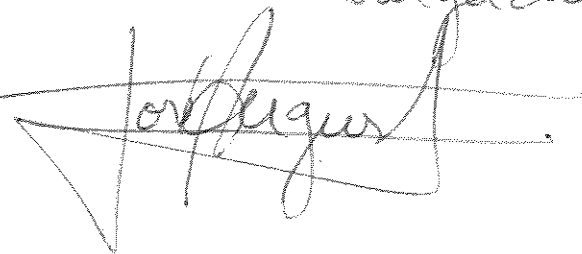


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química *t*

Este Exemplar Corresponde à Redação Final da
Tese Defendida por José Luiz Macedo Costa e
Aprovada pela Comissão Julgadora

6/08/90



LIQUEFAÇÃO DIRETA DE LIXÍVIA NEGRA E DE
LIGNINA DA HIDRÓLISE ÁCIDA DE EUCALIPTO
EM REATORES BATELADA E CONTÍNUO

Tese de Doutorado

JOSE LUIZ MACEDO COSTA *m t*

Orientador: José Augusto Rosário Rodrigues *z*

Co-orientador: Ulf Friedrich Schuchardt

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

LIQUEFAÇÃO DIRETA DE LIXÍVIA NEGRA E DE
LIGNINA DA HIDRÓLISE ÁCIDA DE EUCALIPTO
EM REATORES BATELADA E CONTÍNUO

Tese de Doutorado

JOSÉ LUIZ MACEDO COSTA

Orientador: José Augusto Rosário Rodrigues

Co-orientador: Ulf Friedrich Schuchardt

1989

À Creusa, Gustavo, Gabriel
e aos meus pais

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. José Augusto Rosário Rodrigues, pela amizade e orientação;
- ao DQI e à UEM, pela oportunidade;
- à CAPES/PICD, pela bolsa concedida;
- à FINEP, por financiar o projeto;
- à Direção do Instituto de Química da Unicamp, pelas condições oferecidas;
- ao Técnico Mecânico, Luís Antonio Lopes da Silva;
- ao aluno Adilson Roberto Goncalves;
- ao Prof. Raymond B. Peel, pelas sugestões no dimensionamento do reator contínuo;
- à Direção do Centro de Pesquisa da RHODIA S/A, pelas análises elementares;
- aos meus amigos;
- ao Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt, pelas discussões e interesse pelo desenvolvimento deste trabalho.

ÍNDICE

	Página
I - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - LIGNINA.....	2
1.2 - FONTES DE OBTENÇÃO DE LIGNINA.....	5
1.3 - PRODUTOS QUÍMICOS DE BAIXO PESO MOLECULAR OBTIDOS A PARTIR DA LIGNINA.....	12
1.4 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DE BIOMASSA.....	21
II - OBJETIVOS.....	27
III - PARTE EXPERIMENTAL.....	28
III.1 - APARELHAGEM UTILIZADA.....	28
1.1 - AUTOCLAVE.....	28
1.2 - REATOR CONTÍNUO.....	31
1.3 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	43
1.4 - ESPECTROFOTOMETRIA NO ULTRAVIOLETA.....	43
1.5 - ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA PROTÔNICA.....	43
1.6 - CROMATOGRAFIA GASOSA.....	44
1.7 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	44
1.8 - DETERMINAÇÃO DO pH.....	44
1.9 - ANÁLISE ELEMENTAR.....	45

111.2 - MATERIAL.....	45
2.1 - REAGENTES.....	45
2.2 - MATÉRIAS-PRIMAS.....	46
2.2.1 - LIXÍVIAS NEGRAS - RIGESA I, II E III...	46
2.2.2 - LIXÍVIAS NEGRAS - CHAMPION I E II.....	47
2.2.3 - LIGNINA HIDROLÍTICA - COALBRA.....	47
111.3 - PROCEDIMENTOS.....	49
3.1 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIGNINA NA LIGNINA HIDROLÍTICA.....	49
3.1.1 - LIGNINA INSOLÚVEL EM ÁCIDO: LIGNINA DE KLASON.....	49
3.1.2 - LIGNINA SOLÚVEL EM ÁCIDO.....	49
3.2 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DE LIXÍVIA NEGRA NO REATOR BATELADA, EM CONDIÇÕES DE HIDROGE- NÓLISE.....	51
3.3 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DE LIXÍVIA NEGRA NO REA- TOR BATELADA, EM CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE ÁCIDA.....	53
3.4 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DE LIGNINA HIDROLÍTICA DE EUCALIPTO EM REATOR BATELADA, EM CON- DIÇÕES DE HIDROGENÓLISE.....	53
3.5 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DE LIXÍVIA NEGRA NO REATOR CONTÍNUO, EM CONDIÇÕES DE HIDRO- GENÓLISE.....	55
3.5.1 - OPERAÇÃO.....	55
3.5.2 - REAÇÃO.....	57

3.6 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DA LIGNINA HIDROLÍTICA DE EUCALIPTO NO REATOR CONTÍNUO, EM CON- DIÇÕES DE HIDROGENÓLISE.....	59
3.7 - VALORES EXPERIMENTAIS OBTIDOS.....	59
IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
IV.1 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DA LIXÍVIA NEGRA RIGESA I	61
1.1 - REAÇÃO DE CONVERSÃO DA LIXÍVIA NEGRA, USANDO FORMIATO DE SÓDIO COMO AGENTE REDUTOR.....	61
1.1.1 - BALANÇO DE MASSA.....	64
1.1.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS...	65
1.1.2a - ANÁLISE ELEMENTAR.....	66
1.1.2b - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV)	67
1.1.2c - ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉ- TICA PROTÔNICA (RMN ¹ H).....	70
1.1.2d - CAPACIDADE CALORÍFICA DOS ÓLEO PESA- DOS OBTIDOS.....	72
1.2 - REAÇÃO DE CONVERSÃO DA LIXÍVIA NEGRA, NA AUSÊNCIA DO FORMIATO DE SÓDIO.....	72
IV.2 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DAS LIXÍVIAS NEGRAS CHAMPION I E II.....	73
2.1 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DA LIXÍVIA NEGRA CHAMPION I NO REATOR BATELADA.....	73
2.1.1 - EFEITO DA VARIAÇÃO DA RELAÇÃO ÁGUA/LI- XÍVIA NEGRA.....	74

2.1.2 - EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO E DO pH DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO.....	77
2.1.3 - EFEITO DA QUANTIDADE DE FORMIATO DE SÓDIO E DO pH DA REAÇÃO.....	79
2.1.4 - BALANÇO DE MASSA.....	83
2.2 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DA LIXÍVIA NEGRA CHAM- PION II NO REATOR CONTÍNUO.....	84
2.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS NA LIQUEFAÇÃO DIRETA DAS LIXÍVIAS NEGRAS CHAMPION I E II	86
2.3.1 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVER- MELHO. ANÁLISE QUANTITATIVA.....	86
2.3.2 - ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA PROTÔNICA.....	92
2.3.3 - CAPACIDADE CALORÍFICA DOS ÓLEOS PESA- DOS OBTIDOS.....	96
2.3.4 - PRODUTOS SOLÚVEIS EM ÁGUA.....	97
IV.3 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DAS LIXÍVIAS NEGRAS RIGESA II E III.....	97
3.1 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DA LIXÍVIA NEGRA RIGE- II NO REATOR BATELADA.....	98
3.1.1 - EFEITO DA TEMPERATURA E DA RELAÇÃO ÁGUA/LIXÍVIA NA REAÇÃO EM CONDIÇÕES DE HIDROGENÓLISE.....	98
3.1.2 - EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO EM CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE ÁCIDA.....	101
3.1.3 - BALANÇO DE MASSA.....	104

3.2 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DA LIXÍVIA NEGRA RIGESA III EM CONDIÇÕES DE HIDROGENÓLISE NO REATOR CONTÍNUO.....	105
3.2.1 - EFEITO DA TEMPERATURA.....	106
3.2.2 - EFEITO DA PRESSÃO.....	107
3.2.3 - EFEITO DA QUANTIDADE DE FORMIATO DE SÓDIO ADICIONADO.....	110
3.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS NA LIQUEFAÇÃO DIRETA DAS LIXÍVIAS NEGRAS RIGESA II E III.....	113
3.3.1 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO. ANÁLISE QUANTITATIVA.....	113
3.3.1.1 - LIQUEFAÇÃO NA AUTOCLAVE EM CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE ÁCIDA.....	113
3.3.1.2 - LIQUEFAÇÃO NO REATOR CONTÍNUO EM CONDIÇÕES DE HIDROGENÓLISE.....	115
3.3.2 - ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA PROTÔNICA.....	118
3.3.3 - CAPACIDADE CALORÍFICA DOS ÓLEOS PESADOS	
3.3.4 - PRODUTOS SOLÚVEIS EM ÁGUA.....	121
IV.4 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DA LIGNINA HIDROLÍTICA DE EUCALIPTO, EM CONDIÇÕES DE HIDROGENÓLISE	122
4.1 - NO REATOR BATELADA.....	123
4.1.1 - EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO.....	123
4.1.2 - EFEITO DO pH DA REAÇÃO.....	127
4.1.3 - EFEITO DO pH DE EXTRAÇÃO NA FASE ORGÂNICA.....	130

4.1.4 - BALANÇO DE MASSA.....	131
4.2 - NO REATOR CONTÍNUO.....	132
4.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA LIQUEFA- ÇÃO DIRETA DA LIGNINA HIDROLÍTICA DE EUCALIPTO.....	136
4.3.1 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVER- MELHO. ANÁLISE QUANTITATIVA.....	136
4.3.2 - ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉ- TICA PROTÔNICA.....	140
4.3.3 - CAPACIDADE CALORÍFICA DOS ÓLEOS PESADOS	
4.3.4 - PRODUTOS SOLÚVEIS EM ÁGUA.....	143
V - CONCLUSÕES.....	147
VI - BIBLIOGRAFIA.....	150

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Modelo estrutural para ligninas de madeira mole.....	4
Figura 2. Percentagens de diferentes tipos de polpação da madeira em relação à produção mundial....	5
Figura 3. Quebra da ligação éter α -arílico com formação de quinona metídica em uma unidade de lignina	6
Figura 4. Quebra sulfidolítica da ligação éter β -arílico no processo sulfato de polpação.....	7
Figura 5. Sulfonação de uma unidade de lignina no processo sulfito de polpação em meio ácido..	9
Figura 6. Sulfonação do 1,2 propanodiarila-1,3 diol e quebra da ligação éter β -arílico, seguida da eliminação do grupo ácido α - sulfônico....	10
Figura 7. Produtos químicos obtidos a partir da lignina	13
Figura 8. Formação da vanilina por condensação aldólica reversa.....	14
Figura 9. Desmetilação da lignina pelo íon hidrogenossulfeto.....	16
Figura 10. Autoclave de alta pressão, com capacidade de cerca de 1 l. Vista frontal.....	30
Figura 11. Fluxograma do reator contínuo para liquefação direta de lignina.....	32
Figura 12. Elementos do misturador estático.....	36
Figura 13. Detector de nível capacitivo.....	38
Figura 14. Sistema eletrônico do detector de nível capacitivo.....	40
Figura 15. Vista do reator contínuo.....	42
Figura 16. Efeito da temperatura na conversão da lixívia Rigesa I e no rendimento em óleo.....	63
Figura 17. Espectro de IV do óleo pesado obtido no Exp. nº 4.....	68
Figura 18. Espectro de RMN ¹ H do óleo pesado obtido no Exp. nº 4.....	71
Figura 19. Efeito da variação da relação água/lixívia negra Champion I sobre o rendimento em óleo.	76
Figura 20. Efeito da quantidade de formiato de sódio adicionado na conversão da lixívia Champion I e no rendimento em óleo pesado obtido.....	81
Figura 21. Efeito da pressão na conversão da lixívia Champion II e no rendimento em óleo pesado..	86
Figura 22. Espectro de IV do óleo pesado obtido no Exp. nº 11.....	89
Figura 23. Absorbâncias relativas dos espectros de IV dos óleos produzidos versus a relação água/lixívia Champion I.....	91
Figura 24. Espectro de RMN ¹ H do óleo obtido no Exp. nº 11.....	93
Figura 25. Efeito da temperatura na conversão da lixívia Rigesa II e no rendimento em óleo.....	103

Figura 26.	Efeito da pressão de reação na conversão da lixívia Rigesa III e no rendimento em óleo obtido.....	109
Figura 27.	Efeito da quantidade de formiato de sódio na conversão da lixívia Rigesa III e no rendimento em óleo.....	112
Figura 28.	Absorbâncias relativas dos espectros de IV dos óleos em função da temperatura de reação	114
Figura 29.	Espectro de IV do óleo pesado obtido no Exp. nº C35.....	116
Figura 30.	Absorbâncias relativas dos espectros de IV dos óleos em função da temperatura de reação	117
Figura 31.	Espectro de RMN ¹ H do óleo pesado obtido no Exp. nº C36.....	119
Figura 32.	Curva termogravimétrica da lignina hidrolítica de eucalipto.....	124
Figura 33.	Efeito da temperatura da reação na conversão da lignina hidrolítica e no rendimento em óleo.....	126
Figura 34.	Efeito do pH do meio reeacional na conversão da lignina hidrolítica e no rendimento em óleo pesado.....	129
Figura 35.	Efeito da temperatura, pressão e quantidade de formiato de sódio na conversão da lignina hidrolítica e no rendimento em óleo pesado.....	134
Figura 36.	Espectro de IV do óleo pesado obtido no Exp. nº C57.....	137
Figura 37.	Absorbâncias relativas dos espectros de IV dos óleos em função do pH de reação.....	139
Figura 38.	Espectro de RMN ¹ H do óleo pesado obtido no Exp. nº C57.....	141
Figura 39.	Espectros dos produtos solúveis em água.....	144

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Análise elementar de ligninas Kraft.....	8
Tabela 2. Composição das lixívias negras procedentes da Rigesa, Celulose, Papel e Embalagens Ltda	46
Tabela 3. Composição das lixívias negras procedentes da Champion, Papel e Celulose S/A.....	47
Tabela 4. Composição da lignina obtida na hidrólise ácida do eucalipto, fornecida pela COALBRA S/A	48
Tabela 5. Efeito da temperatura e do pH da reação na conversão da lixívia Rigesa I e no rendimento em óleo pesado.....	62
Tabela 6. Balanço de massa do experimento de nº 4.....	65
Tabela 7. Análise elementar dos óleos pesados obtidos.	66
Tabela 8. Atribuição das bandas de absorção na região do IV.....	69
Tabela 9. Liquefação direta da lixívia negra Rigesa I, na ausência de formiato de sódio.....	73
Tabela 10. Efeito da relação água/lixívia na conversão da lixívia Champion I e no rendimento em óleo obtido.....	75
Tabela 11. Efeito da temperaturayra de reação e do pH de extração da fase orgânica.....	78
Tabela 12. Efeito da quantidade de formiato de sódio adicionado e do pH da reação na conversão da lixívia negra Champion I e no rendimento em óleo.....	79
Tabela 13. Balanço de massa do experimento de nº 19.....	83
Tabela 14. Efeito da pressão na conversão da lixívia negra Champion II e no rendimento em óleo pesado.....	84
Tabela 15. Atribuição das bandas de absorção na região do IV.....	90
Tabela 16. Atribuição dos conjuntos de sinais observados no óleo obtido no Exp. nº 11.....	94
Tabela 17. Percentagem relativa de prótons do óleo, no Exp. nº 11.....	95
Tabela 18. Capacidade calorífica dos óleos pesados obtidos e das matérias-primas.....	96
Tabela 19. Efeito da temperatura e da relação água/lixívia negra Rigesa II na conversão da lixívia e no rendimento em óleo.....	99
Tabela 20. Efeito da temperatura na conversão da lixívia Rigesa II e no rendimento em óleo.....	102
Tabela 21. Balanço de massa do Exp. nº 32.....	105
Tabela 22. Efeito da temperatura na conversão da lixívia Rigesa III e no rendimento em óleo pesado	107
Tabela 23. Efeito da pressão de reação na conversão da lixívia Rigesa III e no rendimento em óleo.....	108
Tabela 24. Efeito da quantidade de formiato de sódio na conversão da lixívia Rigesa III e no ren-	

	dimento em óleo.....	111
Tabela 25.	Atribuição dos conjuntos de sinais observa- dos.....	120
Tabela 26.	Proporção relativa dos prótons do óleo pesa- do obtido no Exp. nº C36.....	121
Tabela 27.	Efeito da temperatura de reação na conversão da lignina hidrolítica e no rendimento em óleo pesado.....	125
Tabela 28.	Efeito do pH da reação na conversão da lig- nina hidrolítica e no rendimento em óleo....	128
Tabela 29.	Efeito do pH de extração no rendimento em óleo pesado.....	130
Tabela 30.	Balanço de massa do Exp. nº 49.....	131
Tabela 31.	Efeito da temperatura, pressão e quantidade de formiato de sódio na conversão da ligni- na hidrolítica e no rendimento em óleo pe- sado.....	133
Tabela 32.	Atribuição dos conjuntos de sinais observa- dos e proporção relativa dos prótons do óleo pesado obtido no Exp. nº C57.....	142
Tabela 33.	Atribuição das bandas de absorção no infra- vermelho dos produtos solúveis em água, obti- dos no Exp. nº 49.....	145
Tabela 34.	Atribuição do conjunto de sinais observados para os produtos solúveis em água, obtidos no Exp. nº 49.....	146

Na introdução da tese foram usadas as unidades de
pressão originais dos textos.

$$1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ N m}^{-2} = 10 \text{ bar} = 9,87 \text{ atm} = 10,20 \text{ kg cm}^{-2}$$

LIQUEFAÇÃO DIRETA DE LIXÍVIA NEGRA E DE LIGNINA DA HIDRÓLISE ÁCIDA DE EUCALIPTO EM REATORES BATELADA E CONTÍNUO

Autor: José Luiz Macedo Costa

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Rosário Rodrigues

Co-orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química, UNICAMP, C.P. 6154 - Campinas/SP

Estudou-se a liquefação direta de lixívias negras, procedentes do processo de polpação de madeiras como eucalipto, pinus e elliotti e taeda, e de lignina obtida como subproduto na hidrólise ácida do eucalipto, através do sistema formiato de sódio/água/argônio. As reações foram realizadas em condições de hidrogenólise e hidrólise ácida em temperaturas e pressões de até 300°C e 12 MPa, em uma autoclave de 1 l e um reator tubular contínuo, com 3 metros de altura e diâmetro nominal de 1 1/2", ambos projetados e construídos para esta finalidade.

