

DANIELA RAMALHO ROMÃO

**POTENCIAL DE FIBRAS DE RESÍDUO AGRÍCOLA: PALHA DE MILHO  
(*Zea mays* L.) PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE**

Brasília - DF, dezembro de 2015



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB

FACULDADE DE TECNOLOGIA – FT

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL – EFL

DANIELA RAMALHO ROMÃO

**POTENCIAL DE FIBRAS DE RESÍDUO AGRÍCOLA: PALHA DE MILHO  
(*Zea mays* L.) PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE**

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Florestal como parte das exigências para obtenção do título de Engenheira Florestal

Orientador: Professor Joaquim Carlos Gonzalez

Co-orientadora: Professora Thérèse Hofmann

Brasília, dezembro de 2015

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB

FACULDADE DE TECNOLOGIA – FT

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL – EFL

DANIELA RAMALHO ROMÃO

Matrícula: 10/0097685

**POTENCIAL DE FIBRAS DE RESÍDUO AGRÍCOLA: PALHA DE MILHO  
(*Zea mays* L.) PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE**

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Florestal da Universidade de Brasília como parte das exigências para obtenção do título de Engenheira Florestal

Orientador: Professor Joaquim Gonzalez

Co-orientadora: Professora Thérèse Hofmann

Menção: SS

APROVADA POR:

---

Prof. Joaquim Gonzalez, Doutor (Departamento de Engenharia Florestal-UnB)

(Orientador)

---

Loureine Rapôso Oliveira Garcez, Ms (UnB)

(Examinadora Interna)

---

Alexandre Bahia Gontijo, Ms (LPF- SFB/MMA)

(Examinador Externo)

Brasília, dezembro de 2015

## DEDICATÓRIA

*A Maria Aparecida e José Milton*

*A Armelinda e Dagoberto*

*A Elenice e Ricardo,*

*Pelo presente da vida,*

*Pelo amor e cuidado,*

*Pelas oportunidades e apoio.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a toda a minha família, em especial Elenice e Ricardo, por todo o apoio e carinho e sem a qual hoje não estaria concluindo este trabalho e a graduação.

Ao Professor Joaquim, sem o qual o presente trabalho não seria possível, pela orientação, apoio, paciência, atenção e auxílio.

Aos funcionários e estagiários dos Laboratórios de Química e Anatomia da Madeira do LPF-SFB/MMA, em especial: Alexandre, Alessandro, Lula, Lopes, Débora e Yandra, por todo o auxílio e esclarecimento na realização da análise química e anatômica.

A equipe da Maquete-LEME/UnB, em especial: Professora Thérèse, Loureine, Willer e Marcela, por toda a ajuda e esclarecimento na produção do papel artesanal.

A equipe do Laboratório de Tecnologia da Madeira do EFL-UnB, em especial: Professor Ailton, Jurandir e Priscila, pelo auxílio em algumas etapas deste trabalho.

Aos mestrandos Marcella e Robert por toda a ajuda na realização da análise química do presente trabalho.

A Universidade de Brasília como um todo, aos professores, pós-graduandos, graduandos, funcionários e demais pessoas que fizeram parte da construção do conhecimento que eu obtive durante a graduação e por toda a vivência e aprendizado dentro dessa Universidade tão querida.

A todos os meus amigos, em especial: Danny, Santos, Thábata, Eduarda, Camila, Lisa, Matheus, Renata, Aurílio e Samara, pela amizade, carinho, alegrias, cervejas, conhecimentos, aprendizados, aflições e perrengues compartilhados e por tornarem meus dias mais floridos e mais leves.

A todos que de alguma forma contribuíram para que eu conseguisse chegar até aqui, minha sincera gratidão.

## RESUMO

### POTENCIAL DE FIBRAS DE RESÍDUO AGRÍCOLA: PALHA DE MILHO (*Zea mays* L.) PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE

A palha de milho é um resíduo agrícola que geralmente é incinerado ou utilizado como cama nos criadouros de aves nas propriedades rurais brasileiras, sendo um material abundante, porém pouco aproveitado de forma a gerar renda, exceto quando destinado à produção do artesanato. O presente trabalho objetivou a avaliação do potencial da palha de milho para produção de celulose através da sua caracterização anatômica e química, da obtenção da sua densidade e produção e avaliação visual da polpa celulósica e manufatura de papel artesanal. A palha de milho foi coletada verde e seca ao ar livre. Na caracterização anatômica as dimensões de fibras e suas correlações foram avaliadas. A caracterização química foi feita segundo normas TAPPI (T204 om-88, T222 om-88, T19 om-54 e T211 om-93), determinando extrativos totais, lignina, holocelulose e cinzas. A densidade da palha de milho foi obtida pelo Método do Máximo Teor de Umidade. No processo de polpação foram produzidas duas polpas com diferentes concentrações de soda cáustica (0,5 e 1%). Após foram confeccionadas folhas de papel artesanal com cada um dos materiais. Os resultados mostraram que os valores médios de comprimento, espessura da parede, diâmetro do lúmen e largura para a palha foram 1,790 mm, 9,693  $\mu\text{m}$ , 21,314  $\mu\text{m}$  e 40,701  $\mu\text{m}$  respectivamente. As fibras foram classificadas como curta-longa, ficando entre as folhosas e coníferas. O valor médio do teor de extrativos, lignina total, holocelulose e cinzas, foi, respectivamente, 17,22%, 12,77%, 69,37% e 0,64%. A densidade da palha de milho foi de 0,157  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Para o processo de polpação os melhores resultados, tanto na produção da polpa como do papel foram obtidos com o tratamento que utilizou maior concentração de soda. O rendimento de cada uma das polpas foram superiores aos valores encontrados para *Pinus* e próximos aos valores encontrados para *Eucalyptus*. A gramatura das folhas de papel apresentaram valores entre 112 e 320  $\text{g}/\text{m}^2$ , não sendo recomendada a utilização de gramatura menor que 90  $\text{g}/\text{m}^2$  para papéis feitos a partir de palha de milho. Recomenda-se estudos com esse material, variando a concentração de NaOH no cozimento entre os valores estudados neste trabalho.

**Palavras-chave:** palha milho, anatomia, química, polpação, papel.

## ABSTRACT

### POTENTIAL OF AGRICULTURAL WASTE FIBRE: CORN STRAW (*Zea mays* L.) FOR PULP PRODUCTION

The corn straw is an agricultural residue that is usually incinerated or used as bedding in the breeding of birds in Brazilian farms, being an abundant material, but little exploited in order to generate income, except for the production of handicrafts. This study aimed to evaluate the potential of corn straw for pulp production through its anatomical and chemical characterization, obtaining the density and production and visual evaluation of pulp and paper craft manufacturing. The corn stover was collected fresh and sun-dried. Evaluated fiber dimensions and their correlations in anatomical characterization. The chemical characterization was performed according to TAPPI standards (T204 om-88, T222 om-88, T19 om-54 e T211 om-93), determining total extractives, lignin, holocelulose and ashes. The density of the corn straw was obtained by the Maximum Moisture Content Method. In the pulping process were produced pulps with two different concentrations of caustic soda (0.5 and 1%). Then, were prepared artisan paper sheets with each material. The result showed that the average values of length, wall thickness, luminal diameter and width of the straw were 1.790 mm, 9.693  $\mu\text{m}$ , 21.314  $\mu\text{m}$  and 40.701  $\mu\text{m}$  respectively. The fibers were classified as short-long, value between hardwoods and conifers. The average value of extractive content, total lignin, holocelulose and ashes, was respectively 17.22%, 12.77%, 69.37% and 0.64%. The density of the corn straw was 0.157 g /  $\text{cm}^3$ . For the pulping process, both the production of pulp and paper, the best results were obtained with treatment using a higher concentration of soda. The yield of each of the pulps were higher than the values found for *Pinus* and close to the values found for *Eucalyptus*. The weight of the paper had values between 112 and 320 g /  $\text{m}^2$ , not being recommended the use of weight lower than 90 g /  $\text{m}^2$  for paper made from corn husks. Recommends studies with this material, by varying the concentration of NaOH in the cooking process, using values between those studied in this work.

**Keywords:** corn straw, anatomy, chemistry, pulping, paper.

## Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	3
2.1. Objetivo geral	3
2.2. Objetivos específicos	3
3. HIPÓTESE	3
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
4.1. <i>Zea mays</i> L.	3
4.2. A cultura do milho ( <i>Zea mays</i> L.)	4
4.3. Componentes anatômicos das matérias-primas fibrosas	5
4.4. Componentes químicos das matérias-primas fibrosas	7
4.4.1. <i>Holocelulose</i>	7
4.4.2. <i>Celulose</i>	7
4.4.3. <i>Hemicelulose</i>	8
4.4.4. <i>Lignina</i>	8
4.4.5. <i>Extrativos</i>	8
4.4.6. <i>Cinzas</i>	9
4.5. Polpas e processos de polpação	9
4.6. Fontes alternativas de celulose para a produção de polpas	10
5. METODOLOGIA	11
5.1. Origem do material	12
5.2. Análise anatômica da palha de milho	12
5.2.1. <i>Individualização das fibras</i>	12
5.2.2. <i>Análise das características morfológicas das fibras</i>	12
5.3. Análise da composição química da palha de milho	13
5.3.1. <i>Moagem da palha de milho e peneiração granulométrica</i>	13
5.3.2. <i>Extração em alta temperatura e limpeza de extrativo</i>	13
5.3.3. <i>Determinação do teor de lignina insolúvel em ácido</i>	14
5.3.4. <i>Determinação do teor de lignina solúvel em ácido</i>	15
5.3.5. <i>Determinação do teor de umidade</i>	15
5.4. Determinação da densidade básica	16
5.5. Produção da polpa celulósica e papel artesanal	17
5.6. Análise estatística	19
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	19
6.1. Anatomia da palha de milho	19
6.2. Composição química da palha de milho	22



6.3. Densidade básica	24
6.4. Processo de polpação e produção do papel artesanal	24
7. CONCLUSÕES	28
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30
ANEXO	35

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Valores totais, médios, desvios padrões e interações dimensionais de fibras de palha de milho ( <i>Zea mays</i> L.) in natura.....	20
Tabela 2. Composição química da palha de milho ( <i>Zea mays</i> L.).....	22
Tabela 3. Densidade básica da palha de milho ( <i>Zea mays</i> L.).....	24
Tabela 4. Análise do grau de separação das fibras na polpas celulósicas produzidas.....	25
Tabela 5. Gramatura do papel artesanal de palha de milho ( <i>Zea mays</i> L.).....	27
Tabela 6. Rendimento das polpas produzidas com palha de milho ( <i>Zea mays</i> L.).....	27

## **Lista de Figuras**

- Figura 1. Etapas do processo de manufatura do papel artesanal..... 19
- Figura 2. Papel artesanal produzido a partir da sua respectiva polpa celulósica (abaixo da folha), estando a esquerda o papel e a polpa do Tratamento 1 e a direita do Tratamento 2..... 26

## 1. INTRODUÇÃO

De acordo com Barrichelo & Brito (1979), do ponto de vista tecnológico, qualquer matéria-prima fibrosa é passível de ser utilizada na produção de celulose. Porém, quando analisada sob o aspecto econômico uma série de fatores devem ser levados em consideração, como a percentagem de fibras, as características anatômicas, morfológicas, físicas e químicas, a quantidade disponível em local de fácil acesso, a possibilidade de regeneração a prazos curtos ou médios; os custos relativamente baixos e a existência de mercado para o tipo de celulose a ser produzida.

No Brasil, as duas principais fontes de madeira utilizadas para a produção de celulose são as florestas plantadas de pinus e de eucalipto, responsáveis por mais de 98% do volume produzido. A celulose também pode ser obtida de outros tipos de plantas não madeireiras, como bambu, babaçu, sisal e resíduos agrícolas (BRACELPA, 2015).

