869	9			

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

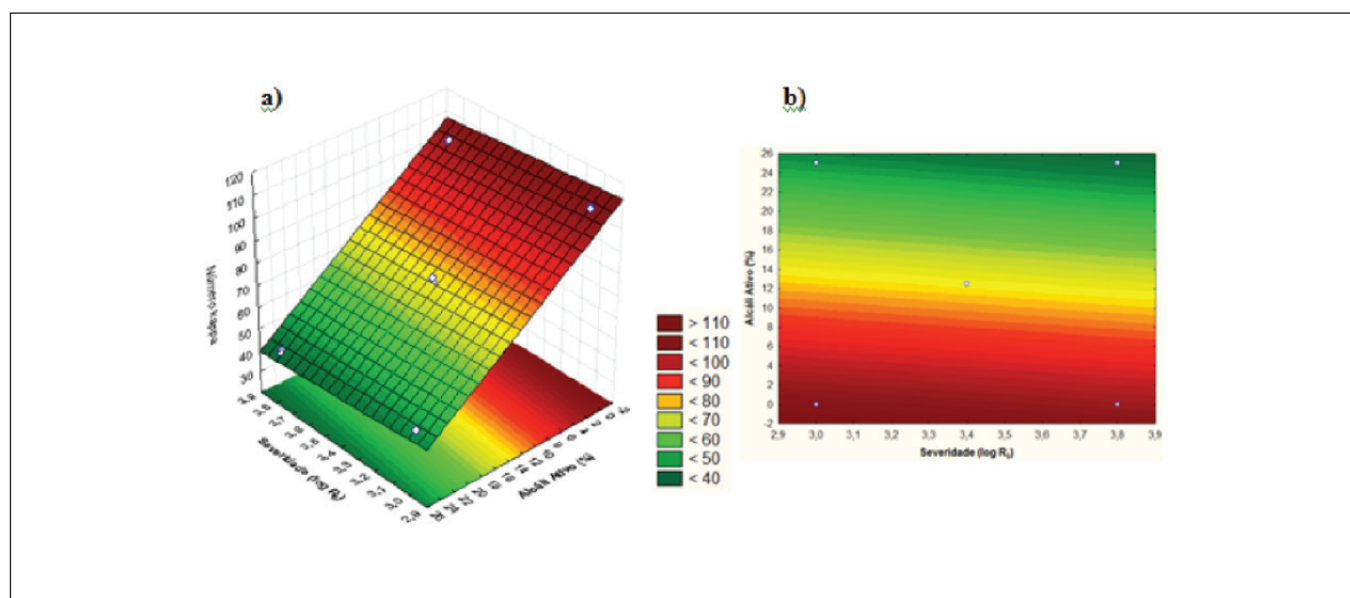


Figura 7. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para o número kappa

somente pela ação do vapor d'água (Li *et al.*, 2009). Na presença de álcali, o ácido acético formado é neutralizado e ocorre a clivagem das ligações α -aril-éter da lignina pelas hidroxilas (as ligações β -aril éter são clivadas preferencialmente com presença de íon HS⁻, como no processo kraft). Como esperado, a maior concentração de NaOH foi mais efetiva na remoção de lignina.

Os dados relativos ao número kappa das fibras explodidas foram avaliados com auxílio do software Statística 8.0, conforme planejamento experimental proposto, considerando os fatores de severidade e álcali ativo (não corrigido) e suas possíveis interações, com intervalo de confiança pré-estabelecido em 95% ($p < 0,05$), e são mostrados na Tabela 7.

Analisando os valores da Tabela 7, verifica-se que os fatores principais 1 e 2 são os únicos significativos, visto que $p < 0,05$. Para o álcali ativo, o valor de $p < 0,05$ vem a corroborar a discussão anterior, onde a diminuição do número kappa é muito mais significativa na

presença de NaOH do que exclusivamente pela hidrólise ocasionada pelo vapor d'água.

A superfície de resposta e a curva de contorno para o número kappa considerando os fatores significativos envolvidos são mostradas na Figura 7.