As conversões das matérias-primas, bem como a qualidade e o rendimento em óleo foram afetados por parâmetros como: diluição da matéria-prima, pH do meio reacional, quantidade de formiato de sódio adicionado, temperatura, pressão e pH de extração da fase orgânica. O uso do formiato de sódio como redutor se mostrou importante na melhora da qualidade e do rendimento em óleo, possibilitando a liquefação em temperaturas mais baixas.

O rendimento em óleo mostrou-se dependente da procedência da matéria-prima. Obteve-se 87,7% de rendimento para a lixívia Rigesa I, 44,5% para a lixívia Champion I e 14,6% para a Champion II (reator contínuo), 71,5% para a lixívia Rigesa II, 35,5% para a Rigesa III (reator contínuo), 47,1% para a lignina hidrolítica de eucalipto na autoclave e 61,0% no reator contínuo.

Os produtos obtidos foram caracterizados como óleo pesado com capacidade calorífica de até 39,1 MJ kg⁻¹, percentagem mínima de oxigênio de 23,7% e relação H/C máxima de 1,3. Os óleos pesados foram caracterizados ainda por espectroscopia IV, RMN¹H e análise elementar. Na fase aquosa observou-se principalmente álcoois e ácidos carboxílicos. O único produto gasoso detectado na reação de liquefação foi o dióxido de carbono.

DIRECT LIQUEFACTION OF BLACK LIQUOR AND LIGNIN FROM ACID HYDROLYSIS A BATCH-TYPE AND IN A CONTINUOUS REACTOR

Autor: José Luiz Macedo Costa

Supervisor: Dr. José Augusto Rosário Rodrigues

Co-Supervisor: Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química, UNICAMP, C.P. 6154 - Campinas/SP

Direct liquefaction of black liquor was studied from the pulping process of wood like eucalyptus, pinus elliotii and taeda, and of lignin obtained as subproduct in the acid hydrolysis of eucalyptus through the sodium formate/water/argon system. The reactions were realized under hydrogenolysis and acid hydrolysis conditions at temperature and pressures of 300°C and 12 MPa, in a 1 l autoclave and a continuous tubular reactor with 3 m high and nominal diameter of 1 1/2", both projected and built to that purpose.

The conversions of raw-materials as well as the quality and the oil yield were affected by parameters like: raw-material dilution, pH of the reactional environment, quantity of sodium formate added, temperature, pressure and pH of extraction of organic phase. The use of sodium formate as reductor showed a relevant improvement in the quality and the yield of the oil; making possible the liquefaction under lower temperatures.

The oil yield showed to be dependent to the raw-material origin. It was obtained 87,7% of yield to liquor Rigesa I, 44,5% to Champion I and 14,6% to Champion II (continuous reactor), 71,5% to Rigesa II, 35,5% to Rigesa III (continuous reactor), 47,1% to eucalyptus hydrolytic lignin in the autoclave and 61,0% in the continuous reactor.

The products obtained were characterized as heavy oil with calorific capacity of about 39,1 MJ kg⁻¹, minimum percentage of oxygen of 23,7% and maximum relation H/C of 1,3. The heavy oils were characterized by spectroscopy IR, RMN¹H and elementary analysis. In the aqueous phase, it was mainly observed alcohols and carboxylic acids. The only gaseous product identified in the liquefaction was carbon dioxide.

1 - INTRODUÇÃO

O álcool mostrou-se um excelente combustível para motores do ciclo Otto, mas inadequado para motores do ciclo Diesel, visto que necessita de aditivos e aumenta o consumo do motor em 60% (1). Além do combustível líquido usado na indústria, o sistema de transporte de cargas no Brasil depende em 70% da rodovia, fazendo com que nossa dependência do petróleo externo não possa diminuir devido à urgência na produção de óleos combustíveis.

Dentro de quarenta ou cinquenta anos, deverão estar esgotados todos os recursos de petróleo convencional. Além disso, as formas mais baratas de petróleo não convencional, que incluem algumas reservas de xisto, certas ocorrências em águas profundas de até quatrocentos metros e alguns aproveitamentos árticos, já não serão suficientes para satisfazer a demanda. Nesta época entraremos em um período em que os custos de investimento e de produção serão aproximadamente três vezes maiores que os atuais. Um fator econômico novo é que os custos já não se concentrarão em prospecção e extração, mas no processamento.

O Brasil, devido à extensão de terras agriculturáveis e clima privilegiado, poderá fazer da biomassa um insumo energético abrangente e competitivo. Entre as matérias primas nacionais alternativas, o alto teor de cinzas do carvão mineral tem sido uma séria limitação à sua liquefação (2). Os óleos vegetais vêm buscando sua viabilidade através do desenvolvimento de processos de transesterificação (3). A liquefação direta de bio-

massas seria uma possibilidade com grande potencial. A indústria do papel utiliza apenas a metade da madeira, sendo a outra metade (lixívia negra) considerada rejeito industrial. Isto faz com que a lignina, principal componente da lixívia, esteja entre os mais abundantes produtos naturais disponíveis (4). Apesar disto, sua utilização é considerada ainda pouco intensiva (5). A lixívia negra, assim como a lignina hidrolítica (que é o rejeito da hidrólise ácida da madeira), apresentam boas possibilidades de serem convertidas em combustíveis líquidos ou insumos químicos de baixo peso molecular.

1.1 - LIGNINA

Um interessante componente da parede celular de biomassas é a lignina, que é uma matriz polimérica tridimensional complexa com um grande número de núcleos monoaromáticos ligados entre si através de diversos tipos de ligações carbono-oxigênio (6). Ela é produzida na célula vegetal a partir de três precursores aromáticos: álcool trans-p-cumarílico, álcool trans-coniferílico e álcool trans-sinapílico (7-9). A desidrogenação dos álcoois e polimerização dos radicais livres formados levam à formação da macromolécula de lignina (10,11). Nessas moléculas mais que dois terços das unidades de fenilpropano estão unidas por ligações etéricas (C-O-C), o restante por ligações (C-C) (12)

As ligninas, cuja quantidade na biomassa varia de 16 a 33%, dependendo da madeira ser mole ou dura, atuam como "ci-

mento" entre as fibras proporcionando resistência mecânica, transportando nutrientes, metabólitos e água, diminuindo a permeabilidade da água através das fibras e protegendo a madeira do ataque enzimático (13,14).

As madeiras são classificadas em duras e moles. Madeiras duras é o termo genérico aplicado às madeiras extraídas de árvores da classe Angiosperma, que possuem folhas largas e geralmente caem no inverno em clima temperado. Madeiras moles, ou madeira de coníferas é o termo usado para designar as madeiras extraídas de árvores da classe Gimnosperma. Suas folhas não caem no inverno e têm formato afilado (15).

Devido a sua estrutura única e heterogeneidade, após décadas de estudos não se chegou ainda a uma estrutura definitiva para a lignina. Os esquemas de Freudenberg e Adler (16-18) apresentam apenas vinte unidades monoméricas e não podem portanto descrever todos os detalhes estruturais. Em 1983, Sakakibara et al. (19) propuseram um outro modelo estrutural para a lignina de madeiras moles, com vinte e oito unidades estruturais (Figura 1), baseados em dados analíticos e nos estudos realizados em reações de hidrólise e hidrogenólise catalítica de protoligninas.

As características estruturais das ligninas se mantêm em todas as espécies, o que é importante quando o interesse é a conversão de lignina em produtos químicos. Por outro lado, a quantidade relativa de unidades guaiacila e siringila, formadas a partir dos álcoois trans-coniferílico e trans-sinapílico, varia de planta para planta, de acordo com a espécie. Nas ligninas de madeiras moles as unidades predominantes são as guaiacila, mas

nas madeiras duras predominam as unidades do tipo gualacila-siringila (20).

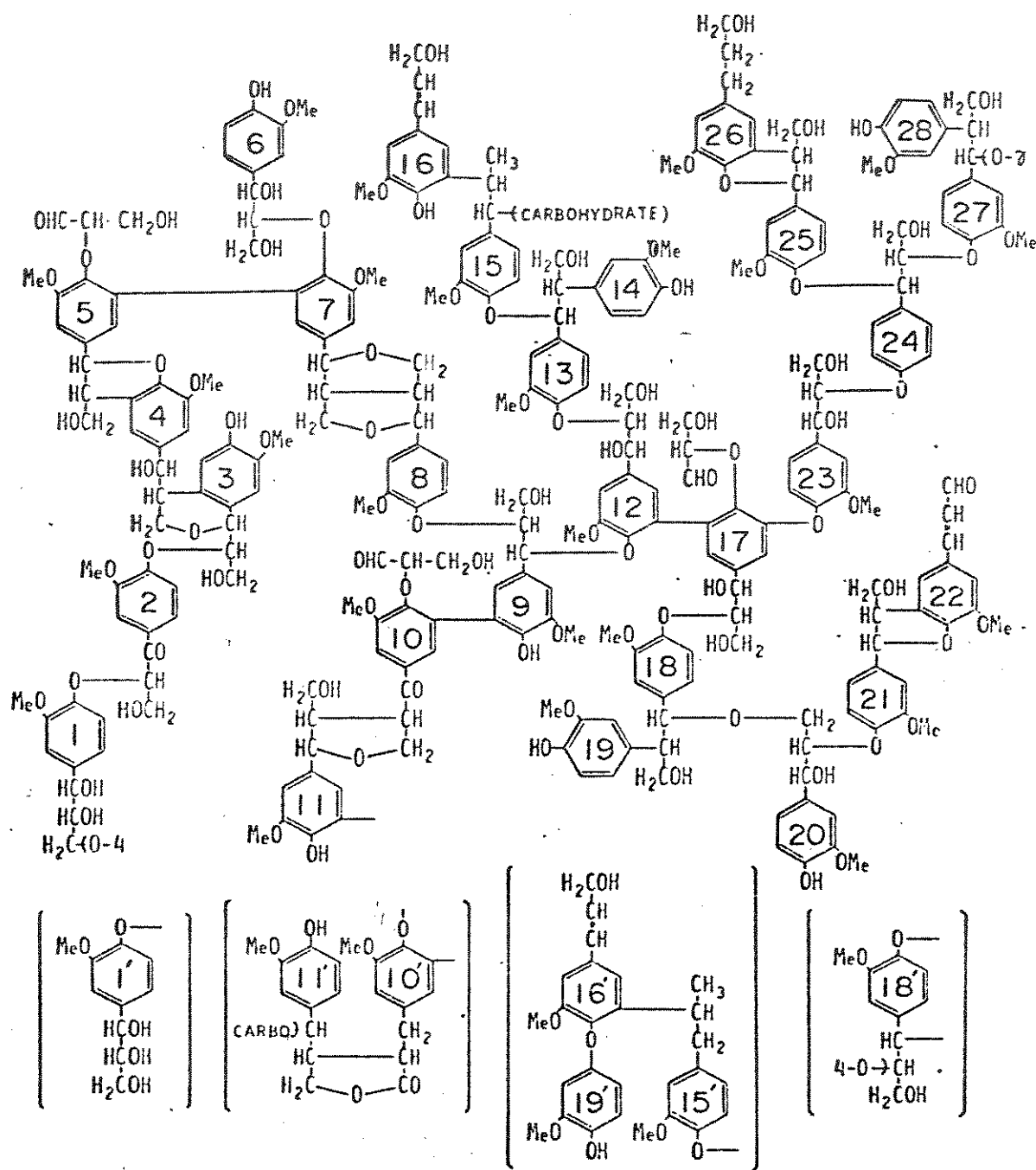


Figura 1: Modelo estrutural para ligninas de madeira mole (19)

1.2 - FONTES DE OBTENÇÃO DE LIGNINA

A polpação da madeira para obtenção da pasta celulósica tem sido a mais importante técnica de conversão química da madeira e a principal fonte de obtenção de lignina. Mesmo em países com baixo crescimento populacional, devido a seu alto produto nacional bruto, a previsão do aumento de produção é da ordem de 2 a 4% até o ano 2.000 (21).

Entre as diversas técnicas de polpação de madeira existentes, o processo Kraft ou sulfato é a principal delas, contribuindo com 58,2% do total, chegando até a 73,5% se considerarmos o processo químico de polpação. Observa-se ainda na Figura 2, o processo mecânico com 21,1% e o processo sulfito com 9,2%.

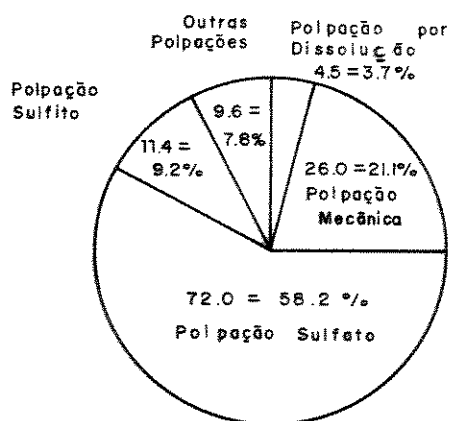


Figura 2: Percentagens de diferentes tipos de polpação da madeira em relação à produção mundial (milhões ton) (22).

Também no Brasil, o processo Kraft é o mais usado tanto para madeiras moles como duras, devido às suas vantagens.

O processo Kraft é um processo alcalino, onde o hidróxido de sódio é o principal produto químico de cozimento da madeira, sendo o sulfeto de sódio usado como agente adicional de polpação. O processo Kraft é também chamado processo sulfato, em função do produto químico usado na compensação da perda do hidróxido de sódio durante o processo, ser o sulfato de sódio.

Durante o processo alcalino de polpação da madeira, um aspecto importante é o comportamento e estabilidade das diversas ligações da molécula de lignina frente aos agentes químicos. Enquanto as ligações tipo éter arílico são facilmente quebradas (Figura 3), as ligações carbono-carbono e tipo éter diarílico são estáveis. Como as ligações tipo éter α e β -arílicos são os tipos de ligações dominantes, tanto nas madeiras duras como nas moles, as quebras destas ligações contribuem decisivamente para a degradação da lignina (23-26).

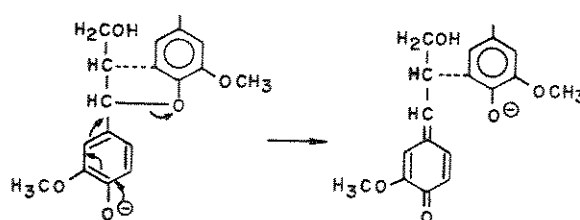


Figura 3: Quebra da ligação éter α -arílico com formação de quinona metídica em uma unidade de lignina (24).

A quebra das ligações tipo éter β -arílico, como mostra a Figura 4, acontece rapidamente obedecendo a reação de primeira ordem, mas apenas na presença de íons hidrogenossulfeto. Em solução aquosa, contendo hidróxido de sódio e sulfeto de sódio temos o equilíbrio abaixo:

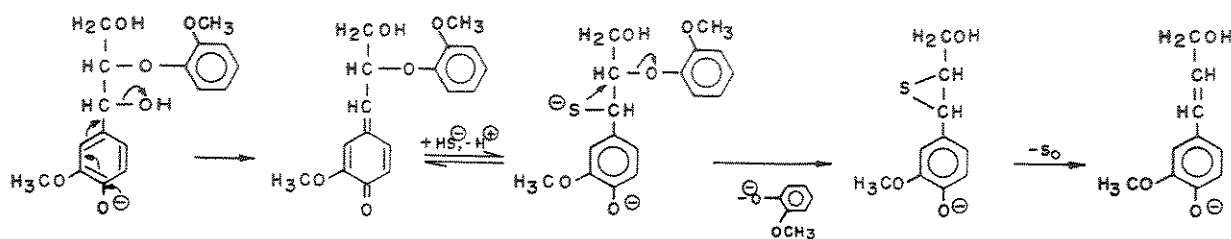
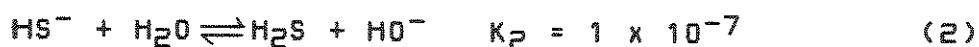


Figura 4: Quebra sulfidolítica da ligação éter β -arílico no processo sulfato de polpação (27).

A lixívia negra produzida no processo Kraft contém, além da lignina e hemiceluloses dissolvidas, ácidos derivados dos carboidratos, pequenas quantidades de extrativos e compostos inorgânicos (28). Sua composição foi determinada por Marton (29) e é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1: Análise elementar de ligninas Kraft (29).

(%)	Madeira Mole	Madeira Dura
C	65,87	65,43
H	5,82	5,77
O	25,90	25,31
S	1,56	1,50
OCH ₃	14,04	19,24
Cinzas	0,96	0,50

Quanto ao processo sulfito de polpação da madeira, o mesmo é dependente do pH do meio. Na polpação em meio ácido o agente efetivo é o dióxido de enxofre aquoso e em meio neutro os promotores da deslignificação são os íons sulfito e hidrogenosulfito. O dióxido de enxofre reage com a água apresentando os produtos mostrados no equilíbrio abaixo:



Em meio ácido, a clivagem inicial da ligação eté-rica do carbono α , via formação dos íons carbênio e oxônio, é seguida pela adição do grupo SO_3H^- ao íon carbênio intermediário, Figura 5.