De maneira geral, as matérias-primas vegetais podem ser classificadas como fibras de sementes e frutos (como por exemplo, línter do algodão e palha de coco), fibras de folhas (como por exemplo, sisal, fórmio e abacaxi), fibras de madeira de coníferas e folhosas, fibras de floema de dicotiledôneas herbáceas (como por exemplo, crotalária, rami e juta), fibras vasculares de monocotiledôneas (por exemplo, palhas de cereais como arroz, trigo e milho; bagaço de cana-de-açúcar e bambu) e fibras de estipes (como coqueiros e palmeiras) (BARRICHELO & BRITO, 1979).

A utilização de resíduos agrícolas para a produção de papel não é nova, desde a sua invenção no ano 105 d.C. e até o século XV existiu uma longa tradição na utilização de fibras de resíduos têxteis/agrícolas na produção de papel. Tais papéis podem ser observados ainda hoje em várias bibliotecas do mundo em perfeito estado de conservação o que comprova sua durabilidade e a alta qualidade das fibras com que foram produzidos. A resistência e a durabilidade destes papéis, produzidos a partir de resíduos têxteis e agrícolas, séculos antes do uso da celulose de madeira, mostrou ser maior do que os papéis produzidos com celulose madeireira de pinus e eucalipto. Esta constatação estimula o desenvolvimento de pesquisas e tecnologia na produção de papel, em escala de pequeno e médio porte, utilizando os resíduos oriundos da produção agrícola, como a palha de milho (GATTI, 2008).

Segundo Hipólito e Neves (2009) o papel é uma necessidade básica na rotina da sociedade moderna, sendo difícil imaginar a vida sem o mesmo. Ele está presente em diversas formas no

nosso cotidiano, como nas embalagens, na higiene, no vestuário e na informação, sendo imprescindível para os seres humanos. Grigoletto (2012) relata que com o uso dos computadores, muitos cientistas sociais acreditavam que o uso de papel diminuiria principalmente na indústria e nos escritórios, mas isso não ocorreu e o consumo de papel nas duas últimas décadas do século XX foi recorde.

O papel é hoje, um dos produtos mais consumidos pelas pessoas, inclusive para o desenvolvimento das atividades educacionais e administrativas. O consumo de papel no Brasil ainda é muito pequeno em relação aos outros países. Mesmo assim, ocupamos a 9ª posição no ranking de produtores de papel mundial, o que é um patamar significativo. Enquanto por aqui 45 toneladas de papel são consumidas por habitante anualmente, a média mundial está bem acima, em torno de 58 toneladas por habitante ao ano (BRACELPA, 2015).

A reciclagem do papel e a busca por novas fontes de celulose para a produção do mesmo mostram-se de grande importância na atualidade. Para Neves (2015), a utilização de fibras recicladas tem crescido bastante. O fator econômico ainda é bastante preponderante, principalmente no mercado brasileiro, no entanto, tem crescido as exigências ambientais no que diz respeito à utilização de fibras secundárias na indústria papelreira e este assunto têm sido objeto de diversos trabalhos científicos no sentido de mostrar os ganhos da utilização deste tipo de fibra. Sem dúvida, o maior ganho é o ambiental, já que o lixo hoje é um problema de todos os grandes centros urbanos.

Diante do aumento da reciclagem e da busca de vias alternativas para a produção de papel de forma mais econômica e de maneira menos nociva ao meio ambiente, ou seja, utilizando menos recursos naturais, gerando menos poluição e impactos ambientais e reaproveitando o que acaba sendo descartado, a utilização de resíduos agrícolas, como a palha de milho, pode ser uma boa alternativa para a produção de papel.

A palha de milho é um resíduo agrícola que geralmente é incinerado ou utilizado como cama nos criadouros de aves nas propriedades rurais brasileiras, sendo um material abundante, porém pouco aproveitado de forma a gerar renda, exceto quando destinado à produção do artesanato. Esta parte anatômica da espiga do milho representa cerca de 10% do peso da espiga seca, o que permite a estimativa de produção global, na safra de 2014/2015, de 99,94 milhões de toneladas, considerando o volume de milho produzido mundialmente no mesmo período de 999,94 milhões de toneladas (DEAGRO/FIESP, 2015). No Brasil, este total produzido na mesma safra pode ser estimado em 8,1 milhões de toneladas de palha seca, utilizando a mesma base de percentual da espiga (PAES et al., 2008). Estes dados mostram que a palha de milho é um material com enorme

quantidade disponível, sendo também de fácil obtenção, uma vez que os plantios de milho estão espalhados pelo país. Desta forma a destinação dessa palha para outros fins é importante do ponto de vista ambiental e econômico.

## **2. OBJETIVO**

### **2.1. Objetivo geral**

Valorização do resíduo agrícola palha de milho (*Zea mays* L.) para a produção de celulose.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Medir as dimensões das fibras
- Determinar os principais constituintes químicos
- Produção de papel artesanal

## **3. HIPÓTESE**

As fibras da palha de milho (*Zea mays* L.) apresentam potencial para a produção de celulose.

## **4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **4.1. *Zea mays* L.**

O milho (*Zea mays* L.) é uma espécie diplóide e alógama, pertencente à família Poaceae. É uma planta de ciclo curto, de porte variável, com cultivares que atingem até 3,5 m de altura, possui raízes fasciculadas, folhas alternas lanceoladas, colmo cheio, dividido por nós; comumente tem uma a três espigas, inflorescência feminina que sai das axilas das folhas; na parte terminal do colmo está a flecha (inflorescência masculina em forma de espiga composta). O milho é uma planta monóica, em que o tipo de polinização principal é anemófila (BARBOSA, 1983).

O caráter monóico e a sua morfologia característica resultam da supressão, condensação e multiplicação de várias partes da anatomia básica das gramíneas. Os aspectos vegetativos e reprodutivos da planta de milho podem ser modificados através da interação com os fatores ambientais que afetam o controle da ontogenia do desenvolvimento. Contudo, o resultado geral da seleção natural e da domesticação foi produzir uma planta anual, robusta e ereta, com um a quatro metros de altura, que é esplendidamente “construída” para a produção de grãos (MAGALHÃES et al., 2002).

De acordo com Aldrich et al. (1982), o milho é uma das mais eficientes plantas armazenadoras de energia existentes na natureza. De uma semente que pesa pouco mais de 0,3 g irá surgir uma planta geralmente com mais de 2,0 m de altura, isto dentro de um espaço de tempo de cerca de nove semanas. Nos meses seguintes, essa planta produz cerca de 600 a 1.000 sementes similares àquela da qual se originou.

Conforme Salazar et al. (2005), a palha de milho é uma fibra natural do tipo lignocelulósica. Os materiais lignocelulósicos são constituídos basicamente por celulose (polissacarídeo formado por unidades de monossacarídeos  $\beta$ -D-glucose, que se ligam entre si através do carbono 1 e 4), lignina (substância química que confere rigidez à parede das células e, nas partes da madeira, age como um agente permanente de ligação entre as células gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra), polioses ou hemicelulose (polímeros de baixo peso molecular formados por uma variedade de unidades de açúcar como  $\beta$ -D-xilose,  $\beta$ -D-manose,  $\beta$ -D-arabinose, entre outros) e constituintes menores. São classificados como constituintes menores os mais diversos compostos orgânicos e inorgânicos que não pertençam a nenhum dos componentes da madeira citados acima tais como ceras, gorduras, compostos fenólicos entre outros (BIANCHI, 1995).

#### **4.2. A cultura do milho (*Zea mays* L.)**

De acordo com Guimarães (2007), o milho foi originado aproximadamente de sete a dez mil anos atrás no México e na América Central. É considerado uma das plantas cultivadas mais antigas e um dos vegetais superiores mais estudados, possuindo caracterização genética mais detalhada dentre as espécies cultivadas. Sua origem tem sido bastante estudada e várias hipóteses foram propostas, porém as mais consistentes são aquelas que demonstram que o milho descende do teosinte, que é uma gramínea com várias espigas sem sabugo, que pode cruzar naturalmente com o milho e produzir descendentes férteis (GALINAT, 1995). Estudos arqueológicos fornecem elementos que permitem afirmar que o milho já existia como cultura, ou seja, em estado de domesticação, há cerca de quatro mil anos e que já apresentava as principais características morfológicas que o definem botanicamente na atualidade (GUIMARÃES, 2007).

Para Magalhães et al. (2002), a pesquisa tem desenvolvido tipos tão diferentes de milho que seu cultivo é possível desde o Equador até o limite das terras temperadas e desde o nível do mar até altitudes superiores a 3.600m. Essa adaptabilidade, representada por genótipos variados, é paralela à variedade de sua utilização como alimento, forragem ou na indústria. Sua importância econômica é

caracterizada pelas diversas formas de sua utilização, que vão desde a alimentação animal até a indústria de alta tecnologia. Na realidade, o uso do milho em grão como alimentação animal representa a maior parte do consumo desse cereal, isto é, cerca de 70% no mundo (EMBRAPA, 2002).

A cultura do milho encontra-se amplamente disseminada no Brasil. Isto se deve tanto à sua multiplicidade de usos na propriedade rural quanto à tradição de cultivo desse cereal pelos agricultores brasileiros (MAGALHÃES et al., 2002). Com uma área cultivada com milho de 15,12 milhões de hectares e produção de 82 milhões de toneladas em 2013, o Brasil é hoje um país estratégico, pois, é o terceiro maior produtor e o segundo maior exportador mundial de milho (PIONEER, 2014). De acordo com o Ministério da Agricultura (2015), o principal destino da safra são as indústrias de rações para animais, sendo a menor parte destinada para o consumo interno como alimento. Cultivado em diferentes sistemas produtivos, o milho é plantado principalmente nas regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul. O grão é transformado em óleo, farinha, amido, margarina, xarope de glicose e flocos para cereais matinais.

Conforme Marconcini (2007), a palha de milho, atualmente, é destinada apenas para a produção de cigarros, embalagens de doces, artesanato de cestaria e de bonecas. Por ser um material lignocelulósico, essa palha pode ser utilizada para a obtenção de celulose. Em regiões com escassez de madeira, como Filipinas e China, têm-se aproveitado palhas como matéria-prima para a obtenção de pasta celulósica para a fabricação de papéis e papelão (KOGA, 1988).

#### **4.3. Componentes anatômicos das matérias-primas fibrosas**

O tecido lenhoso das árvores é constituído por diferentes tipos de células. As folhosas possuem estrutura mais complexa do que as coníferas, com maior número de tipos de células. Os principais componentes anatômicos das folhosas são os elementos de vasos, responsáveis pela condução de seiva; os fibro-traqueídeos e as fibras libriformes, responsáveis pela resistência mecânica da madeira; o parênquima, responsável pelo armazenamento de compostos; e os raios, responsáveis pela transferência e reserva de material no sentido radial (OLIVEIRA, 2003).

Os estudos anatômicos facilitam a identificação das espécies, bem como fornecem informações sobre a estrutura do lenho, permitindo relacionar as características do lenho com as características gerais da madeira, principalmente nos aspectos referentes à resistência mecânica, permeabilidade, resistência natural, trabalhabilidade e aspectos de uso tecnológico (GARCIA, 1995). As fibras, fibrotraqueídeos, fibras libriformes e traqueídeos vasicêntricos, constituem os



tipos de células consideradas de maior importância, cujas dimensões são estudadas em função de sua relação com as características químicas e com a densidade da madeira (OLIVEIRA, 2003).