Como o ajuste linear foi adequado ($r^2 = 0,999$ e $r_{aj} = 0,998$), é proposto um modelo matemático mostrado na Equação 5 para descrever o número kappa (k) em função dos fatores significativos.

$$k = 125,55 - 6,0 \times [\log(R_0)] - 2,29 \times [\% NaOH] \quad \text{Equação (5)}$$

Desejabilidade

O planejamento experimental foi conduzido com o objetivo de determinar as melhores condições operacionais de polpação para os talos de fumo no reator de explosão a vapor. Esse procedimento consiste em otimizar os níveis dos fatores principais

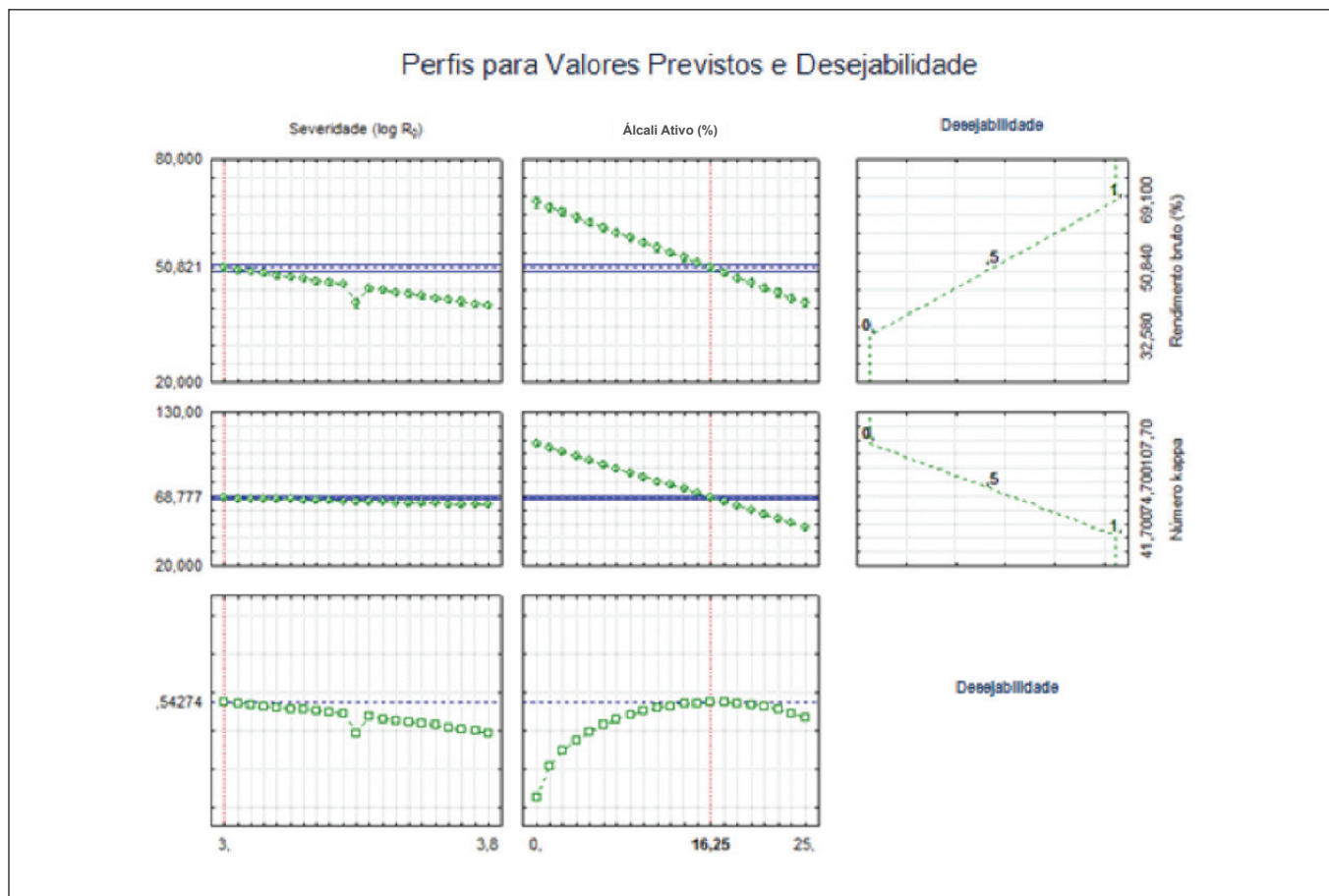


Figura 8. Gráficos obtidos para avaliação do processo de explosão a vapor de talos de fumo e otimização pela função desejabilidade

(fator de severidade e álcali ativo) para que as variáveis de resposta atinjam valores (ou intervalo de valores) desejados, que neste caso são maior rendimento bruto aliado a menor teor de lignina residual (os teores de alfa-celulose não serão levados em consideração, pois há uma variação pequena entre todos os ensaios e estes teores também são influenciados pela etapa de branqueamento). Para encontrar o ponto ótimo, foi utilizado o software *Statística 8.0* e os resultados obtidos são apresentados na **Figura 8**.