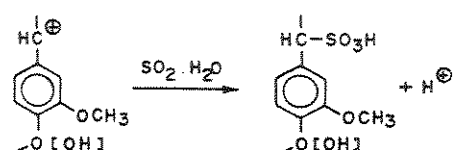
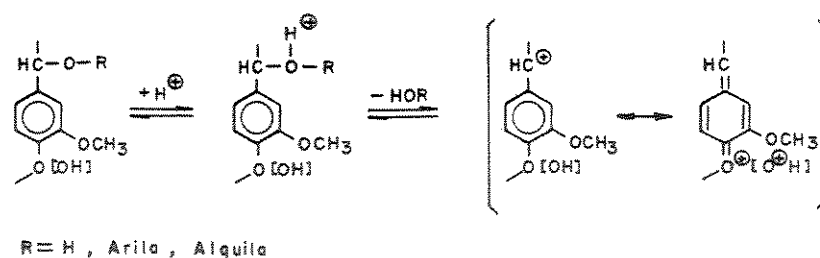


Figura 5: Sulfonação de uma unidade de lignina no processo sulfito de polpação em meio ácido (30).

Quando o processo sulfito de polpação da madeira é realizado em meio neutro, usando-se sulfito de sódio e base, ele combina a capacidade de degradação da lignina do processo alcalino com a solubilização provocada pela adição do ácido sulfônico, dando formação aos lignossulfonatos (31). A reação inicial no processo sulfito em meio neutro é a adição dos íons sulfito ou hidrogenossulfito à quinona metídica intermediária, Figura 6. O ácido α -sulfônico resultante experimenta uma clivagem sulfidolítica nas ligações etéricas β -arílicas.

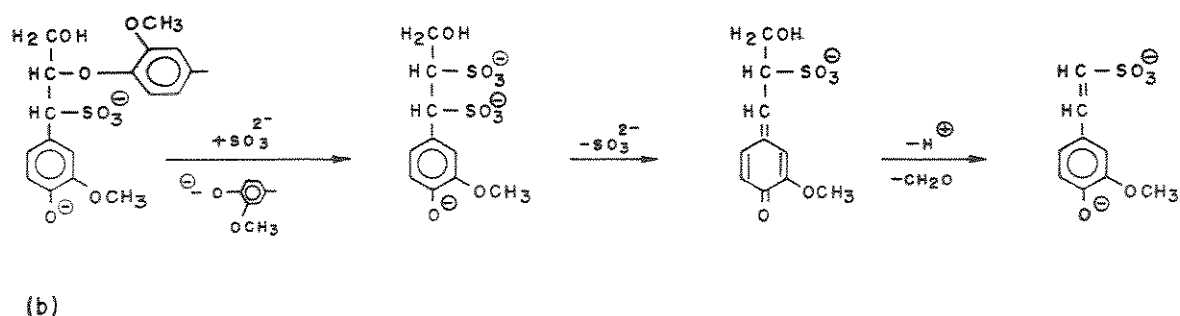
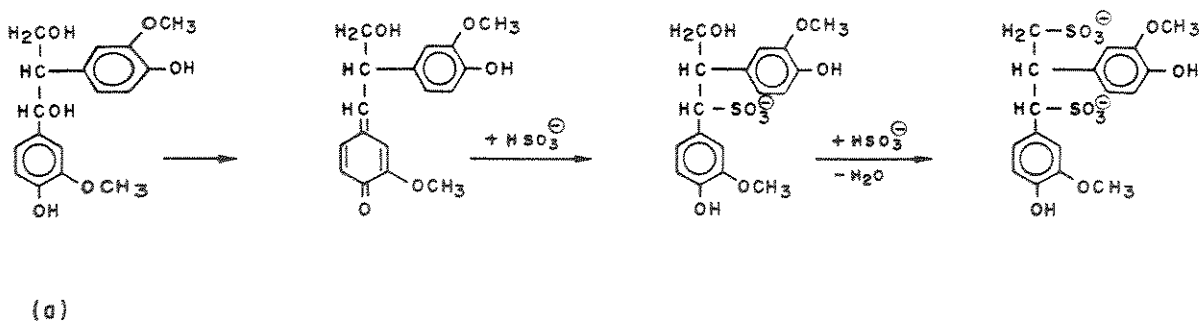


Figura 6: Sulfonação do 1,2 propanodiarila-1,3 diol e quebra da ligação éter β -arílico, seguida da eliminação do grupo ácido α -sulfônico (26).

Outros processos de conversão de biomassas, que produzem lignina como subproduto são as hidrólises ácida e enzimática dos polissacarídeos, que são conversões de maior seletividade e produzem principalmente, etanol, n-butanol, ácido acético, ácido láctico, ácido oxálico, glicerol, etc.

Tanto na hidrólise ácida quanto na enzimática, procura-se obter açúcares livres, de forma a poderem produzir

posteriormente os produtos acima citados, por fermentação aeróbica e anaeróbica (32). Os processos de hidrólise já são conhecidos, mas ainda estão em fase de estudos e desenvolvimento. A hidrólise ácida pode ser realizada em ácido sulfúrico diluído a 2%, requerendo temperaturas mais elevadas (33). Estes processos, devido às altas temperaturas empregadas, degradam a estrutura dos polissacarídeos e da glicose, diminuindo o rendimento em açúcares redutores.

Outros processos utilizando ácido clorídrico concentrado foram usados na Alemanha até o final da Segunda Guerra Mundial. Num dos processos, otimizado a partir do processo Rheinau, a reação era realizada a temperaturas entre 30 e 50°C e o ácido clorídrico recuperado por destilação a vácuo (34). Schuchardt e Duarte (35) estudaram a hidrólise do bagaço de cana com ácido clorídrico concentrado e a possibilidade de recuperação do ácido por meio de membranas.

Como consequência das desvantagens inerentes aos processos de hidrólise ácida e enzimática, tem sido recomendado como opção de separação dos componentes da biomassa o processo organosolv. Neste processo de hidrólise é utilizado um solvente orgânico associado com água. A vantagem principal é a contribuição para o aumento da solubilidade da fração de lignina, resultando em uma lignina mais ativa e mais fácil de ser convertida em compostos orgânicos de menor peso molecular (36).

Pode ser usado também na obtenção de lignina o processo termomecânico conhecido como steam explosion (137).

1.3 - PRODUTOS QUÍMICOS DE BAIXO PESO MOLECULAR OBTIDOS A PARTIR DA LIGNINA

Devido ao caráter predominantemente aromático da molécula de lignina, ela serve como fonte de produtos químicos que agora são obtidos a partir do petróleo e do gás natural. Mesmo uma produção em larga escala de produtos químicos obtidos a partir da lignina tem ainda hoje restrições de caráter econômico e tecnológico quando comparada com a petroquímica.

A degradação das macromoléculas de lignina em compostos aromáticos e alifáticos simples requer uso intensivo de energia e apresenta geralmente baixo rendimento em produtos químicos puros. Esses problemas estão relacionados com a estrutura condensada da macromolécula da lignina, que lhe confere inclusive baixa solubilidade. Deve-se considerar ainda o fato de que as ligninas obtidas da polpação da madeira contêm carboidratos solubilizados no processo, bem como produtos inorgânicos, especialmente enxofre (37).

As principais técnicas usadas na obtenção de produtos químicos de baixo peso molecular são mostradas na Figura 7.

A degradação alcalina da lignina pode ser obtida via hidrólise com hidróxido de sódio ou via oxidação na presença de oxigênio, óxidos metálicos ou compostos orgânicos oxigenados. Dependendo das condições do processo, vários compostos podem ser obtidos (38). Porém, o mais importante comercialmente falando-se é a vanilina, cuja produção comercial iniciou-se por volta de 1937 (39). Vários processos de obtenção têm sido descritos, prin-

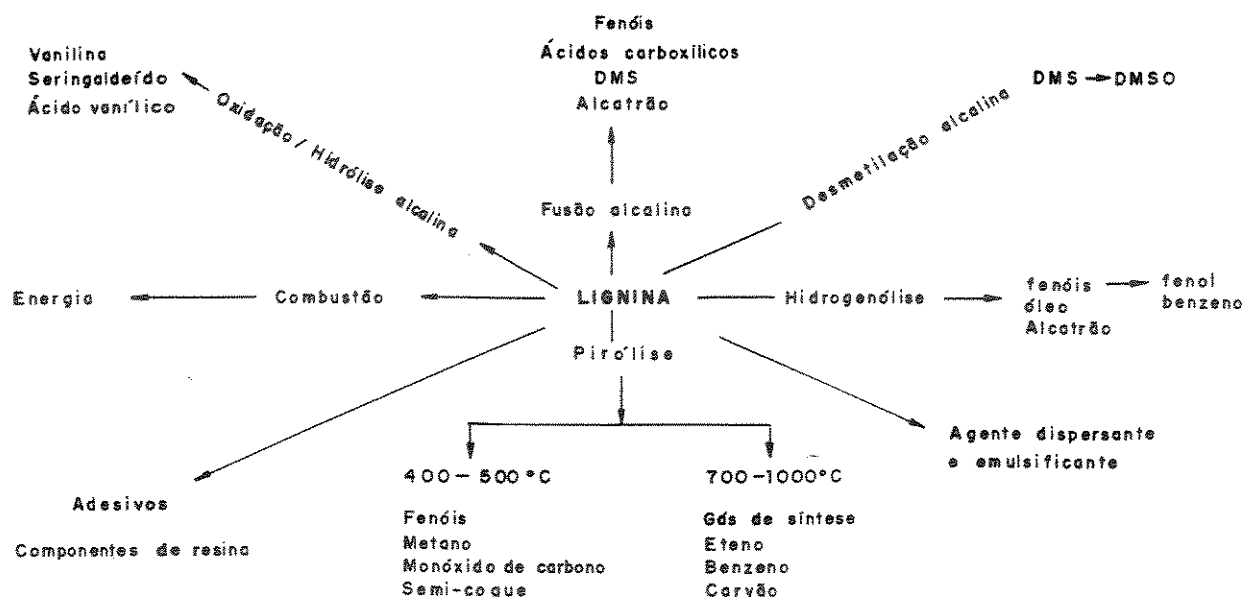


Figura 7: Produtos químicos obtidos a partir da lignina (38).

principalmente usando-se lignossulfonatos de madeiras moles, após concentração da lixívia e remoção dos carboidratos por fermentação (38,40,41).

A hidrólise alcalina, de acordo com o processo Howard-Smith, é baseada no aquecimento da lixívia de 2 a 12 horas a 100-165°C, na presença de hidróxido de sódio e conseqüente recuperação da vanilina produzida por extração com benzeno, após tratamento do meio reacional com dióxido de carbono. A purificação da vanilina é feita por destilação a vácuo e recristalização. O mecanismo de formação de vanilina pela hidrólise alcalina da lixívia foi estudado por vários anos. A importância de uma função

ácido α -sulfônico no fenilpropano foi estabelecida por Tomlinson e Hibbert (42), que propuseram a substituição do grupo sulfônico no lignossulfonato pela hidroxila, dando formação à vanilina através de uma condensação aldólica reversa, conforme mostra a Figura 8.

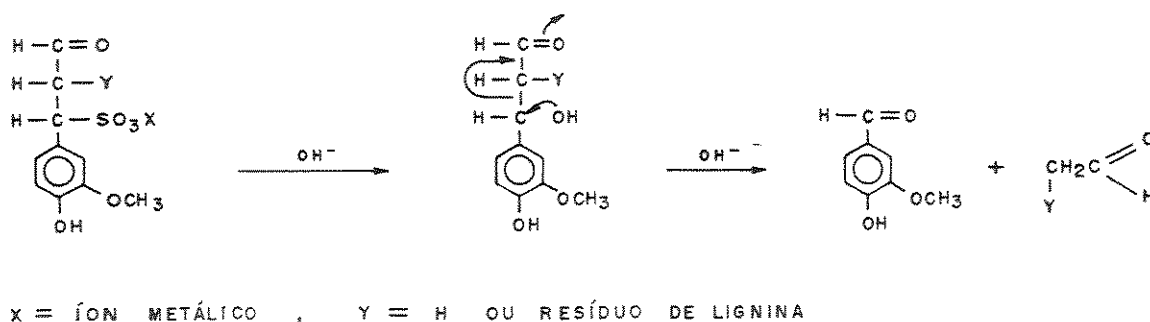


Figura 8: Formação da vanilina por condensação aldólica reversa (42).

O rendimento industrial da vanilina situa-se entre 5-10% (39,43). Rendimentos de até 30% foram observados em laboratório por Herrick e Herget em 1977 (44). Duas importantes aplicações da vanilina são na síntese da L-dihidroxifenilamina, usada no tratamento do mal de Parkinson (39) e na síntese do 3,4-dimetoxibenzaldeído (veratraldeído), que é intermediário importante na síntese de alcalóides e produtos farmacêuticos.

Além da vanilina, só o dimetilsulfeto e o dimetilsulfóxido têm sido produzidos comercialmente. O dimetilsulfeto é produzido a partir da lixívia negra com aproximadamente 50% de sólidos, que é misturada com enxofre ou sulfeto e aquecida sob

pressão a 200-230°C em reator contínuo (45). Pequenas quantidades de metilmercaptana, intermediário na síntese da metionina, ranitidina e cinetidina, também são produzidas no processo acima e os parâmetros reacionais podem ser modificados de maneira que seja o produto principal. O mecanismo da reação implica no deslocamento do grupo metila da metoxila da lignina pelo ataque nucleofílico dos íons sulfeto, dando formação a metilmercaptana. O íon mercapteto que é mais nucleófilo que o íon hidrogenossulfeto, imediatamente ataca outra metoxila dando formação ao dimetilsulfeto (38,46,47) conforme mostra a Figura 9.

A partir da lixívia negra de qualquer processo de polpação da madeira é possível se obter dimetilsulfeto, mas a lixívia do processo Kraft é a preferida (38). A quantidade de metoxilas na lignina varia de 14 a 20%, dependendo de ser a madeira dura ou mole. Aproximadamente, a metade das metoxilas são clivadas na reação mostrada abaixo, obtendo-se cerca de 3,0% de dimetilsulfeto puro (45). O mais importante derivado do dimetilsulfeto é o produto de sua oxidação, o dimetilsulfóxido, que é largamente usado como solvente (45,48).

A oxidação da lignina por oxidantes fortes como ozônio, permanganato de potássio em meio alcalino ou oxigênio sob pressão a quente tem sido estudada (49). No passado, tais oxidações, que resultam numa degradação intensiva da lignina, produzindo uma mistura de ácidos simples como os ácidos fórmico, acético, láctico, oxálico e outros ácidos dibásicos, não foram considerados seriamente como fonte comercial desses produtos. O aumento do custo de conversão dos hidrocarbonetos do petróleo e do

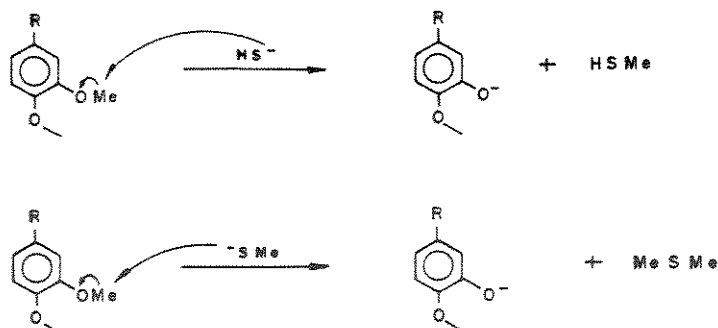


Figura 9: Desmetilação da lignina pelo íon hidrogênio-sulfeto (47)

gás natural nestes produtos, fará com que haja uma reavaliação econômica da produção destes ácidos a partir da lignina obtida como subproduto e renovável. Brink e Schaleger (50) também verificaram a formação de ácidos orgânicos pela oxidação de ligninas obtidas como subproduto na hidrólise ácida da madeira, tentando com isso encontrar uma utilização para este subproduto.

Assim como a madeira, a lignina pode ser pirolisada. Devido a seu alto teor de carbono, as quantidades de carvão e alcatrão são maiores do que as obtidas quando da pirólise da madeira. A composição final do pirolisado depende, além do tipo de lignina, dos parâmetros operacionais. Considerando os parâmetros reacionais e os produtos desejados, Soltes e Elder (51) fizeram um resumo das condições de pirólise.

Quanto aos produtos obtidos a partir da pirólise da lignina, pode-se subdividi-los em: carvão, alcatrão (mistura

de numerosos compostos fenólicos), destilado aquoso (água, metanol, ácido acético, acetona, etc.), compostos gasosos (principalmente monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e etano). As temperaturas podem variar de 300 até 1.000°C (47,52). Na pirólise realizada em temperaturas entre 700-1000°C com lixívias do processo Kraft foram obtidos eteno e benzeno, com rendimento de 6% cada em relação a lixívia seca (53). Ligninas provenientes do processo organosolv, foram pirolisadas em um reator de leito fluidizado de laboratório, com rendimentos de 21,5% de compostos fenólicos, dos quais 14% eram fenóis monoméricos (54).

Reações pirolíticas em processos industriais são conhecidas apenas na União Soviética, onde a lignina obtida na hidrólise ácida da madeira é usada na obtenção de compostos fenólicos e carvão ativado. São obtidos rendimentos de 10% em monofenóis e 60% de carvão, ambos baseados na lignina e a uma temperatura entre 440 e 460°C. A composição da fração fenólica é dependente do produto inicial. No caso da lignina hidrolítica procedente de resíduos agrícolas, os componentes fenólicos predominantes são os cresóis, enquanto que para ligninas de madeira mole os guaiacóis predominam com cerca de 50% da mistura fenólica (55,56). O rendimento em fenóis pode ser melhorado através de uma pirólise secundária dos compostos condensáveis de alcatrão ou pela adição de metais (57).