O comprimento das fibras é diretamente influenciado pelas divisões longitudinais-tangenciais. A fibra madura é, no máximo, cinco vezes mais longa que a inicial fusiforme da qual se originou (OLIVEIRA, 2003). Segundo SHIMOYAMA (1990) e MOREIRA (1999), a largura das fibras está relacionada a fatores genéticos e ambientais, além do crescimento sazonal. A largura das fibras é influenciada pela idade cambial e tende a aumentar no sentido medula-casca. A mesma autora, citando outros pesquisadores que trabalharam com diversas espécies de *Eucalyptus*, afirmou que quanto maior a largura das fibras menor a massa específica. O diâmetro do lúmen, por sua vez, está relacionado com a largura e espessura da parede das fibras. Assim, quanto maiores forem os seus valores, mais espaços vazios serão encontrados na madeira, indicando uma menor massa específica.

A espessura da parede das fibras está relacionada aos fatores genéticos, ambientais e à idade da árvore, sendo importante no controle das propriedades do papel, principalmente a sua resistência ao rasgo (SHIMOYAMA, 1990). A esse respeito, Duarte (2007) descreve que os papéis fabricados com fibras de menor diâmetro e maior espessura de paredes, em geral levam a melhores resultados de resistência ao rasgo e uma maior opacidade.

Para Barrichelo e Brito (1979), do ponto de vista anatômico, são importantes para os estudos de produção de celulose o conhecimento das seguintes dimensões das fibras:

- a) comprimento da fibra (C);
- b) largura da fibra (L);
- c) diâmetro do lúmen (DL) e;
- d) espessura da parede da fibra (E).

As relações das dimensões das fibras entre si são importantes porque expressam a flexibilidade, potencial de ligação entre as fibras, aglomeração em conjunto e percentual de microfibrilas (parede celular) e estão relacionadas com as propriedades físico-mecânicas dos compósitos produzidos, sendo elas:

- (i) Fração Parede (FP): Razão percentual entre o dobro da espessura da parede celular (E) da fibra e sua largura (L).

$$FP = \frac{2 \cdot E}{L} * 100 \quad (1)$$

- (ii) Coeficiente de Flexibilidade (CF): Razão percentual entre o diâmetro do lume (DL) e a largura da fibra (L).

$$CF = \frac{DL}{L} * 100 \quad (2)$$

(iii) Índice de Runkel (IR): Razão entre o dobro da espessura da parede celular (E) e o diâmetro do lume (DL).

$$IR = \frac{2 * E}{DL} \quad (3)$$

Amidon (1981) menciona que o comprimento de fibra e espessura de parede são os parâmetros mais importantes da fibra, os quais exercem influência sobre o coeficiente de flexibilidade, fração parede e índice de Runkel. Assim, para Foelkel et al. (1978), índices de Runkel superiores a 1,5 ou frações paredes maiores que 60% são desaconselháveis para a fabricação de papel, embora a resistência ao rasgo seja favorecida.

#### **4.4. Componentes químicos das matérias-primas fibrosas**

Quimicamente, as matérias-primas fibrosas são melhores definidas como um biopolímero tridimensional, formado por celulose, hemicelulose e lignina, e uma menor quantidade de extrativos e materiais inorgânicos. A substância química mais abundante numa árvore viva é a água, mas na madeira em base seca, toda a parede celular das fibras são formadas por polímeros de açúcares (carboidratos, 65 a 75%), que são combinados com a lignina (18 a 35%) (ROWELL et al, 2005 apud SANTOS, 2008).

##### *4.4.1. Holocelulose*

A maior porção de carboidratos das fibras é composta por polímeros de celulose e hemicelulose, com menor quantidade de outros açúcares. A combinação de celulose e hemicelulose é chamada holocelulose (SANTOS, 2008).

##### *4.4.2. Celulose*

A celulose é o polissacarídeo mais abundante da natureza, e a molécula orgânica mais abundante da face da terra (ROWELL et al, 2005). Sua cadeia é formada por unidades de  $\beta$ -glicose (Figura 2.1), formando um polímero de alto peso molecular (300.000 a 500.000 g/mol). É o principal componente da parede celular da fibra, com estrutura linear e constituída por um único tipo de unidade de açúcar (PENEDO, 1980 apud SANTOS, 2008).

As cadeias de celulose nas paredes celulares das plantas são arranjadas compactamente, de modo que suas fibras apresentam regiões nitidamente cristalinas, devido ao elevado número de ligações de hidrogênio que resulta na forte interação entre suas moléculas, embora medidas de

raios-X indicam que, a cada 600 Å de celulose cristalina, a estrutura apresenta regiões amorfas (PENEDO, 1980 apud SANTOS, 2008).

#### 4.4.3. Hemicelulose

Hemiceluloses também são polissacarídeos, mas diferem da celulose por serem constituídas por vários tipos de unidades de açúcares, além de serem ramificados e presentes na madeira em menor grau de polimerização (peso molecular entre 25.000 e 35.000 g/mol) envolvendo as fibras da celulose. As hemiceluloses são intimamente relacionadas com a celulose e contribuem com os componentes estruturais da árvore (SANTOS, 2008).

A principal diferença entre as hemiceluloses e a celulose deve-se ao fato de que as hemiceluloses apresentam várias unidades de açúcares diferentes de cinco ou seis átomos de carbono. (SANTOS et al, 2001 apud SANTOS, 2008). Assim, o termo hemicelulose não designa um composto químico definido, mas sim uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo, cada componente, propriedades peculiares.

#### 4.4.4 Lignina

A lignina é o segundo material mais abundante do reino vegetal, logo depois da celulose. Além da proteção contra a ação de microorganismos, nas plantas vasculares, elas são responsáveis pela resistência mecânica, pelo transporte de nutrientes, água e metabólitos (SANTOS, 2008). As ligninas são moléculas amorfas, altamente complexas, cujo polímero é formado principalmente por unidades aromáticas de fenilpropano, que é considerada uma substância incrustante (ROWELL et al, 2005 apud SANTOS, 2008).

Sendo um constituinte cuja abundância na madeira pode variar de 15 a 30%, dependendo da espécie vegetal, as ligninas são obtidas em larga escala, em todo o mundo, como subproduto da indústria de polpação, cujo principal aproveitamento ainda é como fonte de energia, pela queima, em caldeiras de recuperação (SANTOS, 2008).

O termo lignina refere-se a uma mistura de substâncias que têm composições químicas semelhantes, mas de estruturas diferentes. As ligninas presentes nas paredes celulares das plantas estão sempre associadas com as hemiceluloses, não só através da interação física como também de ligações covalentes (PHILIPP, 1988 apud SANTOS, 2008).

#### 4.4.5. Extrativos

Extrativos são substâncias químicas presentes na madeira que podem ser extraídos usando solventes. Em alguns casos, os extrativos são classificados pelo tipo de solvente utilizado para extraí-los. Extrativos, como o breu (resina de pinheiro) e outras resinas, têm sido usados por séculos

para impermeabilizar embarcações de madeira, em tochas e como aglutinante. Eles têm também aplicações na medicina, cosméticos, e como preservantes (SANTOS, 2008).

Os extrativos são compostos químicos da parede celular, geralmente formados a partir de graxas, ácidos graxos, álcoois graxos, fenóis, terpenos, esteróides, resinas ácidas, resinas, ceras, e alguns outros tipos de compostos orgânicos. Estes compostos existem na forma de monômeros, dímeros e polímeros (SANTOS, 2008)

#### 4.4.6. Cinzas

As cinzas de um material é o nome dado ao resíduo inorgânico que permanece após a queima da matéria orgânica, entre 550 – 570°C, a qual é transformada em gás carbônico, água e gás nitrogênio. Desta forma, a cinza de um material é o ponto de partida para a análise de minerais específicos (NASCIMENTO et al., 2010). Para Trugilho et al. (1996), o conteúdo dos componentes minerais da madeira é normalmente pequeno, formado principalmente por óxidos minerais, tais como: óxidos de cálcio, magnésio, de fósforo, de silício, de potássio, dentre outros. De acordo com Tsoumis (1991) *apud* Trugilho et al. (1996), o conteúdo de cinzas raramente é menor que 0,2% ou maior que 1% do peso seco das madeiras.

### 4.5. Polpas e processos de polpação

Os materiais lignocelulósicos são formados por múltiplas camadas de fibras, ligadas entre si por forças interfibrilares e pela lignina. No processo de polpação as ligações presentes na macromolécula de lignina devem ser primeiramente clivadas para que esta possa ser fragmentada e posteriormente dissolvida, fazendo assim com que ocorra a separação das fibras (BIANCHI, 1995).

Para a separação destas fibras, unidas por forças coesivas intermoleculares, é necessário depender certa quantidade de energia. A qualidade, as características e as utilizações das pastas produzidas serão funções da quantidade de energia aplicada durante o processo de polpação. Deste modo pode-se definir o processo de polpação como sendo o processo de separação das fibras do material lignocelulósico mediante a utilização de energia química e/ou mecânica, sem que com isso, haja degradação excessiva da celulose (KOGA, 1988).

Os processos de polpação podem ser classificados de acordo com o rendimento em polpa obtido. Desta forma, temos de um modo geral, processos mecânicos, semiquímicos e químicos. Nos processos mecânicos de polpação os rendimentos são altos (95% a 98%), porém, a composição química da polpa é similar à da planta nativa, sendo a quantidade de lignina residual bastante elevada. A presença de grande quantidade de lignina resulta em uma polpa sensível à luz e pouco resistente. Nos processos mecânicos aplica-se uma força de cisalhamento muito intensa ao material,

fazendo com que as ligações entre as fibras se rompam. Devido ao fato destas polpas tornarem-se amarelas com o tempo, em razão da grande presença de lignina, estas são utilizadas na fabricação de papéis temporários (papéis para jornal, revistas, higiênico) e papelão (BIANCHI, 1995).

Os processos semiquímicos são realizados em dois estágios. No primeiro o material é tratado quimicamente para remover parcialmente as hemiceluloses e a lignina. No segundo estágio o material é submetido a um tratamento mecânico para separação das fibras. Estes processos apresentam rendimentos entre 60% e 85%, já que parte da lignina e das polioses é eliminada. Em consequência da menor influência mecânica, as fibras apresentam-se melhor separadas e menos danificadas do que no 'processo mecânico convencional. Esse tipo de polpa é utilizado principalmente na confecção de corrugados para embalagens nas quais a rigidez conferida pela lignina e polioses é muito importante (KOGA, 1988).

Nos processos químicos de polpação os rendimentos são mais baixos (40% a 50%) e as polpas são mais puras, pois são utilizados agentes químicos no licor e condições mais drásticas de cozimento (BIANCHI, 1995). Com isso obtêm-se alta taxa de deslignificação e de solubilização das polioses, acompanhada de alguma degradação da celulose (KOGA, 1988). Entretanto, mesmo neste caso, não eliminamos totalmente a lignina do material utilizado. Pequenas quantidades de extrativos também continuam na polpa e, dependendo do uso que se dará ao papel, estes componentes tem que ser eliminados através do processo de branqueamento. No processo de branqueamento são aplicados reagentes que modificam quimicamente as substâncias contaminantes, descolorando-as. Os processos de polpação e branqueamento devem ser adaptados de acordo com o uso final que se dará ao papel (BIANCHI, 1995).

Os processos químicos de polpação mais importantes são o sulfato ou Kraft, o sulfito ácido e o processo soda. O hidróxido de sódio, ou soda cáustica, é um produto muito útil para deslignificação de matérias-primas vegetais, principalmente para madeiras, palhas de cereais e plantas fibrosas em geral. No processo de polpação soda o agente de deslignificação é a soda (NaOH) e este processo é considerado um dos processos mais antigos, sendo ainda hoje muito empregado em inúmeras indústrias de celulose e papel, de pequeno e médio porte, principalmente naquelas que não dispõem de sistema de recuperação de licor do cozimento. Este processo vem sendo tendenciosamente substituído por outros mais aperfeiçoados (FOELKEL & BARRICHELO, 1975).