Os dois primeiros gráficos (severidade e álcali ativo), da esquerda para a direita, mostram o comportamento do rendimento bruto em função de cada um dos fatores independentes, enquanto o terceiro mostra a desejabilidade para o rendimento bruto, sendo 0 (desejabilidade mínima) para o rendimento mínimo de 32,58% e 1 (desejabilidade máxima), para o rendimento máximo de 69,1%. Para os gráficos centrais, observa-se a resposta obtida para o número kappa em função da variação de cada um dos fatores principais, sendo 0 a desejabilidade para número kappa igual a 107,7 e 1 para número kappa igual a 41,7. Os gráficos inferiores mostram a desejabilidade para cada fator separadamente e também a global, que foi de 0,54. As linhas vermelhas tracejadas na vertical mostram os valores ótimos para cada vari-

ável independente, que foi de 3,0 para $\log(R_p)$ (severidade) e de 16,25% para o álcali ativo.

Nestas condições espera-se obter um número kappa de 68,7 para um rendimento bruto igual a 50,8%. Mesmo esse número kappa sendo considerado elevado para uma polpa branqueável, maiores teores de álcali ativo ou maiores tempos de processo para redução no teor de lignina reduzem drasticamente o rendimento pela solubilização de frações da celulose. Com o intuito de se prever o baixo grau de polimerização da celulose presente nos talos, a redução no tempo de refinação para obtenção de celulose microfibrilada com o material empregado tende a se equiparar ao maior gasto com reagentes para branqueamento.

CONCLUSÕES

Concluiu-se que o método de explosão a vapor pode ser utilizado para polpação de talos de fumo desde que respeitadas algumas condições operacionais. Tempos excessivos de retenção no digestor mostraram reduzir drasticamente o rendimento bruto, mesmo sem adição de hidróxido de sódio. Observou-se que o principal fator na remoção de lignina foi o álcali ativo, contudo, o índice de severidade também foi significativo. O branqueamento proporcionou polpas branqueadas de aspecto visual semelhante

às polpas comerciais. A análise estatística demonstrou ser possível modelar o processo para número kappa e determinar as melhores condições para polpação, aliando maior rendimento bruto e menor teor de lignina residual. A celulose obtida apresentou-se bastante individualizada, o que diminui o tempo de moagem/refinação para obtenção de celulose microfibrilada.

Agradecimentos

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, ao Laboratório de Energias e Bioprocessos pela infraestrutura necessária e à Secretaria de Ciência, Inovação e Desenvolvimento Tecnológico do Estado do Rio Grande do Sul pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa. ■