A hidrogenólise tem sido uma técnica bastante usada no estudo de estruturas de lignina, pois promove seu hidrocrackeamento e hidrogenação produzindo bons rendimentos em produtos de baixo peso molecular, principalmente fenóis (38,56,58-60). Se-

gundo Goldstein (59), a hidrogenólise seria a mais promissora técnica de conversão de ligninas em compostos orgânicos de interesse e de baixo peso molecular. A hidrogenólise pode ser catalítica ou não (61). Desde os estudos iniciais de Willstatter e Kalb em 1922 (62) e Dorée e Hall em 1924 (63), até hoje, vários tipos de reações de redução foram aplicadas aos mais variados tipos de lignina após sua extração.

A hidrogenação catalítica tem sido bastante usada e como exemplo típico dessas reações tem-se os estudos de Harris et al. e Adkins (64-66). Esses investigadores usaram catalisadores tais como sais de cobre com várias suspensões de lignina em dioxano. Álcool ciclohexílico e produtos neutros de estrutura desconhecida foram obtidos. Resultados semelhantes foram encontrados por Hibbert et al. (67), estudando a estrutura da lignina. Seus estudos mostraram que a hidrogenação é possível, mas que a combinação de altas pressões com hidrogenação catalítica ativa podem causar uma hidrogenação rigorosa, dificultando a obtenção de produtos aromáticos, que seriam reduzidos a álcool e hidrocarbonetos.

Lautsch (68-70) usou como catalisadores óxidos metálicos e sulfetos, obtendo também mistura de fenóis.

Giesen (71-73) conseguiu várias patentes usando catalisadores na hidrogenação de lignina hidrolítica e da lignina do processo sulfito de polpação da madeira. Catalisadores como tiomolibdato e tiotungstênio produziram, a partir de lignosulfonatos, material oleoso contendo 35% de fenóis, com conversão da lignina em cerca de 30%. Outras condições testadas como pressão

de hidrogênio de 340-680 atm, temperatura de 300°C e ausência de catalisador, levaram a um rendimento de 40-50% de material oleoso, contendo 45% de fenóis.

O processo Noguchi foi bastante estudado pela Crown Zellerbach Corporation, nos Estados Unidos, em escala piloto, e os resultados foram publicados (74,75). Eles trabalharam com um catalisador resistente ao enxofre que poderia liquefazer lignosulfonatos já dessulfonados, em suspensão em um meio oleoso, que poderia ser fenol ou o óleo pesado obtido no próprio hidrocrackeamento da lignina. A mistura do catalisador, 1-10% em peso da lignina, mais a suspensão de lignina dessulfonada foi hidrogenada a 370-430°C, por 0,5-4 horas em uma pressão de hidrogênio variando de 100 a 200 atm. O rendimento em óleo pesado chegou a 22% e o de monofenol em 44%. O catalisador patenteado foi considerado como a parte crítica do processo (76).

Experiências em laboratórios realizadas por Schweers (77), sobre a hidrogenação da lignina hidrolítica obtida a partir da hidrólise da madeira com ácido clorídrico diluído a 250°C, na presença de complexos de metais de transição como ferro, cobalto e níquel levaram à produção de 36% de compostos fenólicos.

Wienhaus et al. (56) hidrogenaram ligninas provenientes do processo sulfato e sulfito em meio a alcatrão e obtiveram 13% de compostos fenólicos para ligninas sulfito e 10% para ligninas sulfato.

Em Nova Jersey, nos Estados Unidos, a Hydrocarbon Research Inc. estudou o hidrocrackeamento e desalquilação de lig-

ninas do processo Kraft (78-81). O hidrocraqueamento foi feito em leito fluidizado usando como catalisador ferro em alumina, 60 atm de pressão, temperatura de 440°C, seguida de hidrodessalquilação térmica, não catalítica. O rendimento em compostos fenólicos chegou a 38%. Pepper e Rahman (82) estudaram a degradação seletiva de lignina de aspen poplar por hidrogenólise catalítica. Obtiveram quatro produtos, cujas concentrações dependem da relação catalisador/madeira e da agitação do reator. Consideram que a hidrogenólise da madeira conduz a maiores rendimentos em derivados fenólicos, do que a lignina isolada.

Kayama et al. (83) verificaram o efeito da temperatura de reação e do catalisador de ferro no hidrocraqueamento da lignina. O aumento da temperatura melhorou o rendimento em derivados fenólicos, que atingiu o máximo de 15,1 a 20,8% de monofenóis, a 460°C, após 50 minutos de reação, com ou sem catalisador.

Tarabanko et al. (84) relataram a liquefação da lignina hidrolítica em metanol a 380-410°C, na presença de catalisadores de Zn, Cr e Ni, com rendimento de até 82%. A adição de KOH e CaO diminui o rendimento de produtos líquidos.

Recentemente, a liquefação em tetralina de lignina obtida pelo processo Kraft foi estudada por Vuori e Bredenberg (85) e Sugita et al. (86), em 345°C e 400-420°C, respectivamente. Os rendimentos de produtos líquidos foram baixos, 20,3% e 24%. A alta percentagem de resíduo indica a inabilidade do meio como doador de hidrogênio. O FeCl₃ apresentou-se melhor que o ZnCl₂, como catalisador. Vuori e Niemela (87) verificaram que o uso de

catalisadores tipo ácido de Lewis (ZnCl_2), em combinação com metanol, leva a baixos rendimentos de produtos líquidos, mas altos em gás e resíduo. O uso do ZnCl_2 favorece as reações de condensação da lignina. Por outro lado, solventes como água e tetralina diminuem a atividade catalítica do ZnCl_2 .

Apesar da competição econômica dos produtos químicos oriundos do petróleo e carvão (88), existe uma série de vantagens no uso da lignina como matéria prima no lugar do carvão (89), como por exemplo, as de a lignina conter muito pouco ou nenhum nitrogênio, causar menos problemas ao meio ambiente e ser renovável, além de outras. A chave da indústria química derivada da madeira será, segundo Katzen (90), a produção integrada de vários produtos de interesse através de vários processos.

Algumas técnicas de fusão alcalina têm sido estudadas, mas sem ainda nenhuma aplicação industrial (57,91).

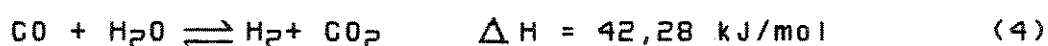
1.4 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DE BIOMASSA

A conversão de biomassas pode se dar por processos seletivos e não seletivos. A liquefação de material lignocelulósico, que é um processo não seletivo, ocorre de três maneiras diferentes. A primeira é a produção de álcool de açúcares obtidos a partir da hidrólise da madeira. A segunda é um processo indireto no qual a madeira é submetida a gaseificação, produzindo CO e H_2 , os quais podem ser convertidos em metanol ou hidrocarbonetos. O terceiro é a liquefação direta, usando-se geralmente CO ou

H₂ (92).

A vantagem da liquefação direta é a não necessidade de pré-tratamento da matéria-prima (93). Ela produz uma mistura oleosa, que no caso da conversão da lignina é constituída principalmente de compostos aromáticos fenólicos e ácidos carboxílicos em menor quantidade (32).

Para a liquefação direta de biomassas, aproveitou-se da experiência na liquefação de carvões, onde pressão, altas temperaturas e meio redutor são usados para sua conversão (94,95). O primeiro sistema para a conversão de carvões utilizando CO/H₂O como agente redutor, foi idealizado por Fischer e posteriormente empregado na liquefação de lignito por Fischer e Schrader (96), em 1921. A partir do estudo do mecanismo e liquefação do lignito, concluiu-se que o sistema poderia ser usado na liquefação de materiais celulósicos (97). Acredita-se que o mecanismo de liquefação seja devido à reação de deslocamento de gás d'água, que forma hidrogênio ativo ou atômico (96).



Essas conversões foram realizadas em temperaturas acima de 300°C, conseguindo-se melhores rendimentos em temperaturas da ordem de 450°C. Utilizando-se bases como catalisadores, essas temperaturas podem ser significativamente reduzidas, obtendo-se rendimento da mesma ordem de grandeza. Alguns pesquisadores (92,97), usando carbonato de sódio, propuseram que a hidrogenação se dá via íon formiato, pois o carbonato reage com o CO a partir

de 200°C, produzindo íon formiato, que facilmente transfere o hidrogênio (98). Estudos realizados em 1986 mostraram que a reação de deslocamento de gás d'água ocorre através de mecanismo catalítico (98).

Os sais de formiato têm a desvantagem de serem insolúveis em solventes orgânicos comuns e requerem, portanto, a presença de solventes polares, que complicam o processo de separação dos produtos. Uma alternativa seria o emprego do íon formiato como agente redutor nos processos de liquefação em meio aquoso.

Sasson et al. (99) evidenciaram que o íon formiato passa da fase aquosa para a fase orgânica do sistema reacional, através de sais quaternários de amônio e fosfônio lipofílicos. Entretanto, Klesment e Nappa (100) sugeriram no estudo da hidrogenação do xisto a 340-430°C, que o formiato de sódio se decompõe nestas temperaturas, formando monóxido de carbono, conforme reação de decomposição:



Schuchardt (101) observou que em meio aquoso, a 250°C, cerca de 2% do formiato presente na solução se decompõe, chegando este valor a 65% a 350°C.

Matos (93) verificou, através da adição de hidroquinona ao sistema reacional bagaço de cana/formiato/argônio sob pressão, que a reação de liquefação direta do bagaço de cana com o agente formiato como redutor não ocorre por via radicalar.

Embora a biomassa seja uma das poucas fontes renováveis de combustíveis líquidos e produtos químicos, relativamente poucos trabalhos sobre sua liquefação direta têm sido feitos, de acordo com Appell et al. e Miller (102,103).

Segundo Appell et al. (102), materiais lignocelulósicos como a madeira, podem ser liquefeitos através da reação com monóxido de carbono e água a 350-400°C e 272 atm de pressão, na presença de catalisadores. O óleo viscoso obtido com rendimentos entre 40 e 50% deve ser processado posteriormente para a obtenção de produtos químicos.

A liquefação direta de detritos lignocelulósicos foi estudada por El-Saled em 1977 (104), que usou CO/H₂O, sem catalisador em meio aquoso, visando a produção de óleo pesado. O aumento da temperatura eleva o rendimento em óleo. Em temperaturas mais baixas, o uso de carbonato de sódio provoca um aumento de cerca de 30% no seu rendimento. Os produtos da liquefação, solúveis em benzeno, apresentaram altos valores de relação atômica H/C, chegando até 1,3. Em 1978, Delert e El-Saled (105) estudaram, além de outras variáveis, a influência do material de partida na liquefação de rejeitos lignocelulósicos com monóxido de carbono e água. Espectros na região do infravermelho indicaram que as mudanças estruturais para obtenção do óleo foram maiores em função do tempo e temperatura de reação do que da pressão. Verificou-se que as ligações etéricas da lignina foram mais resistentes à conversão do que as da celulose. Detritos lignocelulósicos também foram liquefeitos por Molton (106). O método consiste essencialmente em aquecer a biomassa em água, no intervalo de

temperatura de 250-300°C, entre dez minutos e uma hora, ajustando o pH acima de 9 com carbonato de cálcio. A reação produziu um óleo imiscível em água, com valor calorífico de 30-35 kJ/g, que pode ser comparado com o do petróleo cru que é de 40 kJ/g.

Miller e Fellows (103) concluíram que através da liquefação direta, madeira e celulose poderiam ser convertidas em produtos líquidos e gasosos, quando aquecidas a 350°C, na presença de fenol, água, catalisador ácido ou básico em meio a hidrogênio ou nitrogênio. O produto líquido separado como fração neutra foi caracterizado, mostrando-se dependente do catalisador.

Davis (107), em 1983, relatou seus estudos sobre liquefação de biomassa usando CO/H₂O, em dois processos, que chamou de PERC e LBL. O processo PERC produziu bons rendimentos de óleo pesado, 40 a 55%, mas a alta taxa de reciclagem do óleo, a grande produção de água, o alto consumo de CO e a necessidade de secagem da matéria prima, dificultaram sua viabilidade econômica. Quando ao processo LBL, por trabalhar em meio aquoso, evitava a secagem da matéria prima, mas aumentava a quantidade de produtos solúveis em água, o que levava a uma diminuição do rendimento do óleo pesado para 40-42%.

Sasaya (108) converteu madeira e sua casca em óleo, pela reação com monóxido de carbono e cresol (9:1) à temperatura de 350°C, pressão inicial na faixa de 20-40 Kg/cm² na presença de carbonato de sódio ou não. Obteve conversão de 95% para a madeira e 86% para a casca nas mesmas condições.

Matos (93) mostrou a eficiência do sistema formiato/água/gás inerte na liquefação direta do bagaço de cana, onde

foram obtidos rendimentos de cerca de 65% de óleo pesado, a 240°C e 15 min de reação. Acredita-se que neste sistema a ruptura das ligações ocorra através da formação de um éster fórmico que se desproporciona, formando CO₂. Nessas condições, a fração celulósica reage formando produtos de baixo peso molecular como ácidos fórmico, acético, oxálico e protocatecólico, que são solubilizados em água. O produto oleoso solúvel em solventes orgânicos é, principalmente, composto de produtos da degradação da lignina, tais como fenóis, álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. O produto oleoso apresentou de 20 a 30% em peso de oxigênio e quando exposto ao ar, à temperatura ambiente, se solidifica lentamente tornando-se parcialmente insolúvel em clorofórmio.

Sakakibara et al. (92) estudaram a liquefação catalítica da celulose e madeira com monóxido de carbono e gás de síntese. O produto obtido foi óleo pesado, que deve ser submetido a um hidrocraqueamento para a produção de gasolina ou óleo diesel. O uso do gás de síntese mostrou-se mais interessante, porque seu preço é bem menor do que o do CO.

Em 1986, Meier et al. (109) estudaram a liquefação direta de diferentes materiais lignocelulósicos e de seus constituintes, por hidrogenação catalítica. O melhor rendimento em óleo foi obtido da lignina extraída pelo processo organosolv e foi de 64%. O mais baixo, 20-30%, foi obtido da celulose e casca.

II - OBJETIVOS

O Brasil não é auto-suficiente em combustíveis líquidos nem em insumos químicos obtidos a partir do petróleo. Graças à sua extensão territorial, o estudo de um melhor aproveitamento de resíduos industriais oriundos da biomassa, como fonte alternativa de energia, é de grande interesse.

O objetivo deste trabalho é o estudo da liquefação direta de lixívias negras provenientes da polpação da madeira, de diversas procedências e da lignina da hidrólise ácida do eucalipto, pelo processo formiato de sódio/água/gás inerte.

A construção de uma autoclave e de um reator tubular contínuo permite o estudo da influência de variáveis como: diluição da matéria-prima, pH do meio reacional, quantidade de formiato de sódio utilizado, temperatura e pressão de reação, tempo de reação e pH de extração da fase orgânica, na conversão da matéria-prima e no rendimento em óleo.

Nossa proposta é encontrar um processo que transforme diretamente a matéria-prima contendo lignina, em combustível líquido ou insumo químico, com o máximo rendimento possível. Para diminuir o custo de preparação da matéria-prima, e aumentar o rendimento em óleo, as lixívias negras são usadas como coletadas na fábrica, contendo produtos da degradação da lignina, dos carboidratos e as cinzas. A procura de uma melhor utilização para as lixívias negras evitaria problemas ambientais sérios.

Por não existir tecnologia adequada disponível para o aproveitamento da lignina obtida como subproduto no proces-

so de hidrólise ácida de eucalipto da COALBRA, resolvemos estudar sua liquefação direta.

III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - APARELHAGEM UTILIZADA

As reações de conversão da lixívia negra e da lignina obtida pela hidrólise ácida de eucalipto, foram realizadas em uma autoclave de aço inoxidável 316 com cerca de 1 l de capacidade e em um reator contínuo tubular de 3 m de altura, ambos construídos para esta finalidade.

1.1 - AUTOCLAVE

Construiu-se uma autoclave totalmente em aço inoxidável 316, com capacidade de aproximadamente 1 l, para reações sob pressões e temperaturas de até 30 MPa e 350°C, respectivamente. A autoclave foi colocada em uma manta com resistência elétrica de 2.500 W, que encontra-se montada sobre um suporte que permite a agitação mecânica horizontal com uma frequência aproximada de 1 Hz. A temperatura interna da autoclave foi medida com um termopar colocado no interior da entrada b da tampa da mesma, acoplado a um minicontrolador de temperatura de um ponto, marca Instrumentos Elétricos Engro da série 6.000, calibrado. O tempo

necessário para se atingir 200°C foi de cerca de 18 min.

A autoclave é constituída de um corpo B e uma tampa A, cuja vedação é feita por contato direto, aproveitando-se de um sistema de três diferentes ângulos na região de contato. A tampa A possui três entradas, que permitem sua alimentação a, controle de temperatura b e controle de pressão c, conforme Figura 10. A tampa A da autoclave é conectada ao corpo B por meio de seis parafusos. Acima da pressão permitida ocorre uma deformação por elongação, dos seis parafusos, deixando os gases escaparem sem destruição do corpo da autoclave. O corpo B por sua vez é constituído de duas peças, sendo a inferior rosqueada dentro da superior para facilitar a troca do corpo da autoclave, se necessário. A construção desta autoclave baseou-se em experiência anterior de construção de uma autoclave para 200 ml (110).