#### **4.6. Fontes alternativas de celulose para a produção de polpas**

Historicamente os primeiros papéis para escrita foram produzidos a partir de plantas não-madeiras, ou denominadas de plantas anuais. Atualmente essas plantas representam uma alternativa

para países com baixa disponibilidade de madeiras, e também aos que dispõem de resíduos agrícolas fibrosos ou culturas de plantas fibrosas não-madeiras (RODÉZ, 1984). O uso de plantas não-madeiras como fonte de matéria-prima para produção de polpa celulósica e papel tem sido crescente, especialmente nos trópicos, onde a disponibilidade de materiais de fibra longa é pequena (DARKWA, 1978). A utilização dessas plantas na fabricação de polpa celulósica pressupõe uma desagregação das estruturas de seus elementos construtivos, mediante processos físicos, químicos ou biotecnológicos, ou usando processos mistos decorrentes de uma participação conjunta e equilibrada dos processos (BARRICHELO & BRITO, 1976).

Alcaide et al. (1990) estudaram a potencialidade do uso de rejeitos agrícolas (talo de girassol e de algodão, palha de cereais, broto de ameixeira e outros), produzidos na região de Andaluzia na Espanha, na produção de papel e papelão. Eles observaram algumas características destas matérias como tamanhos das fibras, solubilidade em água e NaOH, teor de celulose, teor de lignina, teor de hemicelulose e outros. Chegaram à conclusão de que estes resíduos podem ser usados na fabricação de papel. Assim como estes materiais, muitos outros podem ser utilizados como matéria prima, levando-se em consideração as características do material, o tipo de processo que será utilizado e a finalidade que se dará ao papel.

De acordo com Bianchi (1995), o Japão também é um país bastante preocupado em estudar maneiras de se utilizar resíduos agrícolas e a biomassa em geral para que esta não seja desperdiçada como nos Estados Unidos ou no Brasil, onde toneladas de resíduos agrícolas podem ser encontrados totalmente abandonados nos campos.

O processamento de plantas anuais na produção de papel acarreta um problema bastante específico: a entre-safra de produtos agrícolas. Neste período, não existiria matéria prima para a produção de polpa. Uma solução seria a estocagem do material, porém, devido à sua morfologia e estrutura química, muitas plantas anuais são atacadas rapidamente por microorganismos. Para minimizar este tipo de degradação estes materiais devem ser estocados em local seco. Outra solução seria a diversidade das plantações para que fosse possível obter-se matéria prima durante todo o ano (ALCAIDE et al., 1990).

## **5. METODOLOGIA**

Para o desenvolvimento da pesquisa foi utilizada a infraestrutura física e os recursos humanos do Laboratório de Materiais Expressivos – LEME, do Laboratório de Tecnologia da Madeira, presentes na Universidade de Brasília, do Laboratório de Anatomia da Madeira e do Laboratório de Química e Adesivos, presentes no Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do

Serviço Florestal Brasileiro/MMA e localizados no Instituto Brasileiro de Meio Ambiente – IBAMA/DF -, nos setores referentes à tecnologias aplicadas às ciências florestais. A metodologia do presente trabalho seguiu a metodologia do projeto de pesquisa de SANTOS (2014).

### **5.1. Origem do material**

Para a realização do presente trabalho foram utilizados resíduos de palha de milho (*Zea mays* L.) obtidos em locais de venda de milho verde na região administrativa do Paranoá-DF. Depois de coletada cerca de 3,5 kg de palha de milho, esta foi seca ao ar livre e em seguida foi armazenada em sacos de polietileno.

### **5.2. Análise anatômica da palha de milho**

As análises laboratoriais referentes ao material submetido a estudo foram realizadas nas dependências do Laboratório de Anatomia da Madeira do LPF-SFB/MMA.

#### *5.2.1. Individualização das fibras*

Para iniciação da etapa de caracterização morfológica das fibras foi recortado um retângulo de dimensão três por dois centímetros em cinco palhas diferentes, totalizando cinco amostras. Em seguida cada amostra foi colocada dentro de um frasco de vidro com tampa de plástico junto com uma solução formada por 15 ml de ácido acético e 15 ml peróxido de hidrogênio (concentração da solução igual a 1:1) e foram levadas à estufa (marca Fanen) em 55° C por um período de, aproximadamente, 48 horas – necessárias à ocorrência da individualização das fibras.

#### *5.2.2. Análise das características morfológicas das fibras*

Após a individualização das fibras, foi confeccionada para cada amostra uma lâmina histológica temporária com as fibras individualizadas, totalizando cinco (5) lâminas. Para a confecção das lâminas, as fibras individualizadas foram submetidas à coloração com safranina diluída e espalhadas sobre a superfície das lâminas com o auxílio de uma pinça, visando uma mensuração microscópica de melhor qualidade, em seguida foram cobertas por uma lamínula.

Para cada lâmina confeccionada, foram mensuradas vinte (20) dimensões de comprimentos (C), larguras (L), espessuras das paredes (E) e diâmetros do lúmen (DL), totalizando 100 medições para cada uma das dimensões avaliadas da palha de milho. A mensuração foi realizada através do software DP2-BSW Olympus, presente em um computador conectado a um microscópio (marca Olympus, modelo BH-2) .

Para fins de cálculo, foi realizada uma média aritmética das medições efetuadas para cada dimensão da palha de milho e, através dos valores obtidos, efetuou-se o cômputo das relações

fração parede, coeficiente de flexibilidade e índice de Runkel, conforme as fórmulas contidas na metodologia do presente trabalho.

### **5.3. Análise da composição química da palha de milho**

Para realização das análises de caracterização química do material foi utilizada a metodologia descrita pela Technical Association of Pulp and Paper Industry – TAPPI.

Os parâmetros avaliados quimicamente foram: teor de extrativos totais (TAPPI T204 om-88), teor de lignina (TAPPI T222 om-88), teor de holocelulose (TAPPI T19 om-54), teor de umidade e teor de cinzas (TAPPI T211 om-93). A análise química foi realizada no Laboratório de Química e Adesivos do LPF-SFB/MMA.

#### *5.3.1. Moagem da palha de milho e peneiração granulométrica*

Cerca de 200 gramas de palha de milho foram recortados com uma tesoura em retângulos de aproximadamente 3 x 4 cm e moídos em um moedor elétrico. Em seguida, a palha moída foi colocada em uma peneira granulométrica de 40 mesh, sendo esta encaixada em uma peneira granulométrica de 60 mesh e a mesma encaixada em um recipiente com fundo metálico e foi peneirada. Foram separadas para a análise química cerca de 120 gramas de palha de milho moída com granulometria de 60 mesh.

#### *5.3.2. Extração em alta temperatura e limpeza de extrativo*

Foram separados e calcinados três balões de vidro de fundo chato de 300 ml. Em seguida os mesmos foram limpos com etanol e colocados na estufa a 115° C por três horas e depois foram colocados no dessecador em frente a um ar condicionado por 20 minutos para resfriar. Em cada balão foram colocados três pastilhas de teflon e em seguida fez-se a pesagem de cada um em uma balança de três casas decimais de precisão e a identificação.

Em três tubos de celulose identificados foram pesados cinco (5) gramas de palha de milho moída em cada um, compondo assim as amostras da triplicata que foram tampadas com um chumaço de algodão. Em seguida foi preparada a solução da primeira limpeza que é realizada com uma solução de tolueno e etanol na concentração de 2:1. O processo de extração foi realizado em uma bateria de extração em três extratores de Soxhlet, onde foi colocado em cada um o tubo de celulose com a amostra. Em cada um dos balões foram colocados 230 ml da solução tolueno -etanol e os mesmos compõem os extratores de Soxhlet. Os balões encaixados nos extratores foram colocados em uma chapa que compõe a bateria de extração e que permaneceu a uma temperatura acima de 100°C. A primeira limpeza foi finalizada quando o solvente ficou transparente. No final



deste processo, todo o extrativo presente nas amostras ficou retido nos balões, que foram retirados da bateria de extração e colocados em uma estufa a 115°C por 2 horas. Em seguida os balões foram colocados no dessecador em frente a um ar condicionado por 20 minutos para resfriar. Depois foram pesados para obter-se o teor de extrativo de cada amostra.

A segunda limpeza foi realizada da mesma forma que a primeira, mas ao invés da solução etanol-tolueno foi utilizado 230 ml de etanol apenas. Nesta limpeza a palha de milho já se encontrava livre da maior parte dos extrativos, e ao final, a amostra presente em cada um dos tubos de celulose foi retirada dos mesmos e colocada cada uma em um vidro de relógio identificado onde ficou secando por 24 horas dentro de uma capela.

A terceira limpeza foi realizada com água destilada. As amostras secas foram colocadas juntas em um erlenmeyer com 150 ml de água deionizada quente, que foi tampado com um erlenmeyer menor. Em seguida o frasco foi colocado em um aparelho de banho-maria à temperatura de 96,6°C por 1 hora, sendo movimentado a cada 15 minutos. Após o banho-maria, o erlenmeyer com a palha de milho e água deionizada ficou descansando por 30 minutos. Em seguida foi realizada a filtração a vácuo da mistura, utilizando água deionizada quente, para retirar os resíduos de extrativo. O material filtrado foi colocado em um vidro de relógio, onde ficou secando por 3 dias em uma capela.

### *5.3.3. Determinação do teor de lignina insolúvel em ácido*

Primeiramente toda a vidraria utilizada nesta etapa foi calcinada. Em seguida, com a palha de milho livre de extrativos, após ser filtrada e seca na etapa anterior, foi colocado em três tubos de ensaio identificados 0,3 gramas de palha de milho em cada tubo. Em seguida os tubos de ensaio foram vedados com parafilme. Logo após, três cadinhos filtrantes foram identificados e colocados na estufa a 105°C por duas horas. Depois os mesmos foram colocados no dessecador em frente a um ar condicionado por 20 minutos para resfriar e foram pesados.

Nos tubos de ensaio com as amostras foram misturados 3 ml de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em cada um dos tubos, e em um outro tubo de ensaio vazio foi colocado 3 ml de ácido sulfúrico. Os quatro tubos de ensaio seguiram para o aparelho de banho-maria a 30°C por duas horas, e a cada 15 minutos os tubos eram mexidos com um bastão de vidro. Em seguida, em quatro frascos de vidros para hidrólise identificados, foram colocados em cada um o conteúdo de um dos tubos de ensaio que foi diluído com 84 ml de água deionizada. Os frascos foram lacrados e seguiram para a autoclave a 120°C por duas horas. Depois de retirados da autoclave, os frascos ficaram esfriando por 15 minutos.

Os conteúdos dos frascos foram filtrados a vácuo, utilizando para cada um dos frascos com a mistura de palha de milho, água e ácido sulfúrico um cadinho filtrante. A parte líquida das soluções filtradas foram armazenadas cada uma em um erlenmeyer, inclusive a solução composta por água e ácido sulfúrico apenas e foram reservadas para a etapa de determinação do teor de lignina solúvel em ácido. A parte sólida retida nos cadinhos filtrantes passou por uma limpeza a quente, utilizando-se água deionizada a 99°C e o processo de filtragem a vácuo. Em seguida, os cadinhos com as amostras sólidas foram para a estufa a 105°C por três horas. Depois de retirados da estufa, os cadinhos foram colocados no dessecador em frente a um ar condicionado por 20 minutos para resfriar e foram pesados para obter-se o teor de lignina insolúvel de cada amostra.