REFERENCES

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7989:2010. Pasta celulósica e madeira - Determinação de lignina insolúvel em ácido. 2010.
- _____. NBR 13999:2003. Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira - Determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C. 2003
- _____. NBR 14032:2014. Pastas celulósicas – Determinação de celulose alfa, beta e gama. 2014
- _____. NBR 14577:2003. Pasta celulósica e madeira - Determinação do material solúvel em água. 2003
- _____. NBR 14853:2010. Madeira - determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. 2010.
- _____. NBR ISO 302:2005. Pastas celulósicas - Determinação do número Kappa. 2005.
- AFUBRA. Evolução da Fumicultura. Disponível em: <www.afubra.com.br>. Acesso em: 04 ago. 2014.
- AGRUPIS, S.; MAEKAWA, E.; SUZUKI, K., *Industrial utilization of tobacco stalks II: preparation and characterization of tobacco pulp by steam explosion*. Journal of Wood Science, Shizuoka, v. 46, n. 3, p. 222-229. Jun. 2000.
- ASSUMPTIÃO, R. M. V. et al., *Classificação dos Processos de Polpação*. In: D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.) Celulose e papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2. ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. v. 1, cap. 6, p. 169 - 320.
- BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O., *Utilização da Madeira na Produção de Celulose*. Circular Técnica. Piracicaba: Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais, n. 68, set. 1979.
- BROWNE, C. L. *The Design of Cigarettes*. 3. ed. Charlotte: Hoechst Celanese, 1990. 119 p.
- DANILAS, R. M. et al., *Branqueamento de Pastas Celulósicas*. In: D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.) Celulose e papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2. ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. v. 1, cap. 9, p. 427 - 509.
- GRUBER, E., *Analytical Characterization of Pulps*. In: SIXTA, H. (Ed.). Handbook of Pulp. 1. ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2006. v. 1, cap. 4, p. 1211-1280.
- JEDVERT, K. et al., *Mild Steam Explosion and Chemical Pre-Treatment of Norway Spruce*. BioResources, [S. I.], v. 7, n.2, p. 2051-2054, mai. 2012.
- KLOCK, U. et al., *Química da Madeira*. 3. ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005. 86 p. Apostila.
- KOGA, M. E. T., *Matérias-primas fibrosas*. In: D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.) Celulose e papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2. ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. v. 1, cap. 2, p. 15 - 44.
- KOKTA, B. V.; AHMED, A., *Steam Explosion Pulping*. In: RAYMOND, A. Y.; AKHTAR, M. (Ed.). Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry. Nova York: John Wiley & Sons, 1998. cap. 6, p. 191-212.
- KULIC, G. J.; RADOJICIC, V. B., *Analysis of Cellulose Content in Stalks and Leaves of Large Leaf Tobacco*. Journal of Agricultural Sciences. Belgrado, v. 56, n. 3, p. 207-215, dez. 2011.
- KUMAR, P. et al., *Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production*. Industrial & Engineering Chemistry Research, [S. I.], v. 48, n. 8, p. 3713-3729, abr. 2009.
- LEFFINGWELL, J. C., *Chemical constituents of tobacco leaf and differences among tobacco types*. Leffingwell Reports, [S. I.], v. 1, n. 2, p. 1-56, fev. 2001.
- LI, J. et al., *Steam explosion lignins: their extraction, structure and potential as feedstock for biodiesel and chemicals*. Bioresource Technology, [S. I.], v. 100, p. 2556-2561, jan. 2009.
- OVEREND, R. P.; CHORNET, E. (1987), *Fractionation of lignocellulosics by steam aqueous pretreatments*. Philos Trans R Soc Lond A. Londres, v. 321, p. 523-536.
- PESEVSKI, M. D. et al., *Possibilities for utilization of tobacco stems for production of energetic briquettes*. Journal of Agricultural Sciences. Belgrado, v. 55, n. 1, p. 45-54, abr. 2010.
- SEWALT, V. J. H., *Reduced Lignin Content and Altered Lignin Composition in Transgenic Tobacco Down-Regulated in Expression of L-Phenylalanine Ammonia-Lyase or Cinnamate 4-Hydroxylase*. Plant Physiology. Waterbury, v. 115, n. 1, p. 41-50, jan. 1997.
- SHAKHES, J. et al., *Tobacco residual as promising lignocellulosic materials for pulp and paper industry*. BioResources, Raleigh, v. 6, n. 4, p. 4481-4496, nov. 2011.
- TABIL, L. et al., *Biomass feedstock pre-processing – Part 1: Pre-Treatment*. In: BERNARDES, M. A. S. (Ed.). Biofuel's Engineering Process Technology. Rijeka: InTech, 2011. cap. 16, p. 411- 438.
- TURN, S. Q. et al., *Measurements of gas phase carbon in steam explosion of biomass*. Bioresource Technology, [S. I.], v. 64, n. 1, p. 71-75, abr. 1998.
- VERARDI, A. et al., *Hydrolysis of lignocellulosic biomass: current status of processes and technologies and future perspectives*. In: LIMA, M. A. P.; NATALENSE, A. P. P. (Ed.). Bioethanol. Rijeka: InTech, 2012. cap. 5, p. 95-122.
- WAKEHAM, H.; SILBERMAN, H., *Effect of cellulose on taste of cigarette smoke*. In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC TOBACCO CONGRESS. 4., 1966, Atenas. Anais... Atenas, 1966.