1.2- REATOR CONTÍNUO

Construiu-se um reator contínuo tubular de bancada para a conversão de materiais lignocelulósicos da lixívia negra da polpação da madeira e da lignina de hidrólise ácida da madeira. No dimensionamento do reator e acessórios foram consideradas as condições operacionais das reações de liquefação da lignina obtidas anteriormente no reator batelada, assim como as condições da matéria-prima a ser utilizada. Os parâmetros operacionais definidos para o reator contínuo foram: pressão máxima de reação 13 MPa, temperatura máxima de reação 300°C, vazão máxima de 20 l/h e matéria-prima contendo cerca de 20% de sólidos. Devido a dificuldades financeiras e de se encontrar bomba dosadora para pressões de até 30 MPa no mercado nacional, trabalhou-se com pressão máxima de 13 MPa.

Optou-se pelo uso de mangueiras hidráulicas na região de baixa pressão e pelo uso de tubos de aço inoxidável tipo 316, de acordo com a classificação do American Iron and Steel Institute (AISI), sem costura, na região de alta pressão. As espessuras das paredes dos tubos de aço inoxidável 316 foram dimensionadas em função da pressão interna, de acordo com as equações de Barlow e Lamé (111,112). Foram adotados tubos com Schedule 80. Como para cada diâmetro nominal fabricam-se tubos com várias espessuras, adota-se a Schedule Number para designar esta espessura (113).

O fluxograma do reator contínuo tubular e acessórios é apresentado na Figura 11. A região de baixa pressão vai do

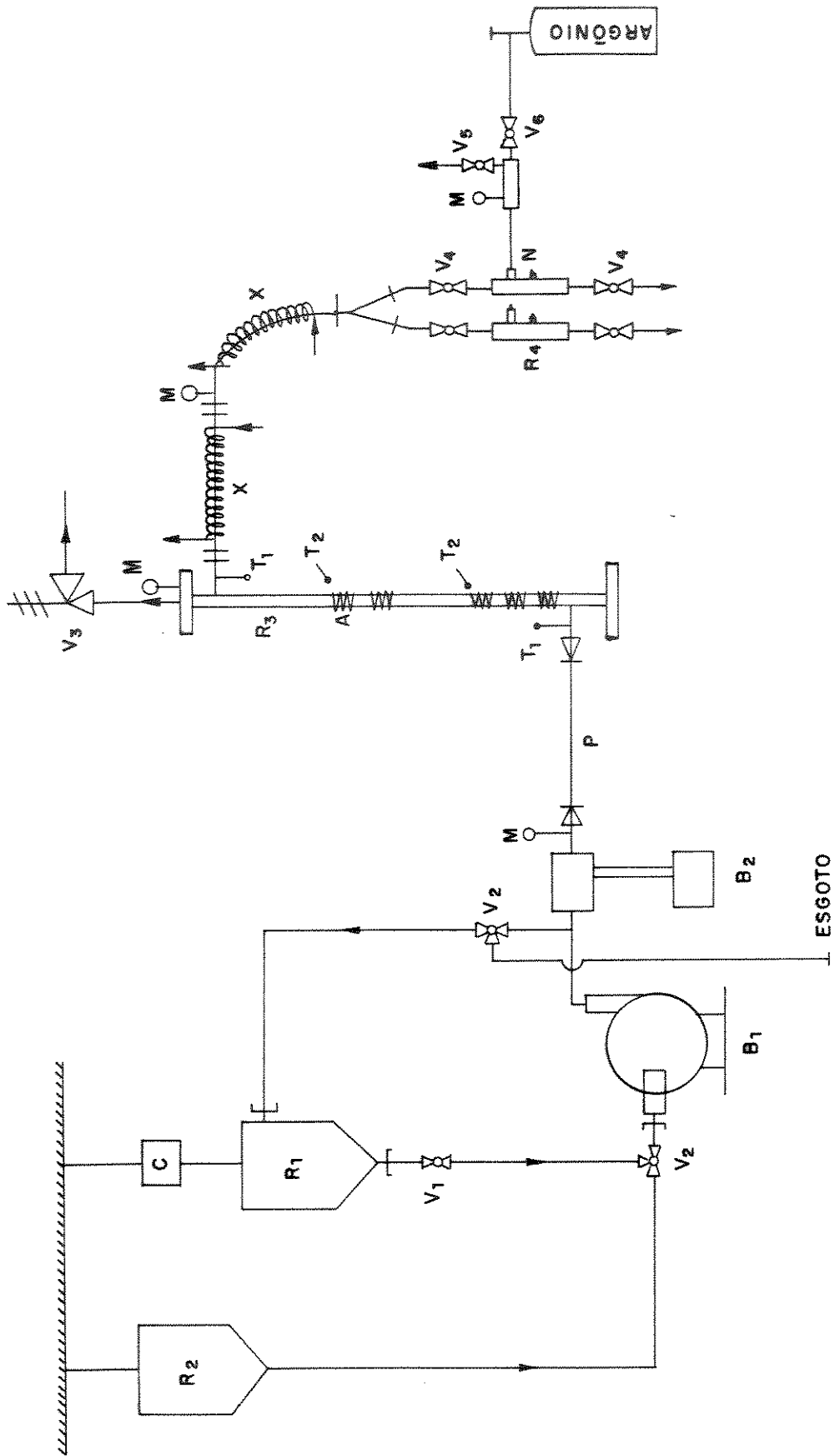


FIGURA 11: Fluxograma do reator contínuo para liquefação direta de lignina.

- A : mantas de aquecimento, 600 W, 220 V
- B₁ : bomba centrífuga, vazão máxima 6,9 m³/h
- B₂ : bomba dosadora, vazão máxima 24 l/h
- C : célula de carga, capacidade 100 Kg
- M : manômetro de aço inoxidável, 12 MPa e 20 MPa
- N : medidor de nível capacitivo
- P : pré-aquecedor, 1/4"
- R₁ : reservatório inicial, 50 l
- R₂ : reservatório de água, 60 l
- R₃ : reator tubular, 1 1/2" x 3 m
- R₄ : reservatórios finais, 2" x 1 m
- T₁ : termopares de ferro constantan, introduzidos no fluxo
- T₂ : termopares de ferro constantan, presos na parede externa do reator
- V₁ : válvula de esfera para média pressão, 8,5 MPa, 1/2"
- V₂ : válvula de esfera de três vias, 8 MPa, 1/2"
- V₃ : válvula de segurança, pressão de alívio 13 MPa
- V₄ : válvula de esfera de alta pressão, 18 MPa, 1/2"
- V₅ : válvula de agulha para gás, 18 MPa
- V₆ : válvula de esfera, 60 MPa, 1/4"
- X : trocador de calor em contra-corrente

reservatório inicial de matéria-prima R₁, até a entrada da bomba dosadora B₂ e a de alta pressão, da bomba dosadora B₂ até os reservatórios finais R₄.

Preso ao teto através de um cabo de aço de 3 mm de diâmetro, encontra-se uma célula de carga C, com capacidade para

100 kg, modelo ULC, que está conectada por um cabo blindado AWG-28 a um indicador digital múltiplo para transdutores, modelo IM-5, ambos da Interface Tecnologia Avançada.

Logo abaixo, encontra-se o reservatório inicial da matéria-prima a ser reagida R_1 , com cerca de 50 l de capacidade, construído com folha de aço inoxidável 316 de 2 mm de espessura, contendo em seu interior uma resistência elétrica circular dupla de 5.000 W e 350 mm de diâmetro, com capa de aço inoxidável 316, acoplado a um termostato de imersão que permite regular a temperatura entre 20 e 90°C.

A base do reservatório R_1 foi conectada a uma bomba centrífuga B_1 , modelo KM-42-A de 1/3 CV, com capacidade máxima de 6,9 m³/h, da Kohlbach S.A., através de uma mangueira hidráulica para média pressão, de diâmetro interno de 1/2", contendo logo abaixo do reservatório uma válvula de esfera de fecho rápido V_1 , de aço inoxidável 316, para 8,5 MPa e diâmetro nominal de 1/2".

Ao lado do reservatório R_1 , há um reservatório de água R_2 , graduado, com capacidade de cerca de 60 l, de polietileno e preso ao teto por um cabo de aço de 3 mm de diâmetro. Ambos os reservatórios R_1 e R_2 estão diretamente ligados à bomba centrífuga B_1 , através de uma válvula de esfera de três vias, de fecho rápido V_2 , com diâmetro nominal de 1/2", esfera de aço inoxidável 316 e corpo em latão.

Após passar pela bomba centrífuga, a matéria-prima a ser liquefeita é levada o mais diretamente possível para a bomba dosadora B_2 , por meio de uma mangueira hidráulica com diâmetro nominal de 1/2" e 0,5 m de comprimento. O excesso de matéria-pri-

ma, retorna ao reservatório R_1 após passar por uma válvula de esfera de três vias de fecho rápido V_2 , idêntica à anterior, que permite também que o material seja enviado para o esgoto, quando for o caso.

A partir da bomba dosadora B_2 , temos caracterizada a região de alta pressão. A bomba dosadora B_2 , com vazão regulável pelo curso do pistão de até 24 l/h, pressão operacional de até 12,4 MPa, tipo NP-31 da Alfa Laval Equipamentos Ltda, foi construída em aço inoxidável 316, com pistão grosso de curso curto. A bomba B_2 foi conectada ao pré-aquecedor P através de uma tubulação de aço inoxidável 316, sem costura, Schedule 80, diâmetro nominal de 1/2", com 0,36 m de comprimento, contendo um manômetro de aço inoxidável 316 para 20 MPa.

Na região do pré-aquecimento da matéria-prima, o diâmetro nominal da tubulação de aço inoxidável cai de 1/2" para 1/4", através de luvas de aço inoxidável 316 com redução. A tubulação do pré-aquecedor P, que tem 0,5 m de comprimento foi revestida por outra tubulação de aço-carbono com 10 cm de diâmetro e do mesmo comprimento, recheada com areia grossa e aparas de ferro e recoberta com tijolos refratários. O aquecimento do pré-aquecedor foi a gás, usando-se quatro queimadores. Na saída do pré-aquecedor P encontra-se um termopar T_1 de ferro constantan tipo J introduzido diretamente no fluxo da mistura reacional. Após o pré-aquecedor P o diâmetro nominal da tubulação 316 retorna a 1/2" e dirige-se até a base do reator propriamente dito.

O reator tubular R_3 tem 3 m de altura e foi construído em aço inoxidável 316, sem costura, Schedule 80, com diâ-

metro nominal de $1\frac{1}{2}$ ", fechado nas extremidades por flanges tipo cego, também de aço inoxidável 316. Na base do reator foram colocadas três mantas de aquecimento A de 600 W cada e a meia altura do reator mais duas idênticas às anteriores. Cada conjunto de mantas A foi ligado a um minicontrolador de temperatura de um ponto, da série 6.000 da Engro, tendo como sensor de temperatura um termopar T_2 de Fe-Con tipo J colocado junto à parede externa do reator R_3 . Finalmente, o reator foi revestido com fibra de vidro de 10 cm de espessura e recoberto com alumínio corrugado.

No interior do reator foi colocado um misturador estático em que cada um dos 25 elementos helicoidais divide o fluxo em dois e depois o gira por 180° , como mostra a Figura 12. Para n elementos temos 2^n divisões e recombinações (114).

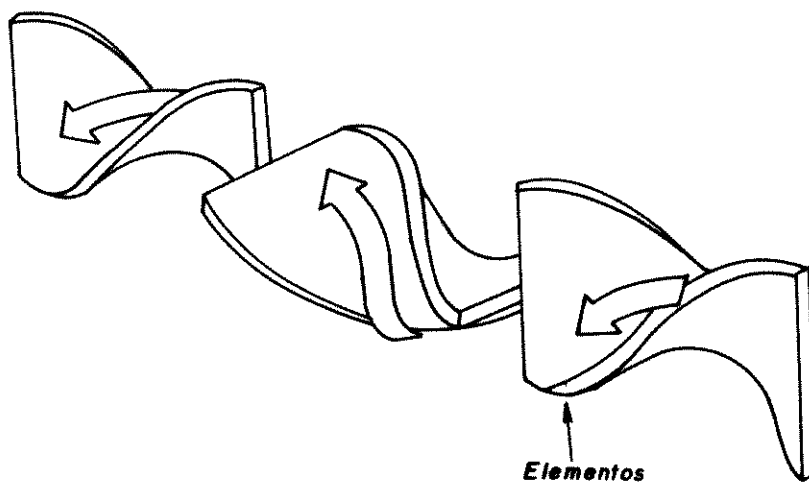
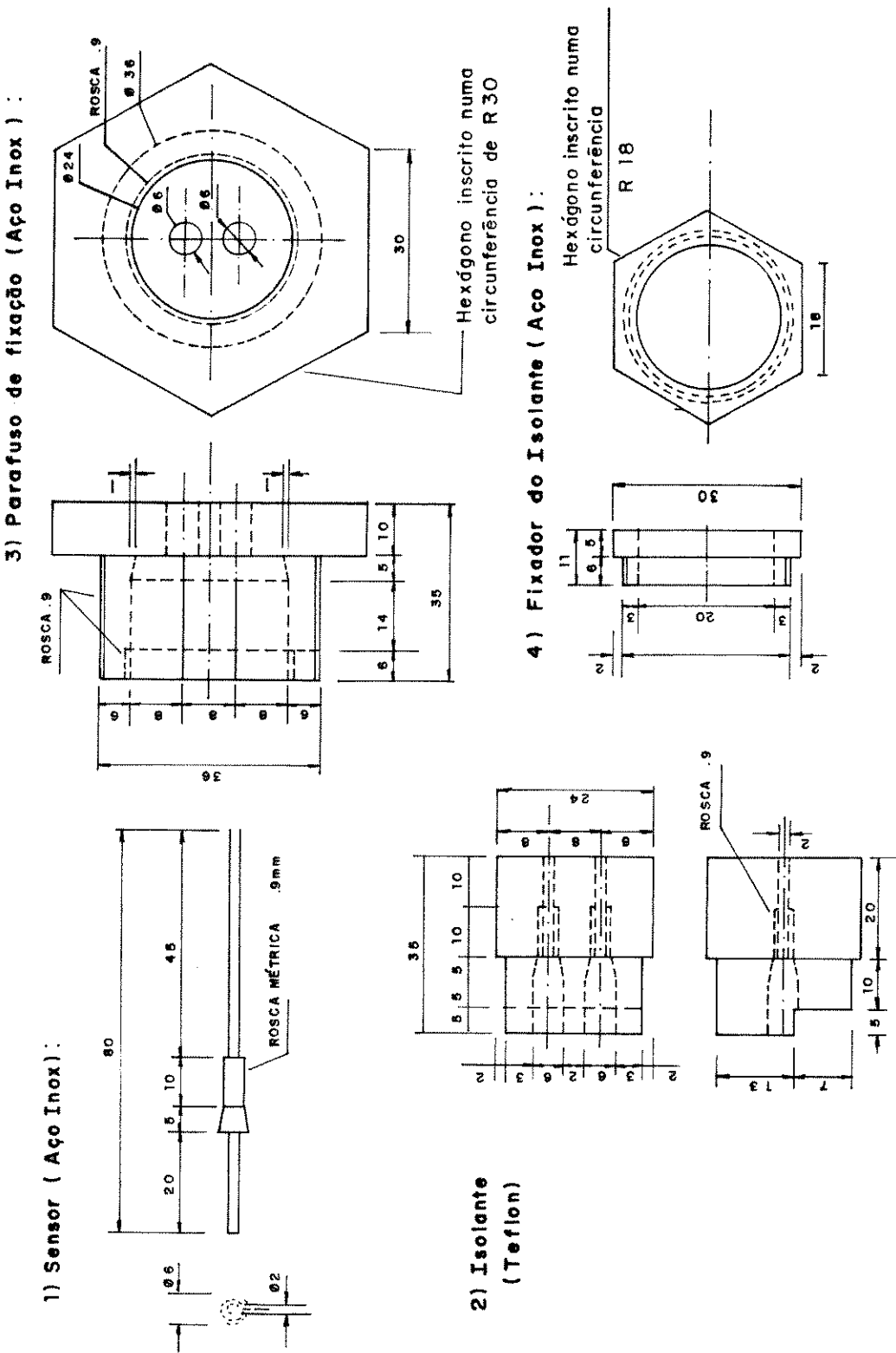


Figura 12: Elementos do misturador estático

No topo do reator foi conectada uma válvula de segurança V_3 , de aço inoxidável 316, com vazão de descarga de $1 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ e pressão de alívio de 13 MPa, com possibilidade de ser acionada manualmente, construída pela firma Válvulas Crosby Indústria e Comércio. No topo do reator encontra-se também colocado um manômetro M de aço inoxidável 316, para 12 MPa.

A saída do reator tubular R_3 , feita em aço inoxidável 316 de diâmetro nominal de $1/2''$, apresenta uma inclinação de 2%, por onde escoam o material reagido, cuja temperatura é medida por um termopar T_1 , inserido diretamente no fluxo. A mistura é então esfriada no primeiro trocador de calor X, com 0,5 m de comprimento e 7,5 cm de diâmetro externo, que usa água em contracorrente como elemento de troca térmica. Antes da tubulação sofrer uma inclinação de 90° colocou-se um manômetro M, idêntico aos já citados. Com a mesma tubulação já na vertical, tem-se novo trocador de calor X, idêntico ao anterior. Em seguida, a tubulação de $1/2''$ se bifurca através de um Y de aço inoxidável 316, com cada ramo dirigindo-se para um dos reservatórios finais R_4 . Os reservatórios finais R_4 têm 1 m de altura, com diâmetro nominal de $2''$. Na entrada e na saída de cada reservatório encontra-se uma válvula de esfera de fecho rápido V_4 de aço inoxidável 316 e diâmetro nominal de $1/2''$ para 18 MPa e temperatura de até 100°C .