#### *5.3.4. Determinação do teor de lignina solúvel em ácido*

A solução filtrada em cada um dos erlenmeyers foi diluída com um fator de diluição de 20, ou seja, 0,5 ml da solução composta por palha de milho, água e ácido sulfúrico foi misturado com 9,5 ml de água deionizada, formando 10 ml de uma nova solução. O mesmo procedimento foi realizado com a solução composta por água e ácido. Parte da solução diluída de cada amostra foi colocada em duas cubetas, e parte da solução de água e ácido diluída foi colocada em uma cubeta. As três cubetas foram colocadas em um espectrofotômetro (marca Femto, modelo 700 Plus), que é um aparelho que emite infravermelho e mede a absorvância das amostras. Este procedimento foi realizado para as três amostras. O espectrofotômetro foi programado para emitir ondas com comprimento de 205 nanômetros, sendo o intervalo aceitável de 0,2 a 0,7 nanômetros, que é o intervalo de valores de comprimento de onda aceitável para a lignina solúvel.

#### *5.3.5. Determinação do teor de umidade*

Três placas de alumínio foram identificadas e colocadas na estufa a 105°C por três horas. Depois de retiradas da estufa as placas foram colocadas no dessecador em frente a um ar condicionado por 20 minutos para resfriar e pesadas em uma balança com precisão de quatro casas decimais (marca Mettler, modelo AE 160). Em seguida, foi pesado em cada placa 1 grama de palha de milho moída e as mesmas foram para a estufa a 105°C por duas horas. As placas foram retiradas da estufa, resfriadas da mesma forma, pesadas e depois retornaram para a estufa por mais uma hora. Este procedimento foi repetido, totalizando quatro horas de secagem na estufa. Ao final foram obtidas três medições e através da fórmula abaixo foi determinado o teor de umidade médio da palha de milho.

### 5.3.5. Determinação do teor de cinzas

Dois cadinhos de porcelana foram colocados na MUFLA para serem calcinados até a mesma atingir a temperatura de 1000°C. Em seguida a MUFLA foi desligada. Cerca de 24 horas depois, quando a MUFLA desligada atingiu 60°C de temperatura, os cadinhos foram retirados, resfriados e pesados. Em seguida foi colocado em cada cadinho 2 gramas de palha de milho moída. Os cadinhos seguiram para a estufa a 105°C e foram realizados os mesmos procedimentos para determinação do teor de umidade, totalizando quatro horas de secagem em estufa e três pesos. Os cadinhos foram posteriormente levados à MUFLA novamente, em temperatura de  $525 \pm 25^\circ\text{C}$  por 4 horas, em seguida foram colocados para resfriar em um dessecador e depois foram pesados, obtendo-se a massa das cinzas.

### 5.4. Determinação da densidade básica

A densidade básica da palha de milho foi determinada utilizando-se o Método do Máximo Teor de Umidade proposto por Foelkel et al. (1971). Foram recortados dois quadrados com quatro centímetros de lado de uma mesma palha, em cinco palhas de milho totalizando 10 amostras. Estas foram identificadas e submersas em água em um recipiente plástico por 30 dias.

Após os 30 dias, as amostras foram retiradas da água e passadas levemente em um papel absorvente para retirada da água em excesso e em seguida foram pesadas em uma balança (marca Marconi, modelo AS 2000C), obtendo-se o peso saturado das amostras. Após, as amostras foram colocadas em uma forma retangular de alumínio que foi inserida em uma estufa (marca Fanem, modelo 315 SE) a  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  por duas horas.

Após esse período as amostras foram retiradas da estufa e pesadas, retornando em seguida para a estufa por mais uma hora, sendo repetido este último processo, totalizando assim quatro horas de secagem em estufa até as amostras chegarem a um peso constante. A densidade da palha de milho foi obtida através da fórmula:

$$d_b = \frac{1}{\frac{P_m - P_{as}}{P_{as}} - 0,346} \quad (6)$$

Considerando que:

$d_b$  = densidade básica

$P_m$  = peso saturado da amostra.

$P_{as}$  = peso absolutamente seco da amostra.

## 5.5. Produção da polpa celulósica e papel artesanal

Primeiramente foram recortados com uma tesoura 3,1 kg de palha de milho em retângulos de 3 x 4 cm +- 2 cm. Com a palha picada, foram pesados 1,550 kg em uma balança (marca Digipeso, modelo DP-3000) para cada tratamento. No tratamento 1 utilizou-se 0,518% do sistema água + palha de milho + deslignificante (soda cáustica - NaOH) e no tratamento 2 utilizou-se 1,032% de soda cáustica.

Para cada um dos tratamentos foram colocados para ferver, à temperatura ambiente, 30 litros de água em uma panela de aço inox com capacidade de 100 litros. Em seguida foi acrescentada a soda cáustica, sendo 157,75 gramas para o Tratamento 1 e 315,5 gramas para o Tratamento 2. Em cada panela, assim que a água ferveu foi medido o pH da mesma com um papel indicador de pH e acrescentada a palha de milho. Depois que a palha de milho foi colocada na panela, mediu-se novamente o pH, que não sofreu alteração e permaneceu básico (entre 13 e 14). Durante o cozimento dos dois tratamentos foram feitas análises visuais do grau de dissociação das fibras de palha de milho para saber se a mesma já estava cozida. No tratamento 1 o tempo de cozimento foi de 1 hora e 10 minutos e no tratamento 2 foi de 30 minutos

Após o cozimento, o material de cada tratamento foi submetido à filtragem e lavado em água corrente. Para neutralizar a palha de milho cozida foi usado uma solução de 125 ml de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) diluído em 2 litros de água, seguido por lavagem em água corrente. Em seguida, a palha de milho cozida foi triturada em um liquidificador industrial de 25 litros de capacidade com a adição de 10 litros de água para ser homogeneizada. O processo de trituração facilitou na desagregação das fibras parcialmente desassociadas, formando uma solução fibrosa mais adequada ao processo de manufatura artesanal do papel.

Em seguida a mistura de polpa com água foi filtrada e prensada em uma prensa manual. Este processo foi realizado com as duas amostras e cada uma das polpas depois de prensadas foram colocadas dentro de uma bacia para secarem ao livre por 15 dias. Depois de secas as polpas foram pesadas novamente para a obtenção do rendimento, que foi calculado a partir da seguinte fórmula:

$$R = \frac{P_{\text{final}}}{P_{\text{inicial}}} * 100 \quad (4)$$

Considerando que:

R= rendimento (%)

$P_{\text{final}}$ = peso final seco da polpa produzida

$P_{\text{inicial}}$ = peso inicial seco da matéria-prima utilizada.

A polpa seca foi hidratada e depois batida no liquidificador industrial com 10 litros de água por 10 minutos, formando uma solução fibrosa. Em uma bacia de plástico foram colocados 20 litros de água juntamente com um litro de solução fibrosa. Nesta bacia, inseriu-se a tela de retenção das fibras do tamanho de uma folha A4 por alguns segundos, seguido da retirada da tela, com cautela, a fim de não interferir sobre a deposição das fibras sobre a mesma.

A malha fibrosa retida na tela foi sobreposta sobre uma folha de papel absorvente, sendo adequadamente identificada com relação à concentração de solução utilizada para sua confecção. Este procedimento se repetiu consecutivamente, com a adição de um litro da solução fibrosa triturada junto à solução da bacia para cada folha de papel produzida, até que se esgotou totalmente a solução fibrosa triturada.

Após a disposição das malhas fibrosas sobre os papéis absorventes, estes foram submetidos à secagem ao ar livre por, aproximadamente, 96 horas (4 dias). Com os papéis prontos, as folhas foram pesadas em uma balança (marca Urano, modelo UDC 6000/1 S) para obtenção da gramatura, calculada a partir da seguinte fórmula:

$$G = \frac{\text{Peso}}{\text{Área}} \quad (5)$$

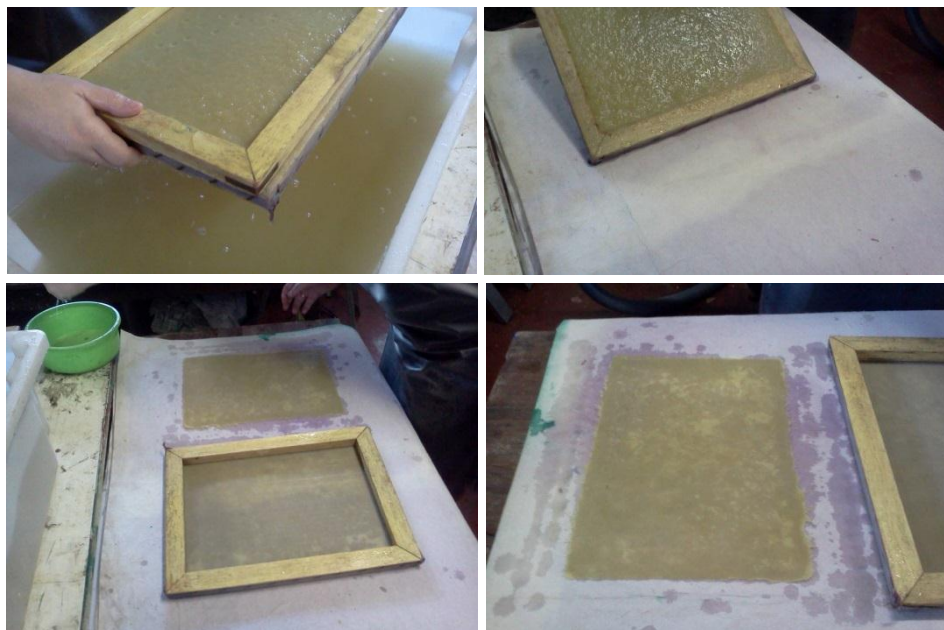
Considerando que:

G= gramatura (g/m<sup>2</sup>)

Peso= peso da folha produzida em gramas

Área= área da folha em m<sup>2</sup>

**Figura 1.** Etapas do processo de manufatura do papel artesanal.



### 5.6. Análise estatística

O tipo de análise estatística utilizada para avaliação e correlação dos dados obtidos no presente trabalho foi descritiva, sendo os mesmos comparados com os dados presentes na literatura.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1. Anatomia da palha de milho

De acordo com Costa (2011), para os estudos de produção de celulose, algumas características anatômicas são extremamente importantes, tais como, comprimento e largura das fibras, diâmetro do lume e espessura de suas paredes. A partir do conhecimento destas dimensões morfológicas é possível fazer correlações com as propriedades físico-mecânicas da celulose, uma vez que as fibras são fundamentalmente, os elementos constitutivos da polpa celulósica.

A Tabela 1 apresenta os valores totais, médios, desvios padrões e as interações dimensionais referentes aos valores mensurados em cada uma das dimensões de interesse das fibras de palha de milho (*Zea mays* L.), explicando o comportamento ou qualidade esperada da polpa produzida com as fibras.

**Tabela 1.** Valores totais, médios, desvios padrões e interações dimensionais de fibras de palha de milho (*Zea mays* L.) in natura.

<b>PALHA DE MILHO IN NATURA</b>				
	<b>Máximo</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>Comprimento (mm)</b>	3,411	0,857	1,790	0,575
<b>Largura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	68,058	19,089	40,701	11,637
<b>Diâmetro do Lume (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	45,653	8,944	21,314	8,496
<b>Espessura da Parede (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	18,980	4,574	9,693	2,481
<b>Fração parede (%)</b>	68,071	29,965	48,869	8,821
<b>Coef. de flexibilidade (%)</b>	70,035	31,929	51,131	8,821
<b>Índice de Runkel</b>	2,132	0,428	1,017	0,366

O comprimento médio da fibra de palha de milho in natura foi de 1,790 mm. De acordo com BRACELPA (2015), as fibras vegetais são classificadas como fibras longas quando possuem comprimento médio entre 2 e 5 mm e como fibras curtas quando possuem comprimento médio entre 0,5 a 2 mm. Desta forma, as fibras de palha de milho são classificadas como fibras curtas. No entanto, observa-se que a média encontra-se na faixa superior de fibras curtas. Esta fibra poderia ser considerada, em termos de comprimento, como intermediária entre folhosas e coníferas.