Conforme a Figura 13, construiu-se um detector de nível capacitivo, que foi colocado no interior de cada um dos reservatórios finais R_4 , e indicava através de uma lâmpada acesa no painel, quando $2/3$ do reservatório estava preenchido com o produto final liqüeffeito. O sistema eletrônico acoplado ao detector de

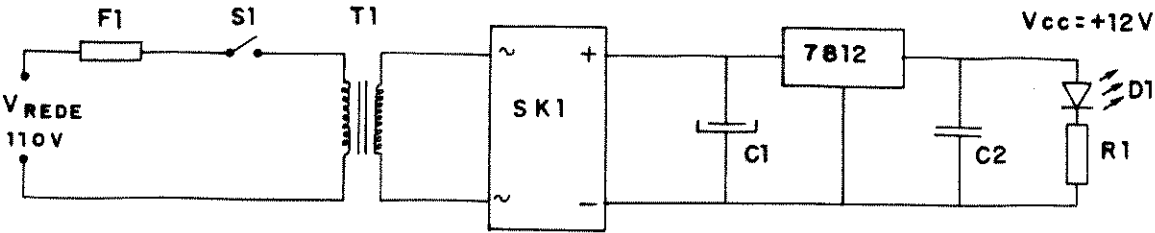


nível capacitivo é mostrado na Figura 14.

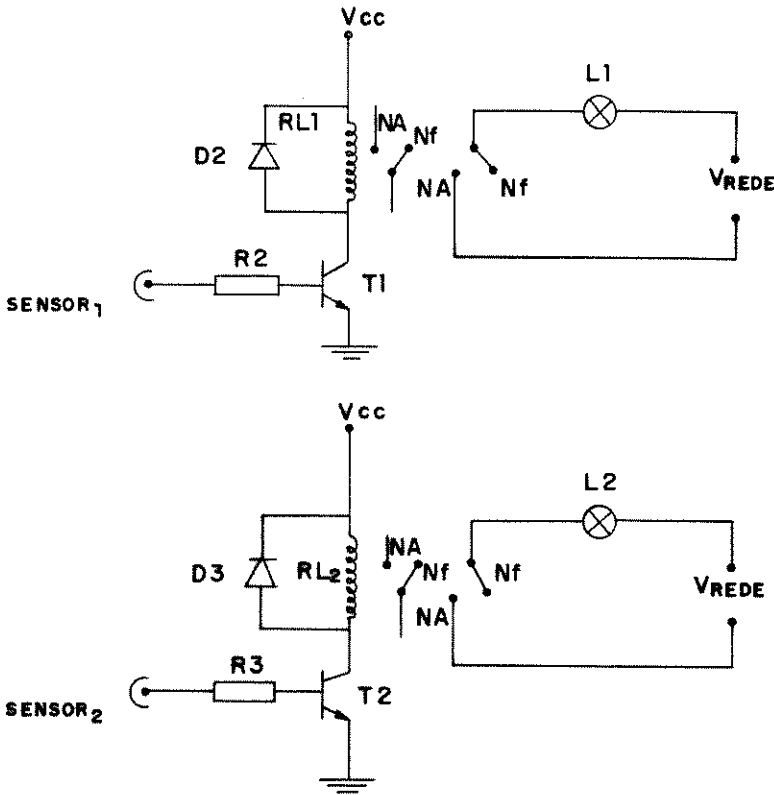
Encontra-se ainda conectado em cada reservatório final um tubo de aço inoxidável 316, com diâmetro nominal de 1/4", com 7 cm de comprimento ligado a um bloco de latão de 8,0 x 3,5 cm, onde colocou-se um manômetro M para 12 MPa, uma válvula de agulha V₅ para controle da pressão no interior do reator R₃ e despressurização do reservatório final R₄ e uma válvula de esfera V₆ para 60 MPa, de 1/4", ligada através de um tubo de cobre a um cilindro de argônio, permitindo a pressurização de R₄.

A Figura 15 mostra a vista do reator contínuo e acessórios.

FONTE DE ALIMENTAÇÃO



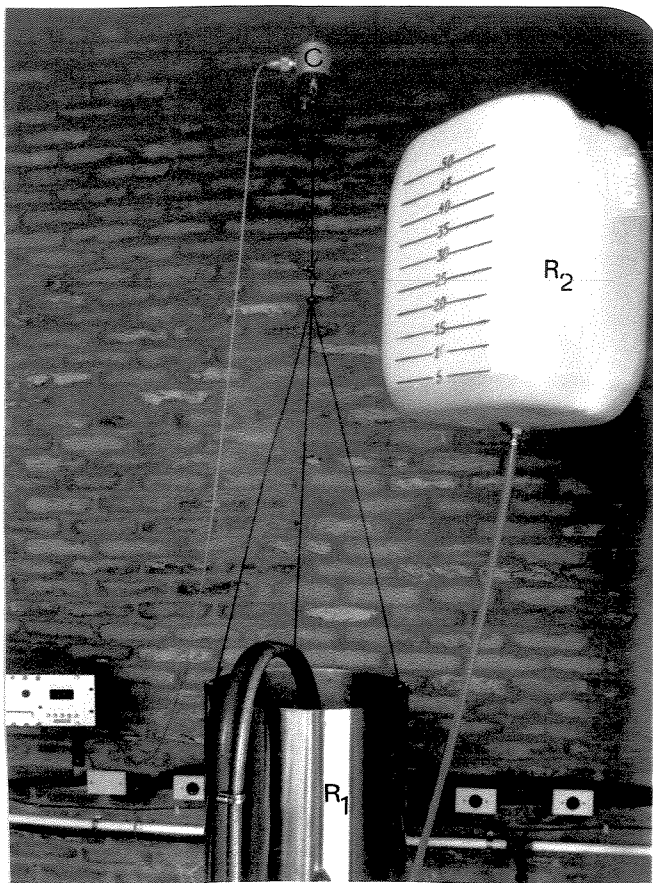
CIRCUITOS DE ACIONAMENTO DE RELÉS



LISTA DE MATERIAL

- RESISTORES :
- R1 = 1K Ω / 10 % 1/4 W
R2, R3 = 100K Ω / 10 % 1/4 W
- CAPACITORES :
- C1 = Eletrolítico 2200 μ F / 16V
C2 = Cerâmico Plate 100KpF
- SEMICONDUCTORES :
- SK1 Ponte de diodos SKB 1,2 / 0B
7812 Circuito integrado regulador
D1 Diodo Led vermelho $\varnothing$ 3mm
D2, D3 Diodo retificador 1N 4004
T1, T2 Transistor BC 548
- OUTROS :
- RL1, RL2 Relé Metaltex SBM 52 RC2 / 3A
S1 Chave 2 polos , 2 posições de alavanca (pds tica)
T1 Transformador de alimentação 110/9+ 9V 150 mA
F1 Fusível de vidro (20mm) 100mA

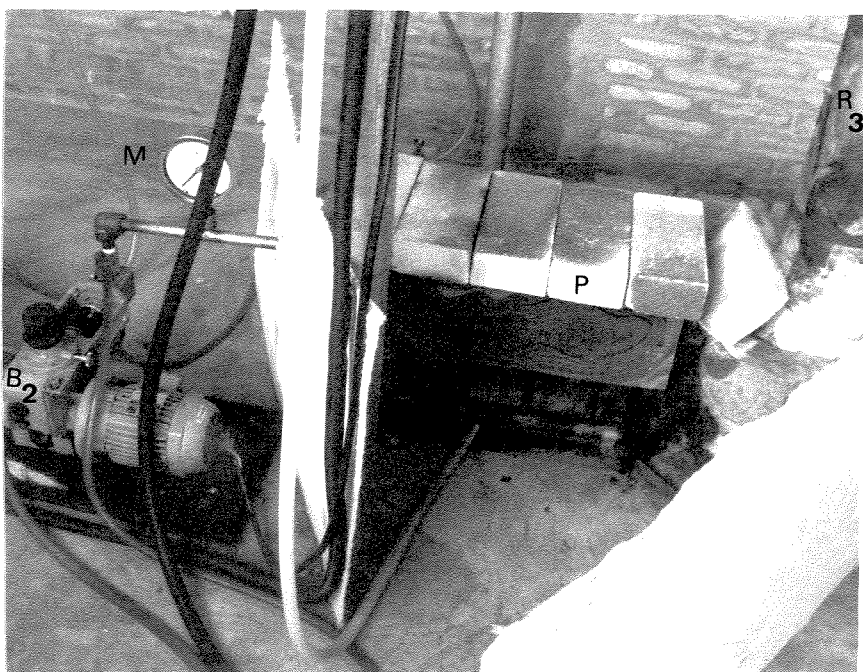
Figura 14: Sistema eletrônico do detector de nível capacitivo



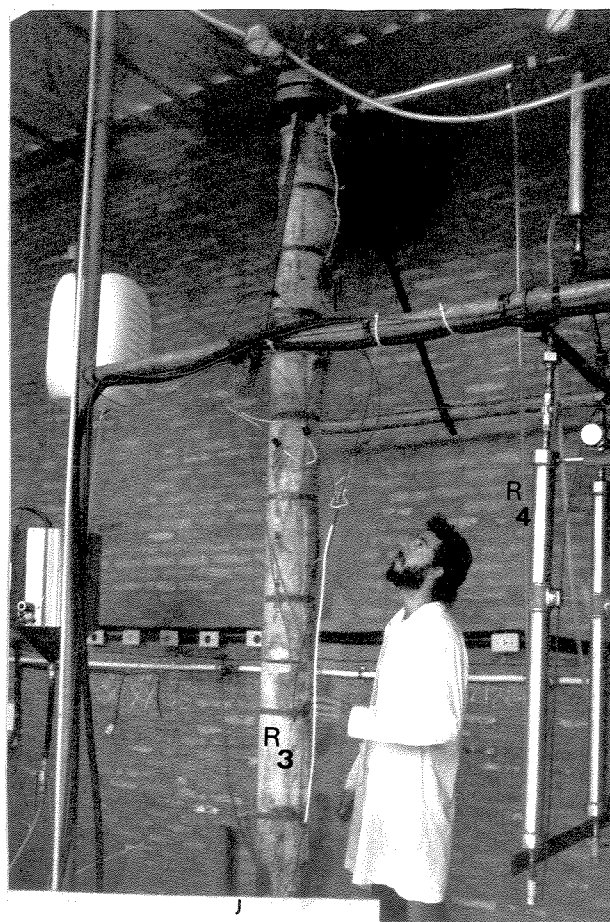
a



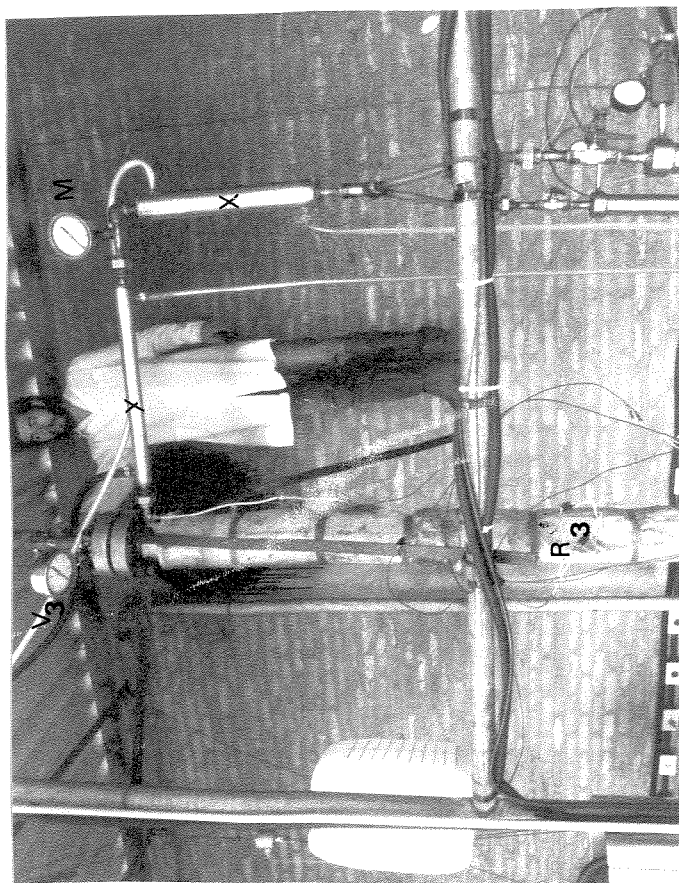
b



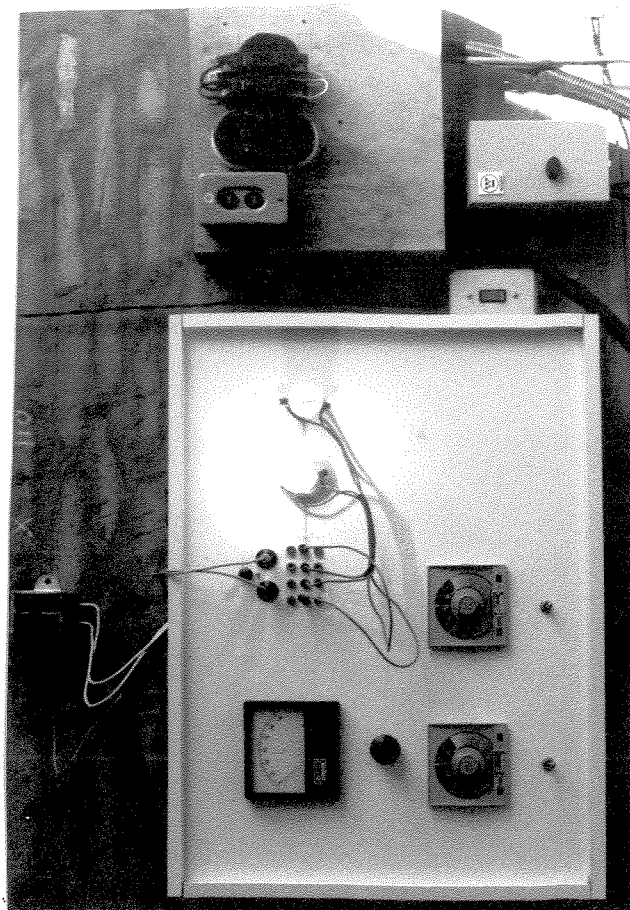
c



d



b



f

Figura 15: Vista do reator contínuo

- a: reservatório inicial R_1 , reservatório de água R_2 , célula de carga C e indicador digital.
- b: válvula de esfera de três vias V_2 , bomba centrífuga B_1 e bomba dosadora B_2 .
- c: B_2 , monômetro M , pré-aquecedor P e reator tubular R_3 .
- d: reator tubular R_3 e reservatórios finais R_4 .
- e: R_3 , válvula de segurança V_3 , trocadores de calor X e monômetros M .
- f: painel

1.3 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros na região do infravermelho (IV), foram obtidos em um espectrofotômetro Jasco A - 202, utilizando-se janelas e pastilhas de KBr em concentrações de 0,8 a 2% do soluto.

1.4 - ESPECTROFOTOMETRIA NO ULTRAVIOLETA

Os espectros de absorção na região do ultravioleta (UV) foram determinados em um espectrofotômetro Zeiss, Modelo DMR-21. Foram utilizadas celas de quartzo de 1 cm.

1.5 - ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA PROTÔNICA

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (RMN^1H) foram obtidos nos espectrofotômetros, Varian, Modelo T-60 (60 MHz) e Bruker WP-80 (80 MHz). Os solventes utilizados foram clorofórmio deuterado (CDCl_3) e ácido trifluoracético, tendo como referência interna o tetrametilsilano (TMS).

1.6 - CROMATOGRAFIA GASOSA

Os gases produzidos na reação de liquefação da lignina foram armazenados em um coletor de vidro e depois analisados em um cromatógrafo Varian, Modelo 1.400, equipado com detector de condutividade térmica e coluna de aço com 1/8" de diâmetro interno e comprimento de 4,5 m, empacotada com PORAPAK-Q.

1.7 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica da lignina hidrolítica foi efetuada em um analisador Dupont 1090, entre 25 e 800°C, com velocidade de aquecimento de 10 K por minuto e sob fluxo de 25 ml de argônio por minuto.

1.8 - DETERMINAÇÃO DO pH

As determinações de pH foram feitas usando-se um pH-metro B 271 da Micronal com resolução de 0,01 pH e um eletrodo de vidro combinado AG 9.100 da Metrohm. O eletrodo foi calibrado com tampões NBS de pH 4.008, 6.865 e 9.180.

1.9 - ANÁLISE ELEMENTAR

As análises de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre das amostras, tomando-se como referência a base seca, foram feitas no laboratório de microanálise do Centro de Pesquisas da Rhodia, através da combustão de $1,000 \pm 0,002$ mg das amostras pulverizadas com WO_3 num analisador elementar Perkin-Elmer, Modelo 240.

1.1.2 - MATERIAL

2.1 - REAGENTES

Formiato de Sódio PA, Carlo Erba
Sulfato de Sódio Anidro PA, Merck
Ácido Sulfúrico PA, Merck
Clorofórmio PA, Merck
Etanol Comercial
Argônio 99% de pureza
Hidróxido de Potássio PA, Carlo Erba

2.2 - MATÉRIAS-PRIMAS

2.2.1 - LIXÍVIAS NEGRAS - RIGESA I, II E III

As lixívias negras-Rigesa I, II e III foram fornecidas pela Rigesa, Celulose, Papel e Embalagens Ltda. A lixívia negra-Rigesa I foi cedida pela fábrica de Valinhos, São Paulo, sendo proveniente da recuperação de papéis usados ou seja da reciclagem na fabricação de papel. Já as lixívias negras II e III foram fornecidas pela fábrica de Três Barras, Santa Catarina, sendo provenientes da polpação das madeiras *Pinus elliotii* e *taeda*. Estas lixívias negras apresentam a composição mostrada na Tabela 2.