Young (1980) apud Campos et al. (2010) afirmam que o parâmetro comprimento médio da fibra afeta a formação ou uniformidade da distribuição das fibras. Quanto mais curtas forem as fibras, mais uniforme será a formação da folha de papel produzida e melhor sua estabilidade dimensional. O comprimento médio das fibras também afeta as propriedades mecânicas da folha de papel produzida, uma vez que a resistência ao rasgo decresce com o decréscimo no comprimento médio da fibra. Com isso, a palha de milho, por apresentar fibras curtas, têm como ponto positivo certa uniformidade na distribuição das fibras, mas como ponto negativo pouca resistência ao rasgo. No entanto, este balanço encontra-se em uma medida interessante uma vez que as fibras apresentam um comprimento médio na faixa superior das fibras curtas.

O comprimento médio das fibras de palha de milho foram superiores aos valores encontrados em monocotiledôneas como a cana de açúcar (*Saccharum spp.*) e o coco verde (*Cocos nucifera* L.). No estudo realizado por Santos (2014) com a cana de açúcar foi encontrado o valor médio de 1,689 mm para o colmo externo e de 1,20 mm para o colmo interno e no trabalho de Cardoso (2012) com a casca do coco verde o valor médio do comprimento das fibras foi de 0,796

mm. Em comparação com as fibras de *Eucalyptus urograndis* estudadas por Costa (2011), que apresentaram valor médio de comprimento igual a 0,94 mm, as fibras de palha de milho também apresentaram valor superior.

O valor médio da largura da fibra de palha de milho também foi superior aos valores encontrados nas fibras de cana de açúcar (26,83 e 19,92  $\mu\text{m}$ ), de casca de coco verde (17,501  $\mu\text{m}$ ) e de *Eucalyptus urograndis* (17,36  $\mu\text{m}$ ), conforme os estudos citados acima. Os valores médios dos diâmetros do lume apresentaram o mesmo comportamento. Os valores médios da espessura da parede da palha de milho também foram superiores aos encontrados nas fibras de cana de açúcar, coco verde e *E. urograndis*. De acordo com Paula (1999), a resistência da celulose tem uma alta relação com a espessura da parede da fibra. As fibras com paredes mais espessas possuem maior teor relativo de celulose, levando ainda, uma correlação positiva entre a espessura da parede e o rendimento em produção de celulose.

De acordo com a classificação feita por Runkel apud Paula (1999), as fibras de palha de milho são consideradas regulares para a produção de papel uma vez que os valores médios do Índice de Runkel encontram-se entre 1 e 2. Porém como o valor médio encontrado ficou minimamente acima de 1 (apenas 0,017), as fibras de palha de milho podem ser consideradas entre boas e regulares para a produção de papel. A classificação proposta pelos autores é: fibras com índice até 0,25 são consideradas excelentes; de 0,25 a 0,50 são muito boas; de 0,50 a 1,00 são boas; de 1,00 a 2,00 regulares, e acima de 2,00 não devem ser usada para papel. Esse índice está diretamente relacionado com as propriedades da celulose, pois avalia o grau de colapso das fibras durante o processo de produção de papel. Quanto mais baixo for o índice, maior será o grau de colapso, permitindo às fibras uma maior superfície de contato, aumentando assim a sua capacidade de interligações e conseqüentemente a resistência da celulose (COSTA, 2011).

Quanto ao coeficiente de flexibilidade, quanto maior seu valor, mais flexível será a fibra, ocorrendo maiores possibilidades de ligações entre as mesmas, o que aumentaria as resistências à tração e ao estouro do papel (FOELKEL et al. 1978). As fibras de palha de milho podem ser consideradas flexíveis, apresentando bons valores médios (acima de 51%) quando analisado apenas este parâmetro. Matérias-primas fibrosas com menor fração parede e maior coeficiente de flexibilidade têm maior potencial de colapsamento durante a formação do papel, o que resulta em propriedades desejáveis para papéis de imprimir e escrever (MOKFIENSKI, 2004).

A fração parede das fibras de palha de milho obtidas neste trabalho (valor médio de 48%), encontra-se dentro do limite de até 60% recomendado por Foelkel et al. (1978) para produção de polpa celulósica de boa qualidade. De acordo com Mogollón e Aguilera (2002) apud Costa (2011),



para valores de fração parede inferiores a 40% assume-se que as fibras apresentam boa flexibilidade. Em geral admite-se que quando a fração parede for maior que 40%, as fibras serão mais rígidas, pouco flexíveis e haverá dificuldades na interligação das mesmas. O valor de fração parede das fibras de palha de milho é superior aos valores encontrados na literatura de cana de açúcar (entre 44% e 47%) e está dentro do intervalo de valores de *Eucalyptus sp.* (em média, variam entre 45% e 55%), de acordo com Santos (2014). Já em relação à casca de coco verde (fração parede igual a 57,86%), a palha de milho apresentou valor inferior. Desta forma, de acordo com a literatura, pode-se admitir que as fibras de palha de milho apresentam potencial para serem mais rígidas, pouco flexíveis e que haverá dificuldades na interligação das mesmas comparando-se com as fibras com menor fração parede, levando-de em conta que essas fibras apresentam bom coeficiente de flexibilidade.

## 6.2. Composição química da palha de milho

A composição química da matéria prima é um parâmetro de grande importância para os processos de polpação. Os teores de holocelulose estão relacionados ao rendimento do processo, enquanto que os teores de lignina e extrativos totais, que são considerados constituintes indesejáveis durante o processo de produção de celulose, se relacionam com a quantidade de sólidos gerados e a demanda de carga alcalina para se atingir determinados níveis de deslignificação (COSTA, 2011).

A Tabela 3 apresenta a composição química do material estudado no presente trabalho.

**Tabela 2.** Composição química da palha de milho (*Zea mays* L.)

PALHA DE MILHO						
	Extrativos Totais (%)	Lignina Insolúvel (%)	Lignina Solúvel (%)	Lignina Total (%)	Holocelulose (%)	Cinzas (%)
<b>Média</b>	17,22	9,41	3,36	12,77	69,37	0,64
<b>Desvio Padrão</b>	0,14	0,16	0,10	3,31	-	0,03

O teor de extrativos encontrado na palha de milho foi mais baixo do que o encontrado para o mesmo material no estudo de Salazar et al. (2005), que obteve o valor do teor de extrativos igual a 28,53%. Em comparação aos teores de extrativos de madeiras como as coníferas que variam de 5 a

8% e as folhosas que variam de 2 a 4% (BRITO, 1985), o teor encontrado pode ser considerado alto. Em comparação a outras monocotiledôneas, comparado à cana de açúcar (em que o teor de extrativo oscilou entre 1,3% e 1,6%) valores encontrados por Santos (2014) foi expressivamente menor. Comparando com a casca do coco verde (teor de extrativo igual a 33,68%), valores mencionados por Cardoso (2012) foi mais alto. De acordo com Costa (2011), elevados teores de extrativos no material vegetal constituem um fator negativo, pois estão relacionados à formação de incrustações resinosas do tipo “pitch” (problemas processuais relativos aos extrativos) em tubulações e ao consumo de álcali durante o cozimento (SMOOK, 1997 apud BALLONI, 2009).

O valor percentual de lignina total constituinte da palha de milho condiz com o valor encontrado para gramíneas presente no trabalho de Morais et al. (2005), em que o teor de lignina varia entre  $11\% \pm 3\%$  para espécies da família *Poaceae*. O teor de lignina encontrado no presente trabalho ficou abaixo do encontrado no trabalho com palha de milho de Salazar et al. (2005) onde o teor de lignina foi de 14,14%, assim como em relação aos teores presentes em coníferas (que varia entre  $28\% \pm 2\%$ ) e folhosas (que varia entre  $20\% \pm 4\%$ ) de acordo com Klock et al. (2005). O baixo teor de lignina encontrado neste estudo é algo positivo para a palha de milho, pois há uma demanda menor de agente deslignificante no processo de polpação, o que o torna menos oneroso.

O valor médio referente ao teor de holocelulose da palha de milho apresentou-se bem próximo e em certos casos superior aos valores encontrados para clones de *Eucalyptus* sp., Gomide et al. (2005) e aos valores encontrados para *E. urograndis* no trabalho de Costa (2011). Em relação ao trabalho de Salazar et al. (2005) a palha de milho de seu estudo apresentou teor de holocelulose inferior (igual a 57,49%) ao material do presente estudo. Em relação a outras monocotiledôneas, o material de estudo apresentou valor médio do teor de holocelulose maior que a casca do coco verde (46,84%), Cardoso (2012) e menor que a cana de açúcar (que oscilou de 75% a 80%). Quanto maior for o teor de holocelulose e menor forem os teores de lignina e extrativos, maior será o rendimento da polpa produzida.

O teor médio de cinzas apresentado pela palha de milho foi inferior ao encontrado para o mesmo material de Salazar et al. (2005), que foi de 1,52%. De acordo com Barrichelo e Brito (1979), o teor de cinzas da madeira é bastante baixo, sendo geralmente menor que 1% em peso. No estudo com *Eucalyptus grandis* de Silva et al. (1986) o teor de cinza encontrado foi de 0,23 %. Este constituinte químico da palha parece não apresentar problemas maiores na produção de celulose com este material.

### 6.3. Densidade básica

Entre os parâmetros utilizados para determinar a qualidade da matéria-prima para a produção de polpa celulósica, a densidade básica é um dos mais empregados, uma vez que está relacionada com a produtividade por unidade de volume e com a qualidade do produto final (COSTA, 2011).

O valor médio da densidade básica da palha de milho obtida pelo Método do Máximo Teor de Umidade foi de 0,157 g/cm<sup>3</sup>, conforme a Tabela 4.

**Tabela 3.** Densidade básica da palha de milho (*Zea mays* L.)

Máximo (g/cm <sup>3</sup> )	Mínimo (g/cm <sup>3</sup> )	Média (g/cm <sup>3</sup> )	Desvio Padrão
0,206	0,126	<b>0,157</b>	0,024

O valor encontrado para a densidade básica para a palha de milho é próximo ao valor da densidade da casca do coco verde determinado pelo mesmo método no trabalho de Cardoso (2012), que foi de 0,129 g/cm<sup>3</sup>. A densidade básica da casca de milho é inferior ao de matérias primas empregadas na produção de celulose e papel classificadas como não madeireiras, tais como o caule de juta, Azzini et al. (1986), onde a densidade do caule de variedades obtidas a partir de *Corchorus capsularis* e *C. olitorius* variou de 0,270 a 0,335g/cm<sup>3</sup>, e do bambu (AZZINI et al.,1987) onde os valores obtidos de densidade dos colmos de *Bambusa vulgaris* foram de 0,573 a 0,619g/cm<sup>3</sup>. Já em relação às matérias primas classificadas como madeireiras, tais como o eucalipto, Costa (2011), o valor médio de densidade do *Eucalyptus urograndis* foi 0,552g/cm<sup>3</sup>, e a do pinus, Barrichelo e Brito (1979), onde a densidade do *Pinus elliottii* Engelm. variou de 316 a 344g/cm<sup>3</sup>.

De acordo com Foelkel (1971), a velocidade de impregnação da madeira pelo licor de cozimento e conseqüente ritmo de deslignificação são influenciados pela densidade, podendo-se esperar que, dentro de uma mesma espécie, madeiras menos densas sejam mais facilmente deslignificadas, poupando desta forma tempo e recursos financeiros. Porém, Foelkel et al. (1978) afirmam que madeiras menos densas levam a redução do rendimento volumétrico em celulose por quantidade de matéria-prima.

### 6.4. Processo de polpação e produção do papel artesanal

Após a etapa de cozimento alcalino das fibras seguida de lavagem das mesmas em água corrente, realizou-se uma análise físico-visual do grau de separação destas em cada uma das polpas produzidas (Tratamento 1 e Tratamento 2). Das soluções alcalinas testadas, obteve-se os melhores

resultados de desagregação das fibras ao realizar-se o cozimento do Tratamento 2, como podemos observar na Tabela 3.

**Tabela 4.** Análise do grau de separação das fibras na polpas celulósicas produzidas

<b>ANÁLISE FÍSICO VISUAL DO GRAU DE SEPARAÇÃO DAS FIBRAS</b>	
<b>Tratamento</b>	<b>Grau de separação das fibras</b>
1	Fibras com associação mediana
2	Fibras parcialmente desassociadas

O Tratamento 2 apresentou fibras mais desassociadas e mais homogêneas, formando assim uma polpa com fibras mais aglomeradas e aspecto homogêneo maior. Já o Tratamento 1 apresentou um menor grau de separação das fibras pois uma quantidade significativa de fibras não individualizadas ficou visível na polpa, desta forma, muitas fibras ficaram associadas, formando assim uma polpa com componentes menos aglomerados e aspecto menos homogêneo em relação ao Tratamento 2.

Com o papel artesanal de palha de milho pronto, foi realizada uma análise físico-visual nas folhas produzidas. O papel originado do Tratamento 1 apresentou, assim como a polpa, uma grande quantidade de fibras não individualizadas que ficaram sobrepostas às fibras dissociadas que formaram a malha do papel (fibras estas que foram individualizadas e se aglomeraram formando o papel). Desta forma o papel proveniente do Tratamento 1 apresentou um aspecto heterogêneo. Já o papel originado do Tratamento 2 apresentou um aspecto mais homogêneo por conta do maior grau de desassociação das fibras na polpa, formando uma malha reticulada mais uniforme do que o papel originado do Tratamento 1.

A grande quantidade de fibras não individualizadas e associadas presentes tanto na polpa como no papel do Tratamento 1 pode ser justificada por três razões: a quantidade de agente deslignificante usada foi inferior ao que seria necessária, o tempo de cozimento da polpa não foi suficiente e/ou a polpa foi processada no liquidificador por tempo insuficiente para que ocorresse a individualização das fibras.

Os papéis produzidos de ambos os tratamentos apresentaram papel de cor amarelada e textura áspera. Porém o papel originado do Tratamento 1 apresentou uma tonalidade amarelada mais próxima do bege e uma aspereza maior em relação ao papel originado do Tratamento 2 por

conta da camada formada pelas fibras não individualizadas. Já o papel originado do Tratamento 2 apresentou uma tonalidade mais próxima da cor da palha de milho in natura e uma aspereza menor.

Conforme Santos (2014), a etapa de cozimento alcalino das fibras com soda cáustica (NaOH) tem por finalidade dissociar a junção de fibras que compõem a matéria prima vegetal estudada, afim de proporcionar uma melhor disposição e reorganização destas estruturas em uma malha fibrosa gerada no processo de confecção de folhas. Os testes realizados com duas diferentes proporções de solução alcalina para o cozimento da palha de milho evidenciaram que a produção do papel artesanal de melhor qualidade é feita utilizando-se a concentração de soda cáustica (NaOH) mais alta (1%), o que torna o processo de produção mais oneroso e de maiores consequências ambientais.

**Figura 2.** Papel artesanal produzido a partir da sua respectiva polpa celulósica (abaixo da folha), estando à esquerda o papel e a polpa do Tratamento 1 e à direita do Tratamento 2.



A Tabela 5 apresenta os valores de gramatura do papel originado de cada tratamento.

**Tabela 5.** Gramatura do papel artesanal de palha de milho (*Zea mays L.*)

<b>Tratamento</b>	<b>Máximo (g/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Mínimo (g/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Média (g/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>1</b>	288	128	<b>199</b>	51,29
<b>2</b>	320	112	<b>232</b>	64,53

Os valores do desvio padrão mostram que a gramatura entre as folhas variou bastante devido ao constante acréscimo em excesso de solução fibrosa a cada folha de papel produzida, tendo-se folhas com gramatura de 112 a 320 g/m<sup>2</sup>. A partir da análise físico-visual do papel artesanal produzido, não recomenda-se utilizar gramatura menor que 90 g/m<sup>2</sup> para papéis feitos a partir de palha de milho. De acordo com Valle (2012) os papéis reciclados (que apresentam fibras recicladas e fibras virgens) presentes no mercado apresentam gramaturas de 90 g/m<sup>2</sup>, 120 g/m<sup>2</sup> e 250 g/m<sup>2</sup>, variando um pouco de acordo com o fabricante. Conforme o mesmo autor, as gramaturas mais usadas no mercado nas quais se enquadram o papel produzido no presente trabalho são:

- 120 e 150 g/m<sup>2</sup> - usadas principalmente em panfletos;
- 180 g/m<sup>2</sup> - típica das cartolinas e dos cartões caseiros de menor qualidade. É aproximadamente a maior gramatura que as impressoras domésticas suportam (com raras exceções);
- 210 a 300 g/m<sup>2</sup> - típica de cartões de visita, folhinhas, calendários e capas de livros;
- Acima de 300 g/m<sup>2</sup> - rara no mercado editorial. Usado mais para cartonagem e serviços especiais.

Os rendimentos de cada uma das polpas celulósicas produzidas com a palha de milho apresentam-se na Tabela 6.

**Tabela 6.** Rendimento das polpas produzidas com palha de milho (*Zea mays L.*)

<b>Tratamento</b>	<b>Rendimento (%)</b>
<b>1</b>	52,258
<b>2</b>	55,226

O rendimento das polpas produzidas a partir da palha de milho é inferior ao rendimento obtido com polpas produzidas pelo processo soda de fibras vegetais alternativas como a polpa feita

a partir do tronco de bananeira (CORDEIRO et al., 2013 apud OLIVEIRA et al., 2014) que apresentou valor de 70% e a polpa de hibiscos (SONIA e DASAN, 2012 apud OLIVEIRA et al., 2014) que apresentou valor de 63%, porém foi maior que o rendimento obtido com a polpa feita de palha de cana de açúcar (COSTA et al., 2012 apud OLIVEIRA et al., 2014) que foi de 30%. Em relação a fibras vegetais tradicionalmente usadas na indústria papelreira, o rendimento da polpa de palha de milho apresentou-se maior que do *Pinus taeda* L., que foi próximo a 40% e similar ao rendimento do *Eucalyptus saligna* Sm. (JERÔNIMO et al., 2000) que teve um rendimento bruto de 51,4%.

## 7. CONCLUSÕES

- As dimensões das fibras de palha de milho apresentaram-se maiores que de outras monocotiledôneas e fibras de *Eucalyptus sp.* As fibras do material estudado apresentaram comprimento bastante variável, havendo fibras curtas e longas. A presença de fibras com maiores comprimentos evidenciam a produção de um papel com maior resistência, e a presença de fibras mais curtas evidenciam a produção de um papel com distribuição das fibras e consequente formação de folha mais uniformes. Esta fibra poderia ser considerada, em termos de comprimento, como intermediária entre folhosas e coníferas
- Os valores encontrados para espessura da parede apresentaram-se superiores a outros materiais vegetais, inferindo um maior teor relativo de celulose e maior rendimento.
- As fibras de palha de milho apresentaram um valor do Índice de Runkel que as classificam como boas a regulares para a produção de papel, havendo assim uma provável constatação de menor capacidade de interligações entre as fibras e resistência da celulose.
- Os coeficientes de flexibilidades mensurados indicam que as fibras classificam-se como flexíveis, o que possibilita o aumento das resistências à tração e ao estouro do papel.
- A fração parede das fibras de palha de milho é superior a das fibras de *Eucalyptus sp.* e apresentou valores próximos ao limite recomendado para produção de polpa celulósica de boa qualidade.
- As fibras de palha de milho apresentam valores percentuais altos referentes a extrativos totais, indicando um ponto negativo para produção de polpa. Já o teor de lignina total encontrado foi baixo, o que é algo positivo.
- O teor de holocelulose da palha de milho apresentou-se bem próximo e em certos casos superior aos valores encontrados para clones de *Eucalyptus sp.*, o que influencia no aumento do rendimento da polpa produzida.

- A polpa produzida a partir do Tratamento 2 apresentou fibras mais associadas e mais homogêneas que as da polpa do Tratamento 1, que apresentou uma polpa com grande quantidade de fibras não individualizadas e menor grau de fibras dissociadas.
- As polpas dos dois tratamentos formaram uma boa malha reticulada, porém as folhas produzidas com o Tratamento 1 apresentaram uma camada de fibras não individualizadas sobre a malha de fibras dissociadas, apresentando assim um aspecto heterogêneo comparado às folhas provenientes do Tratamento 2. Ambos os papéis apresentaram cor amarelada e textura áspera.
- A gramatura do papel produzido apresentou bastante variação devido a adição em excesso de solução fibrosa no processo de manufatura, não sendo recomendado a produção de papel a partir de palha de milho com gramatura menor do que 90 g/m<sup>2</sup>.
- O rendimento das polpas produzidas foi maior do que o de *Pinus sp.* e similar ao de *Eucalyptus sp.*
- A densidade da palha de milho apresentou-se menor que o valor de matérias-primas madeireiras e não madeireiras. A baixa densidade do material estudado está relacionada com a maior facilidade de deslignificação do mesmo, porém densidades menores levam à redução do rendimento volumétrico em celulose por quantidade de matéria-prima.
- Recomenda-se estudos com esta matéria prima, variando a concentração de NaOH no cozimento, entre os valores estudados neste trabalho, ou seja, 0,50 a 1,00%, aliado ao aumento no tempo de cozimento.
- Por apresentar um comprimento médio intermediário entre fibras curtas e longas - o que é bastante interessante para a produção de celulose, e bons valores de teor de holocelulose e de rendimento - similares aos valores encontrados para *Eucalyptus sp.*, pode-se afirmar que as fibras de palha de milho apresentam potencial para produção de celulose.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCAIDE, L. J.; PARRA, I. S.; BALDOVIN, F. L. **Characterization of Spanish agricultural residues with a view in obtaining cellulose pulp**, Tappi J. 73. 1990, No. 8, p. 173.

ALDRICH, S.R.; SCOTT, W.O.; LENG, E.R. **Modern corn production**. 2.ed. Champaign: A & L Publication, 1982. 371 p.

AMIDON, T. E. Effect of wood properties of hard wood on kraft paper properties. **Tappi Journal**, Atlanta, v.64, n.3, p.123-126, Mar. 1981.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL – **BRACELPA**. Disponível em:<<http://www.bracelpa.org.br>>. Acesso em: 25 abr. 2015.

AZZINI, A.; ARRUDA, M.C.Q. de; CIARAMELLO, D.; SALGADO, A. L. de B. & TOMAZELLO FILHO, M. Produção conjunta de fibras celulósicas e etanol a partir do bambu. **Bragantia**, Campinas, v. 46, n. 1, p. 17-25, 1987.

AZZINI, A.; BENATTI JÚNIOR, R.; ARRUDA, M.C.Q. de. Características tecnológicas dos caules de juta visando a produção de pastas celulósicas para papel. **Bragantia**, Campinas, v. 45, n. 2, p. 249-255, 1986.

BALLONI, C. J. V. **Caracterização química e física da madeira de Pinus elliottii**. 2009. 1-42 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação no curso de Engenharia Industrial Madeireira) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus Experimental de Itapeva.