TABELA 2: Composição das lixívias negras procedentes da Rigesa, Celulose, Papel e Embalagens Ltda.

	Sólidos (%)	Cinzas (bs,%)	pH	Análise Elementar (bsc)				
				(%)C	(%)H	(%)S	(%)N	(%)O*
Rigesa I	61,4	5,9	13,7	61,1	9,2	2,2	0,3	27,2
Rigesa II	40,8	16,5	13,4	38,0	5,0	2,0	0,7	54,3
Rigesa III	44,8	17,4	13,8	34,5	5,7	1,9	0,7	57,2

bs Base seca

bsc Base seca sem cinzas

* Obtida por diferença

2.2.2 - LIXÍVIAS NEGRAS - CHAMPION I E II

As lixívias negras-Champion I e II foram fornecidas pela Champion, Papel e Celulose S/A, situada em Mogi-Guaçu, São Paulo, sendo provenientes da polpação de eucalipto e apresentam a composição mostrada na Tabela 3.

TABELA 3: Composição das lixívias negras procedentes da Champion, Papel e Celulose S/A

	Sólidos (%)	Cinzas (bs,%)	pH	Análise Elementar (bsc)				
				(%)C	(%)H	(%)S	(%)N	(%)O*
Champion I	19,2	30,7	13,0	39,7	6,2	2,6	0,2	51,3
Champion II	17,4	29,4	12,8	40,4	6,0	2,2	0,2	51,2

bs Base seca

bsc Base seca sem cinzas

* Obtida por diferença

2.2.3 - LIGNINA HIDROLÍTICA - COALBRA

A lignina produzida como subproduto na hidrólise ácida de eucalipto foi fornecida pela COALBRA, Coque e Álcool da Madeira S/A, situada em Uberlândia, Minas Gerais. A mesma apresentou-se na forma de borra úmida, com teor de umidade de 67,5% e

com pH por volta de 1. Esse material após lavado, seco ao ar e moído até uma granulometria de 0,074 mm apresenta a composição mostrada na Tabela 4.

TABELA 4: Composição da lignina obtida na hidrólise ácida do eucalipto, fornecida pela COALBRA S/A

a) Análise Imediata

Umidade	Cinzas	Lignina insolúvel em ácido	Lignina solúvel em ácido	Polissacarídeos	Solúveis em água
(%)	(bs, %)	(bs, %)		(bs, %)	(bs, %)
12,6	3,80	89,1	1,2	5,1	1,2

b) Análise Elementar (bsc)

(%C)	(%H)	(%S)	(%N)	(%O)*
60,6	4,9	0,21	<0,1	34,2

bs Base seca

bsc Base seca sem cinzas

* Obtida por diferença

III.3 - PROCEDIMENTOS

3.1 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIGNINA NA LIGNINA HIDROLÍTICA

3.1.1- LIGNINA INSOLÚVEL EM ÁCIDO: LIGNINA DE KLASON (115)

Uma amostra de 0,3000 g de lignina, moída e seca a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ por 3 horas, foi colocada em um tubo de ensaio de 20 ml. Adicionou-se 3 ml de ácido sulfúrico a 72% e o tubo foi colocado em um banho de água a $30,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ e agitado manualmente por 1 hora. Após esse tempo, a mistura reacional foi transferida para uma ampola de vidro de 170 ml, juntamente com 84 ml de água destilada. A ampola foi fechada e colocada numa estufa onde permaneceu por 1 hora a 120°C . Transcorrido esse tempo, a ampola foi resfriada em água e aberta. O conteúdo foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado de porosidade média, previamente tarado. A fração de lignina insolúvel em ácido foi lavada com 100 ml de água a 60°C e seca em estufa a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ até peso constante. O filtrado foi coletado para a determinação da lignina solúvel em ácido.

3.1.2 - LIGNINA SOLÚVEL EM ÁCIDO

Uma alíquota de 2,0 ml do filtrado coletado na etapa anterior foi diluída para 25 ml com água destilada em um balão volumétrico. O espectro de absorção na região do ultravio-

leta desta solução foi registrado entre 200 e 300 nm. Como referência foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico 0,024 M.

A concentração de lignina em g/l, na solução, foi calculada utilizando-se a equação 6 (116).

$$C_l = \frac{4,53 (A_{215} - A_{280})}{300} \quad (6)$$

onde:

C_l = concentração da lignina em g/l, na solução diluída

A_{215} = valor da absorbância a 215 nm

A_{280} = valor da absorbância a 280 nm

A equação (6) foi obtida da resolução simultânea de (7) e (8).

$$A_{280} = 0,68 C_d + 18 C_l \quad (7)$$

e

$$A_{215} = 0,15 C_d + 70 C_l \quad (8)$$

onde:

0,68 e 0,15 são as absortividades dos produtos de degradação dos carboidratos respectivamente a 280 e 215 nm.

18 e 70 são as absorvâncias da lignina a 280 e 215 nm respectivamente.

C_d concentração em g/l, dos produtos de degradação dos carboidratos.

C_l concentração em g/l, da lignina.

3.2 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DE LIXÍVIA NEGRA NO REATOR BATELADA, EM CONDIÇÕES DE HIDROGENÓLISE

As lixívias negras com mais de 20% de sólidos foram diluídas com água até a concentração desejada, normalmente cerca de 20%, com a finalidade de viabilizar sua posterior conversão no reator contínuo. Colocou-se na autoclave 150,00 g de lixívia negra, 300,00 g de água e acertou-se o pH desejado com ácido sulfúrico 6 M. Em seguida adicionou-se 5% de formiato de sódio em relação a matéria prima seca. Após o fechamento da autoclave foi introduzido argônio no sistema até ser atingida uma pressão de 2, 4 e 6 MPa, para que a pressão final nas temperaturas de reação (200 - 300°C) fosse aproximadamente a mesma (13-14,5 MPa).

A autoclave foi aquecida sob agitação constante, levando de 18 a 35 min para atingir as temperaturas finais de reação, onde permaneceu por meia hora. Após o desligamento do aquecimento o sistema foi mantido sob agitação até atingir a tem-

peratura ambiente.

A autoclave foi então aberta e a mistura reacional transferida para um béquer de 4 l, onde o pH final foi lido e ajustado com ácido sulfúrico quando necessário. A parte oleosa impregnada na parede da autoclave e no resíduo da reação foi dissolvida com uma mistura de clorofórmio/etanol 3:1. Ao béquer contendo a mistura reacional foi adicionado 800 ml da mistura dos solventes e deixado sob agitação por 2-3 horas. A fase orgânica foi separada em um funil de separação de 2 l e a extração repetida até a mistura dos solventes orgânicos não apresentar mais coloração.

O extrato orgânico foi filtrado em papel de filtro qualitativo e recebido em um balão volumétrico de 1 l, onde as fases orgânicas foram combinadas e os solventes evaporados em evaporador rotativo sob vácuo com a temperatura do banho chegando no máximo a 40°C. O extrato assim concentrado foi seco na linha de vácuo a temperatura ambiente por cerca de 2 a 8 horas e pesado.

A fase aquosa que continha a maioria do material não convertido foi filtrada e o resíduo sólido, juntamente com o da fase orgânica, foi seco em estufa a 105°C, durante pelo menos 3 horas e depois pesado para se calcular a conversão. O resíduo sólido foi lavado com uma mistura etanol/clorofórmio 1:1, com uma solução de ácido clorídrico 0,2 N e, finalmente, com água destilada. Os produtos da liquefação direta da lixívia negra com formiato de sódio sob pressão, solúveis em água, foram isolados através da evaporação da água a 110°C e depois caracterizados por

espectroscopia infravermelho e ressonância magnética protônica.

3.3 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DE LIXÍVIA NEGRA NO REATOR BATE-LADA, EM CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE ÁCIDA

Nas reações realizadas em condições de hidrólise ácida foram reagidas 300,00 g de lixívia negra Rigesa II, diluída com 300,00 g de água. O pH foi ajustado com ácido sulfúrico 6 M para 2,5 e a reação foi efetuada entre 180 e 220°C durante 30 min, com pressão e sem pressão de argônio. Os produtos da reação foram tratados da maneira descrita acima.

3.4 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DE LIGNINA HIDROLÍTICA DE EUCA-LIPTO EM REATOR BATELADA, EM CONDIÇÕES DE HIDROGE-NÓLISE

Na autoclave foram colocadas 100,00 g de lignina previamente preparada, 400,00 g de água e o pH ajustado com hidróxido de potássio. Em seguida, adicionou-se 10% de formiato de sódio em relação à matéria-prima seca. Após o fechamento da autoclave foi introduzido argônio no sistema até ser atingida uma pressão tal que a pressão final, nas temperaturas de reação (200°C - 300°C), fosse aproximadamente a mesma (13 - 14,5 MPa).

A autoclave foi aquecida sob agitação constante, levando de 18 a 35 min. para atingir as temperaturas finais de

reação, onde permaneceu por meia hora. Após desligamento do aquecimento, o sistema foi mantido sob agitação até atingir a temperatura ambiente. A autoclave foi então aberta, a mistura reacional levada a um béquer de 4 l, e o pH ajustado com ácido sulfúrico para 5,0. A parte oleosa impregnada na parede da autoclave e no resíduo da reação foi extraída com uma mistura de clorofórmio/etanol 3:1. À mistura reacional foram adicionados 800 ml da mistura de solventes e deixado sob agitação por 2-3 horas. A fase orgânica foi separada em um funil de separação de 2 l e a extração repetida até a mistura de solventes orgânicos não apresentar mais coloração. O extrato orgânico solubilizado na mistura de solventes foi filtrado em papel de filtro qualitativo e os solventes evaporados em evaporador rotativo a 40°C. O extrato assim concentrado foi seco na linha de vácuo a temperatura ambiente por 8 horas e pesado. Filtrou-se também a fase aquosa, e o resíduo sólido, juntamente com o da fase orgânica, foi seco em estufa a 105°C, durante 3 horas e depois pesado para se calcular a conversão. O resíduo sólido e a fase aquosa foram tratados da maneira descrita anteriormente.

3.5 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DE LIXÍVIA NEGRA NO REATOR CONTÍNUO, EM CONDIÇÕES DE HIDROGENÓLISE

3.5.1 - OPERAÇÃO

Inicialmente o reator foi operado com água fria sob pressão, para que pudéssemos ganhar experiência em sua operação e ao mesmo tempo promover a eliminação de vazamentos. Após considerada satisfatória esta etapa passamos a operá-lo com água quente sob pressão, promovendo as calibrações e testes de operacionalidade do reator e acessórios. Foi introduzido no sistema um reservatório graduado de água R_2 , cuja água poderia ser adicionada ao meio reacional antes da bomba centrífuga B_1 para a colocação do reator em regime estacionário de operação, na iminência de um entupimento e na lavagem final do reator.

A célula de carga C, além de nos permitir o cálculo do balanço de massa indicava variações no fluxo reacional permitindo a previsão da iminência de entupimentos.

Vários testes demonstraram uma vazão média ótima na bomba dosadora de 7 l/h, que corresponde a um tempo de residência médio de meia hora e curso do pistão de 6 mm.

Com os termopares colocados externamente, na entrada, no meio e na saída do reator R_3 , tivemos dificuldades em um controle efetivo da temperatura. Temperaturas mais altas que as desejadas provocaram a formação de semi-coque no interior do reator, entupindo-o. Em consequência disto, dois termopares o da entrada e o da saída do reator, foram introduzidos no meio rea-

cional, permitindo maior exatidão e controle mais rápido da temperatura de reação.

Após calibração dos termopares/mini-controladores de temperatura e introdução de dois termopares no fluxo reacional obteve-se um perfil da temperatura no pré-aquecedor P e reator R₃. Sem ligar as mantas de aquecimento A, tendo-se como fonte de calor apenas o pré-aquecedor, verificou-se as temperaturas máximas obtidas no reator R₃, em regime estacionário de operação em duas situações.

- a) O material contido no reservatório inicial R₁ foi bombeada a temperatura ambiente.
- b) O material contido no reservatório inicial foi aquecido a 60°C, antes do bombeamento.

Com a matéria-prima no reservatório inicial R₁ sendo bombeada a temperatura ambiente, a temperatura máxima atingida à saída do pré-aquecedor P foi de 137°C. O reservatório inicial R₁ possui aquecedor termostatizado, permitindo seu aquecimento até 90°C, mas verificou-se que a partir de 70°C a bomba centrífuga apresentava problemas. Definuiu-se então como temperatura máxima de aquecimento da matéria-prima no reservatório inicial 60°C. Para a matéria-prima aquecida a 60°C, e o sistema em regime estacionário de operação, a temperatura máxima atingida na saída do pré-aquecedor P foi de 168°C. Nessas condições, a diferença de temperatura na entrada e saída do reator foi de 8 a 9°C, mostrando o seu bom isolamento.

Foi necessário a colocação de um segundo trocador de calor X, para que os produtos da reação saíssem do reservató-

rio final R_4 numa temperatura entre 30 e 32°C. Temperaturas tão baixas foram necessárias para se evitar desgaste prematuro das juntas de teflon das válvulas V_4 .

Verificou-se que é importante a repressurização do R_4 vazio com argônio até a pressão reacional, quando da colocação do mesmo em linha com o reator, para evitar modificação no fluxo reacional deste último.

3.5.2 - REAÇÃO

Vinte quilogramas de lixívia negra, contendo cerca de 20% de sólidos, tiveram ajustado seu pH para cerca de 9 com ácido sulfúrico 6 M. Em seguida, adicionou-se 10% de formiato de sódio em relação à matéria-prima seca e a lixívia foi levada ao reservatório inicial R_1 onde foi aquecida a 60°C e homogeneizada.

A região de alta pressão foi levada a um regime estacionário de operação com água do reservatório R_2 . Inicialmente foi ligada a bomba centrífuga B_1 (com a válvula V_2 situada antes de B_1 em posição para entrada de água) e em seguida a bomba dosadora B_2 com a água sendo bombeada numa vazão média de 7 l/h. Como a vazão em B_1 é maior do que em B_2 , a colocação da segunda V_2 em posição correta permitiu o escoamento do excesso de água para o esgoto.

Os queimadores a gás do pré-aquecedor P foram acesos e depois de meia hora, as mantas A da base do reator R_3 foram ligadas. As mantas A do meio do reator só foram ligadas quando

necessárias para manter a temperatura de reação até o topo do reator R₃.

Com as válvulas V₄ (inferior) e V₅ fechadas e um reservatório final em linha com o reator, a pressão no mesmo subiu gradativamente até atingir a pressão de reação, que foi mantida manualmente com o controle da abertura da válvula de agulha V₅. Essa fase tem duração de 2 a 3 horas.

Uma vez atingidas as condições estacionárias de reação em todo sistema, a matéria-prima condicionada no reservatório R₁ foi introduzida no sistema através de mudança no posicionamento das válvulas de esfera V₂, sendo o excesso de matéria-prima reintroduzido em R₁. Após 2 horas de operação nas condições da reação, uma amostra representativa foi coletada durante 5 min, para extração e caracterização dos produtos obtidos. Os produtos da reação foram extraídos e caracterizados da maneira descrita para o reator batelada. Na saída dos reservatórios finais R₄, obteve-se uma mistura de poucos sólidos, com uma fase aquosa escura e uma espuma preta oleosa, numa faixa de temperatura de 30 a 32°C. Uma vez coletada a amostra, a água foi introduzida novamente no sistema mudando-se a posição das válvulas V₂ e mantendo-se a pressão e temperatura de trabalho. Somente após 3 horas de lavagem, a pressão no reator foi diminuída gradativamente, desligando-se na meia hora seguinte as mantas de aquecimento A do reator e na sequência o pré-aquecedor P e finalmente as bombas, dosadora B₂ e centrífuga B₁, sendo o gasto total de tempo nesta etapa de quatro a quatro horas e meia.

3.6 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DA LIGNINA HIDROLÍTICA DE EUCA- LIPTO NO REATOR CONTÍNUO, EM CONDIÇÕES DE HIDROGE- NÓLISE

Para cada reação foram preparadas 18 kg de uma suspensão água/lignina com 5% de sólidos, cujo pH foi ajustado para cerca de 9 com KOH e adicionado 10% de formiato de sódio em relação à matéria-prima seca. A lignina usada foi aquela lavada, seca e moída, cuja composição foi mostrada na Tabela 4. A suspensão água/lixívia foi então levada ao reservatório inicial R₁ onde foi aquecida a 60°C e homogeneizada. A reação desta lignina foi efetuada como descrito no item anterior.

3.7 - VALORES EXPERIMENTAIS OBTIDOS

As conversões das matérias-primas foram calculadas de acordo com a equação 9:

$$C [\%] = \frac{(\text{massa lignina}^* - \text{resíduo sólido})}{\text{massa lignina}^*} \times 100 \quad (9)$$

* Seca e sem cinzas

Os rendimentos representam a percentagem de carbono da matéria-prima encontrada no óleo pesado obtido, e foram

calculados de acordo com a equação 10:

$$R [\%] = \frac{\text{(massa x \% de carbono no \u00f3leo)}}{\text{(massa x \% de carbono na mat\u00e9ria-prima seca)}} \times 100 \quad (10)$$

Para uma s\u00e9rie de tr\u00eas experimentos realizados nas mesmas condi\u00e7\u00f5es de rea\u00e7\u00e3o foi calculada a estimativa do desvio padr\u00e3o, para o rendimento em \u00f3leo, de acordo com a express\u00e3o 11 (117):

$$s = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (11)$$

onde:

s estimativa do desvio padr\u00e3o

x_i um dado valor da vari\u00e1vel X

$\bar{x}$ m\u00e9dia aritm\u00e9tica de um pequeno n\u00famero de medidas

N n\u00famero de medidas

A capacidade calor\u00edfica (CC) dos \u00f3leos pesados foi calculada de acordo com a equa\u00e7\u00e3o 12, conhecida como equa\u00e7\u00e3o de Dulong (118).

$$CC [MJ \text{ kg}^{-1}] = \{338,2 \%C + 1.442,8 (\%H - \frac{\%O}{8})\} 10^{-3} \quad (12)$$

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DA LIXÍVIA NEGRA RIGESA I

1.1 - REAÇÃO DE CONVERSÃO DA LIXÍVIA NEGRA, USANDO FORMIATO DE SÓDIO COMO AGENTE REDUTOR

A partir dos parâmetros reacionais, relação água/lixívia, quantidade de formiato de sódio, pressão e tempo de reação otimizados por Matos (93), para o sistema reacional formiato de sódio/argônio/bagaço de cana em meio aquoso, estudou-se a influência da temperatura e do pH da reação na conversão da lixívia negra Rigesa I e no rendimento em óleo pesado obtido. Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 5.