BARBOSA, J.V.A. **Fisiologia do milho**. In: EMPRESA BRASILEIRA DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA E EXTENSÃO RURAL. *Cultura do milho*. Brasília: EMBRATER, 1983. p. 7 (EMBRATER: Articulação pesquisa-extensão, 3).

BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O. A madeira das espécies de eucalipto como matéria-prima para a indústria de celulose e papel. **Série divulgação PRODEPEF**, n.13, p.1 -145, 1976.

BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O. A Utilização da Madeira na Produção de Celulose. In: **Circular Técnica** (p. 1-16), 1979. Piracicaba: IPEF.

BIANCHI, M. L. **Polpação de palha de milho utilizando-se diferentes processos Organosolv**. 1995. Tese de Mestrado, Instituto de Química – UNICAMP. Campinas.

BLANCO ROJAS, M.L. **Beneficiamento e polpação da ráquis da bananeira “Nanicão” (Musa Grupo AAA, “Giant Cavendishii”)**. Piracicaba, 1996. 150 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

BRITO, J.O. (1985). **Química da madeira**. Piracicaba: ESALQ. 126 p.

CAMPOS, E. da S., MARTINS, M. A. L., FOELKEL, C. E. B. & FRIZZO, S. M. B. et al. Seleção de critérios para a especificação de pastas celulósicas branqueadas de eucaliptos na fabricação de papéis para impressão "offset". **Ciência Florestal**, v. 10, n. 1, p. 57-75, 2010.

CARDOSO, M.S. **Aproveitamento da casca de coco verde (*Cocos nucifera* L.) para produção de polpa celulósica**. 2012. 1-39 p. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) – Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília.

COSTA, J. A. **Qualidade da madeira de *Eucalyptus urograndis* , plantado no Distrito Federal, para produção de celulose Kraft**. 2011, 1-86 p. Dissertação (Mestrado no curso de Engenharia Florestal) – Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília.

DARKWA, N.A. **Pulping characteristics of plantain (*Musa paradisiaca* L.) pseudostems**. North Carolina, 1978. 138 p. Thesis (Ph.D.) – North Carolina State University.

DUARTE, F. A. **Avaliação da madeira de *Betula pendula*, *Eucalyptus globulus* e de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* destinadas a produção de polpa celulósica Kraft**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 107 p. 2007.

**EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. 2002. Disponível em: <<http://www.cnpms.embrapa.br/publicacoes/milho/importancia.html>>. Acesso em: 05 jul. 2015.

FIESP. **Informativo DEAGRO**. Safra mundial de milho 2015/16. 2015.

FOELKEL, C.E.B.; BARRICHELO, L.E.G. **Tecnologia de celulose e papel**. Piracicaba: ESALQ, 1975. 207p.

FOELKEL, C.E.B.; BRASIL, M.A.M.; BARRICHELO, L.E.G. Métodos para determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas. **IPEF**, Piracicaba, v. 2, n. 3, p. 65-74, 1971.

FOELKEL, C.E.B.; ZVINAKEVICIUS, C.; ANDRADE, J.; KATO, J.; MADEIROS, J. (1978). Eucaliptos tropicais na produção de celulose kraft. In: *Cenibra Pesquisa* (pp. 1-31). Belo Oriente n.68.

GALINAT, W.C. The origin of maize: grain of humanity. New York: **New York Botanical Garden Journal**, v. 44, p.3-12, 1995.

GARCIA, C.B. **Anatomia, composição e propriedades de cinco madeiras paraguaias**. 1995. 126 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995.

GATTI, T.H. **Do berço ao berço: agregação de valor e de desempenho socioambiental para a produção de papéis especiais com resíduos da agricultura**. Brasília, 2008, 89 p. Tese de Doutorado. Centro de Desenvolvimento Sustentável, Universidade de Brasília.

GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, C.M.. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

GRIGOLETTO, I.C. B. **Reaproveitar e reciclar o papel: proposta de conscientização da preservação ambiental.** Monografias Ambientais – REMOA/UFSM, Rio Grande do Sul, v. 6, n. 6, p. 1414 – 1422, mar/2012. ISSN: 2236-1308

GUIMARÃES, P.S. **Desempenho de híbridos simples de milho (*Zea mays* L.) e correlação entre heterose e divergência genética entre as linhagens parentais.** 2007. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical Subtropical)-Instituto Agronômico de Campinas, Campinas.

HIPÓLITO, E.N.; NEVES, L.J. **A proposta para mudança no formato de entrega dos trabalhos de conclusão de curso da Univale e seus benefícios para o meio ambiente.** 2009. 36 p. Monografia (Especialização) – Universidade Vale do Rio Doce, Governador Valadares – MG.

**IBÁ – INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES.** Nossos Produtos: Celulose. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/web/pt/nossos-produtos/celulose.htm>>. Acessado em: 26 mar. 2015.

JERÔNIMO, L.H.; FOELKEL, C.E.B; FRIZZO, S.M.B. Adição de antraquinona na polpação alcalina de *Eucalyptus saligna*. **Ciência Florestal**, v. 10, n. 2, p. 31-37, 2000.

KOGA, M. E. T. **Celulose e Papel**, P. Phillipp e M.L. D’Almeida (eds). IPT/SENAI, Vol. I. 2ª ed.. São Paulo. 1988.

KLOCK U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A. & ANDRADE, A. S. – “**Química da Madeira: manual didático**”, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (2005).

NASCIMENTO, B. et al. **Determinação do Teor de Cinzas.** Trabalho apresentado na disciplina Química de Alimentos. Centro Paula Souza- Limeira- São Paulo. 2010.

MAGALHÃES, P. C. et al. Fisiologia do milho. Sete Lagoas: EMBRAPA-CNPMS. 2002, p.23 (EMBRAPA-CNPMS. **Circular Técnica**, 22).

MARCONCINI, J. M.; ITO, E. N.; PAES, M. C. D.; TEIXEIRA, F. F.; MATTOSO, L. H. C. Metodologia de caracterização morfológica de palha de milho baseada em microscopia ótica e eletrônica. In: Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, 3., 2007, Londrina. **Anais.** São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária. 2007, p. 103-105

**Ministério da Agricultura.** Milho. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/milho>>. Acesso em: 05 jul. 2015.

MOKFIENSKI, A. **Importância relativa da densidade básica e da constituição química de madeira de *Eucalyptus* spp. no rendimento, branqueabilidade e qualidade da polpa Kraft.** Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade de Viçosa, Minas Gerais, 153 p. 2004.

MORAIS, S.A.L. de; NASCIMENTO, E.A. do; MELO, D.C. de. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, n. 03, p. 461-470, 2005.

MOREIRA, W. S. **Relações entre propriedades físico-mecânicas e características anatômicas e químicas da madeira.** 1999. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1999.

MORENO, P. S. R. **A aceitação pelo consumidor por um produto de papel reciclado**. 2007. 90 p. Dissertação (Mestrado) – Centro Universitário de Araraquara, Araraquara - SP.

NEVES, F. L. **Reciclagem de embalagens cartonadas Tetra Pak**. *Tetra Pak, Monte Mor, Brasil*. Disponível em: <[http://www.esculturasurbanas.com.br/site/downloads/Reciclagem\\_de\\_embalagens\\_cartonadas.pdf](http://www.esculturasurbanas.com.br/site/downloads/Reciclagem_de_embalagens_cartonadas.pdf)>. Acesso em: 01 jul. 2015.

OLIVEIRA, Elisabeth de. **Características anatômicas, químicas e térmicas da madeira de três espécies de maior ocorrência no semi-árido nordestino**. 2003. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, UFV, Viçosa.

OLIVEIRA, J. F., SILVA, J. L. da, & KACHBA, Y. R. Comparação entre fibras celulósicas provenientes de diferentes matérias-primas. **Anais do I Simpósio Paranaense de Engenharia Têxtil**, v. 1, n. 1, 2014.

PAES, M. C. D.; TEIXEIRA, F. F.; MARTINS, I. S. Composição química da palha de milho com qualidade para artesanato. In: Congresso Nacional de Milho e Sorgo, 2008, Londrina. **Anais**. Sete Lagoas: IAPAR- Embrapa Milho e Sorgo. 2008, p. 1.

PAULA, J. E. de. Caracterização anatômicas de madeiras nativas do cerrado com vistas à produção de madeira. **Revista Cerne**, Lavras, v. 5, n. 2, p. 26-40, 1999.

PAULA, J. E. de; SILVA JÚNIOR, F.G. da; & SILVA, A. P. P. Caracterização anatômica de madeiras nativas de matas ciliares do centro-oeste brasileiro. **Scientia Forestalis**, n. 58, p. 73-89, 2000.

PHILIPP, P; D'ALMEIDA, M.L. O. **Celulose e Papel**. Volume I. Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – Centro Técnico em celulose e papel. São Paulo, 1988, Segunda edição.

PENNA, L.T. et al. Diagnóstico do consumo de papel A4: o caso do Intituto Federal Minas Gerais- Campus Governador Valadares. In: V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 2014, Belo Horizonte. **Anais**. IBEAS. 2014, p.3.

**Pioneer**. O milho no Brasil, sua importância e evolução. 2014. Disponível em: <<http://www.pioneersementes.com.br/Media-Center/Pages/Detalhe-doArtigo.aspx?p=165&t=O+milho+no+Brasil%2c+sua+import%u00e2ncia+e+evolu%u00e7%u00e3o>>. Acesso em: 05 jul. 2015.

RODÉS, L. **Plantas fibrosas anuais**. São Paulo, IPT; CTCP, 1984. 45p.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; HAN, J.S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. **Cell Wall Chemistry**. Capítulo 03 do livro Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. Editado por Roger M. Rowell. Editora Taylor & Francis Group. New York, 2005.

SALAZAR, R.F.S.; SILVA, G.L.P.; SILVA, M.L.C.P. Estudo da composição da palha de milho para posterior utilização como suporte na preparação de compósitos. In: VI CONGRESSO

BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA. **Anais**. Campinas: Unicamp, 2005. p. 1-6.

SANTOS, A.L.O. **Avaliação do potencial de uso e caracterização tecnológica das fibras de *Saccharum spp.* para produção de celulose e papel**. 2014. 10-17 p. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) - Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília.

SANTOS, C. P.; REIS, I.N.; MOREIRA, J. E. B.; BRASILEIRO, L. B. Papel: como se fabrica? **Revista Química Nova na Escola**, Sociedade Brasileira de Química, n.14, novembro de 2001.

SANTOS, I. D. **Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e na contração da madeira e no rendimento e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais)- Universidade de Brasília, Brasília.

SHIMOYAMA, V. R. S. **Variações da densidade básica e características anatômicas e químicas da madeira em *Eucalyptus sp.*** 1990. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 1990.

SILVA, J. de C.; BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O. Endocarpos de babaçu e de macaúba comparados à madeira de *Eucalyptus grandis* para a produção de carvão vegetal. **Ipef**, v. 34, p. 31-34, 1986.

TRUGILHO, P.F.; LIMA, J.T.; MENDES, L.M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Revista Cerne**, v. 2, n. 1, p. 15P, 1996.

TSOUMIS, G. **Science and technology of wood: structure, properties, utilization**. New York, Van Nostrand Reinold, 1991. 494 p.

VALLE, P. Entendendo de gramatura e tipos de papel. **Cardquali**, jan. 2012. Disponível em: <<http://www.cardquali.com/entendendo-sobre-papel-gramaturas/>>. Acesso em: 19 nov. 2015.

## **ANEXO**

**Anexo A:** Exemplos do papel artesanal produzido a partir da palha de milho, sendo o exemplar de cima pertencente ao Tratamento 1 e o exemplar de baixo pertencente ao Tratamento 2.