Observa-se na Tabela 5 que a aplicação direta do formiato de sódio na liquefação direta da lixívia negra Rigesa I apresenta bons resultados como conversões de 96,6% e rendimentos em óleo pesado de até 87,7%.

Houve uma tendência de aumento da conversão das reações com o aumento da temperatura, bem como, aumento no rendimento do óleo obtido (Figura 16). Isto está de acordo com os valores obtidos por Matos (93) na liquefação do bagaço de cana, pelo sistema formiato de sódio/argônio/meio aquoso.

O pH do meio reacional mostrou-se importante para a reação de liquefação. Com o pH por volta de 6 obteve-se óleo em todas as temperaturas, favorecendo portanto a obtenção de produ-

tos de peso molecular mais baixo. Por outro lado, gasta-se mais

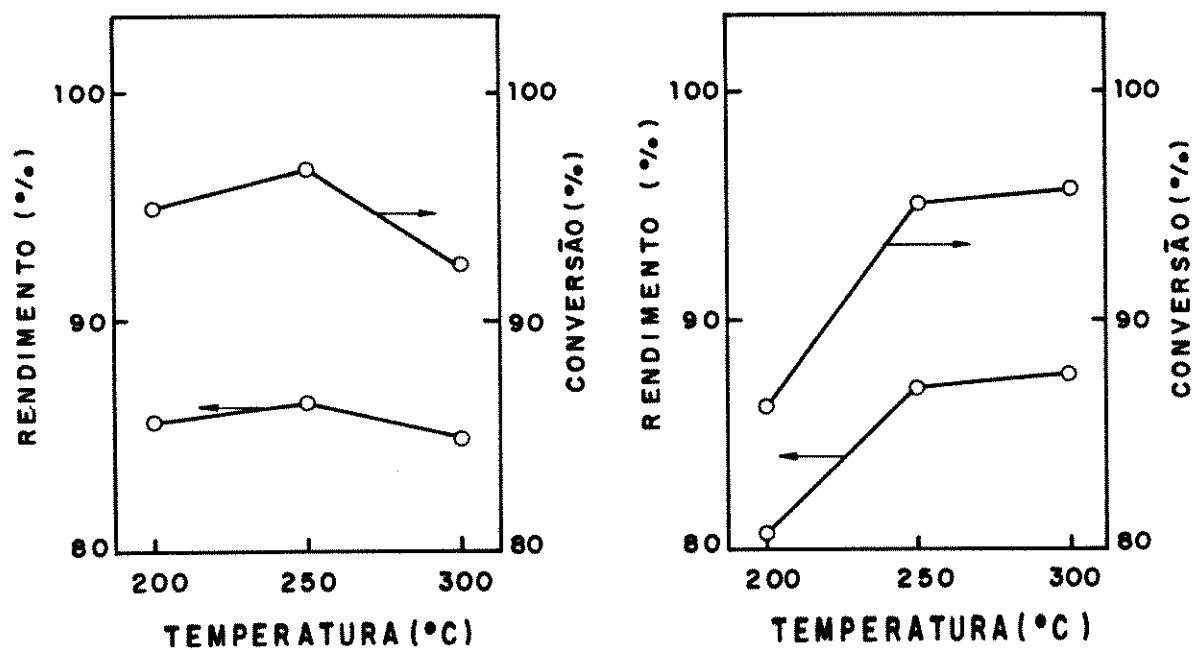
TABELA 5: Efeito da temperatura e do pH da reação na conversão da
lixívia Rigesa I e no rendimento em óleo pesado.

(150,00 g de lixívia negra Rigesa I, 350,00 g de água,
5% de formiato de sódio, pressão a quente de
13-14,5 MPa, tempo de reação 30 min).

Exp	pH	pH	Temperatura	Conversão	Rendimento		Aspecto
no	Inicial	final	(°C)	(%)	(g)	(%)	
1	11,2	10,0	200	94,9	61,9	85,6	oleoso
2	11,2	9,4	250	96,6	61,6	86,4	sólido
3	11,2	9,2	300	92,5	59,9	84,9	sólido
4	9,5	9,3	200	86,4	56,2	80,7	oleoso
5	9,4	8,6	250	95,2	62,1	87,0	sólido
6	9,2	9,0	300	95,7	61,9	87,7	sólido
7	6,1	7,4	200	93,8	66,5	82,4	oleoso
8	6,0	7,2	250	95,2	61,4	83,2	oleoso
9	6,0	7,3	300	92,2	60,5	84,5	oleoso

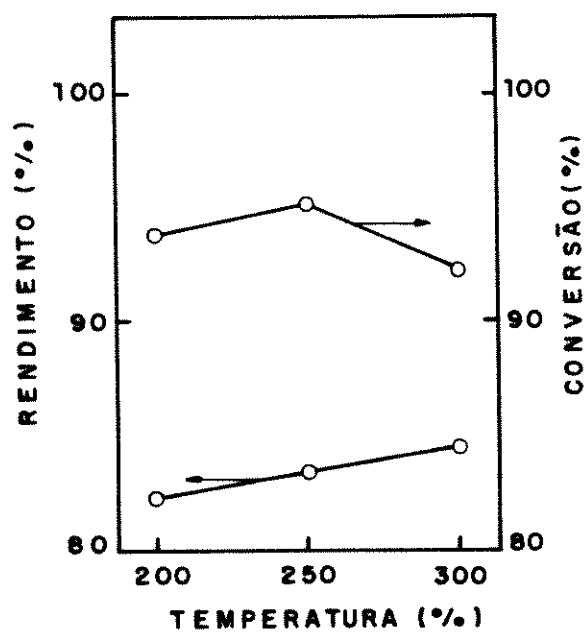
Para o rendimento percentual do Exp. nº 4 $s = 2,8$

ácido sulfúrico para se atingir esse pH, além da liberação de
ácido sulfídrico. Verifica-se ainda, na Figura 16a, que o meio
reacional de pH mais alto, apresenta menor tendência de cresci-
mento do rendimento em óleo com o aumento da temperatura.



(a)

(b)



(c)

Figura 16: Efeito da temperatura na conversão da lixívia Rigesia I e no rendimento em óleo

a) pH ~ 11

b) pH ~ 9

c) pH ~ 6

Da lignina são esperados óleos mais estáveis e menos ácidos que os obtidos a partir da biomassa. Os óleos pesados obtidos nas reações foram extraídos com uma mistura de clorofórmio/etanol na proporção de 3:1, mistura que se mostrou adequada para uma boa separação de fases e extração da fase orgânica. Durante o processo de extração dos produtos da reação de liquefação com a mistura de solventes houve formação de emulsão estável. Observou-se uma tendência de incorporação de água pelo extrato orgânico, mas após 8 horas na linha de vácuo, não se detectou água nos espectros de ressonância magnética protônica e infravermelho.

O óleo pesado apresentou tendência de aumento da viscosidade com o aumento do pH do meio reacional e da temperatura ocorrendo em alguns casos solidificação dos mesmos após evaporação dos solventes, daí o aspecto sólido apresentado na Tabela 5. Procurando-se evitar reações de condensação, os solventes foram evaporados em temperaturas de no máximo 40°C.

As melhores condições operacionais encontradas em termos de rendimento em óleo pesado foram as constantes da Tabela 5, com temperatura de 300°C e pH da reação cerca de 9.

1.1.1 - BALANÇO DE MASSA

A Tabela 6 apresenta o balanço de massa do Exp. nº 4. A percentagem de recuperação média dos experimentos foi de 96,50%. A produção de gás não foi incluída no balanço de massa devido a mesma ser pequena, visto que após a reação a pressão na

autoclave voltou ao seu valor inicial.

TABELA 6: Balanço de massa do experimento de nº 4

Entrada material		Saída material	
(g)		(g)	
Lixívia negra	150,00	óleo pesado	56,20
Água	350,00	Fase aquosa	426,04
Formiato de Sódio	4,61	Resíduo	11,32
Ácido Sulfúrico 6 M	4,10		
Total	508,71	Total	493,56
% recuperação		97,02	

1.1.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS

Os produtos solúveis em clorofórmio/etanol 3:1 obtidos nas reações de liquefação da lixívia negra Rigesal, foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética protônica.

1.1.2.a - ANÁLISE ELEMENTAR

Os resultados da análise elementar dos produtos das reações de liquefação da lixívia negra Rigesa I, encontram-se na Tabela 7.

TABELA 7: Análise elementar dos óleos pesados obtidos.

Produtos extraídos com $\text{CHCl}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (3:1)				
Exp. no	C (%)	H (%)	O (%, d)	H/C
1	73,2	10,2	16,6	1,67
2	74,3	10,4	15,3	1,68
3	75,1	10,7	14,2	1,71
4*	76,0	10,9	13,1	1,72
5	74,2	10,9	14,9	1,76
6	75,0	11,1	13,9	1,78
7	65,6	9,1	25,3	1,67
8	71,8	9,3	18,9	1,56
9	74,0	9,4	16,6	1,53

d Obtido por diferença

* (%)S = 1,6

Observa-se uma queda significativa no conteúdo de oxigênio nos produtos da liquefação da lixívia, por exemplo, éle

passa de 27,2% na matéria-prima, para 13,1% no óleo obtido no experimento nº 4. A percentagem de hidrogênio nos produtos das reações aumentou, o que pode ser explicado pela transferência de hidrogênio do íon formiato, utilizado no processo de liquefação, mas a relação H/C diminuiu em relação a da matéria-prima devido a desidratação (119). Os óleos pesados apresentaram na análise elementar, percentagem de carbono e hidrogênio, bem como relação H/C mais próximos dos produtos obtidos da liquefação da celulose (103,92). Isto evidencia que esta lixívia não é típica do processo Kraft de polpação da madeira, mas sim da reciclagem do papel. Os melhores óleos pesados, menor conteúdo de oxigênio e maior relação H/C, foram obtidos com o pH do meio reacional por volta de 9 que foi também o pH que apresentou melhor rendimento em óleo.

1.1.2.b - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os produtos solúveis em clorofórmio/etanol 3:1 de todos experimentos foram semelhantes, apenas variando as intensidades das bandas. Em função disto, analisaremos somente o espectro do óleo obtido no experimento nº 4 (Figura 17). Na Tabela 8 estão relacionadas as posições das principais bandas e as respectivas atribuições.

Observa-se no espectro de IV dos produtos obtidos na liquefação que algumas bandas mais características da lignina,

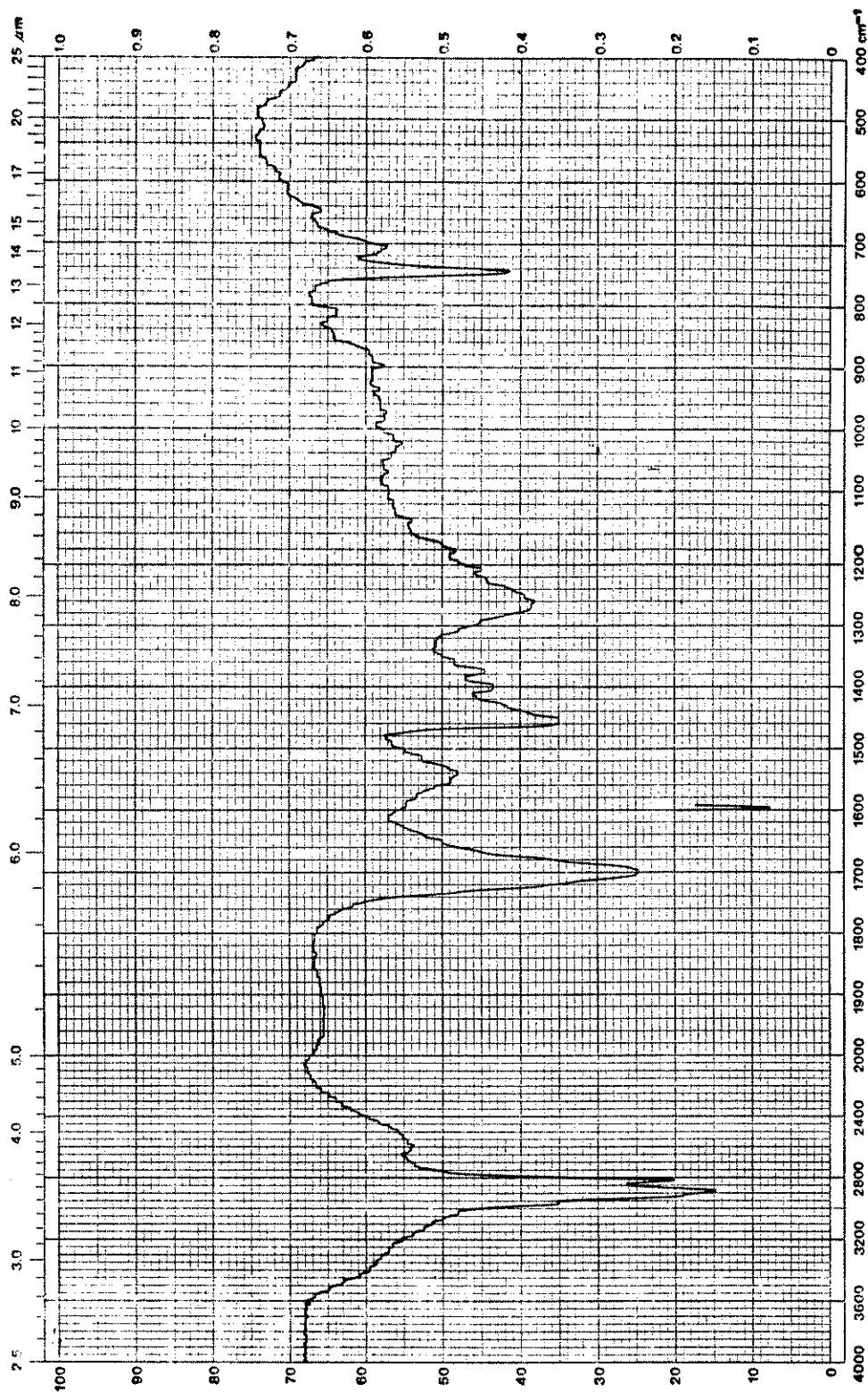


FIGURA 17: Espectro de IV do óleo pesado obtido no Exp. nº 4

TABELA 8: Atribuição das bandas de absorção na região do IV

Posição (cm^{-1})	Atribuição
3.400	Estiramento O-H
3.000	Estiramento C-H de grupos aromáticos
2.950	Estiramento C-H de grupos metila e metilênicos
2.920	Estiramento C-H de grupos metila e metilênicos
2.850	Estiramento C-H de grupos metila e metilênicos
2.600	Estiramento S-H de grupos tiol
1.700	Estiramento C=O de grupos carboxílicos e carbonílicos
1.540	Estiramento C=C de grupos fenólicos
1.460	Deformação C-H assimétrica
1.400	Deformação C-H simétrica
1.260	Estiramento C-O-R de ésteres ou éteres
1.220	Estiramento C-O-R de ésteres ou éteres
810	Deformação de C-H aromáticos
750	Deformação de C-H aromáticos
710	Deformação de C-H aromáticos

que estaria contida na lixívia negra usada como matéria-prima, (1.510 cm^{-1} e 1.600 cm^{-1} , características das vibrações do anel aromático e $3.400 - 3.450 \text{ cm}^{-1}$, relativas ao estiramento O-H) apresentam-se fracas, enquanto outras (1.460 cm^{-1} , devido à de-
 formação C-H e 1.260 cm^{-1} do estiramento C-O-R em éteres ou éste-

res) são mais evidentes. Uma banda intensa aparece em 1.700 cm^{-1} , relativa ao estiramento das ligações C=O.

1.1.2.c - ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA PROTÔNICA (RMN¹H)

Todos os espectros foram obtidos em solução de clorofórmio deuterado, com cerca de 0,2% de tetrametilsilano. A interpretação completa destes espectros (Figura 18), é difícil, pois trata-se de misturas bastante complexas, com sinais arredondados, dificultando a localização exata do deslocamento químico, bem como da integração dos sinais.

O agrupamento de sinais na região de 0,5 a 1,5 ppm é atribuído a prótons de grupos metilas ligados a carbonos saturados. Na região de 1,5 a 3,0 ppm observa-se os sinais dos prótons metilênicos e -CH saturados nos mais variados tipos de estrutura, bem como os prótons do grupo acetila. Em 5,3 ppm aparecem os prótons olefínicos, enquanto que os prótons de grupos aromáticos são observados na região de 6,8 a 7,4 ppm.

Pode ser observado na Figura 18, que o conjunto de sinais atribuídos aos prótons aromáticos apresenta uma intensidade relativa baixa, o que evidencia um pequeno conteúdo de lignina na lixívia, fato observado também no espectro de IV dos óleos.

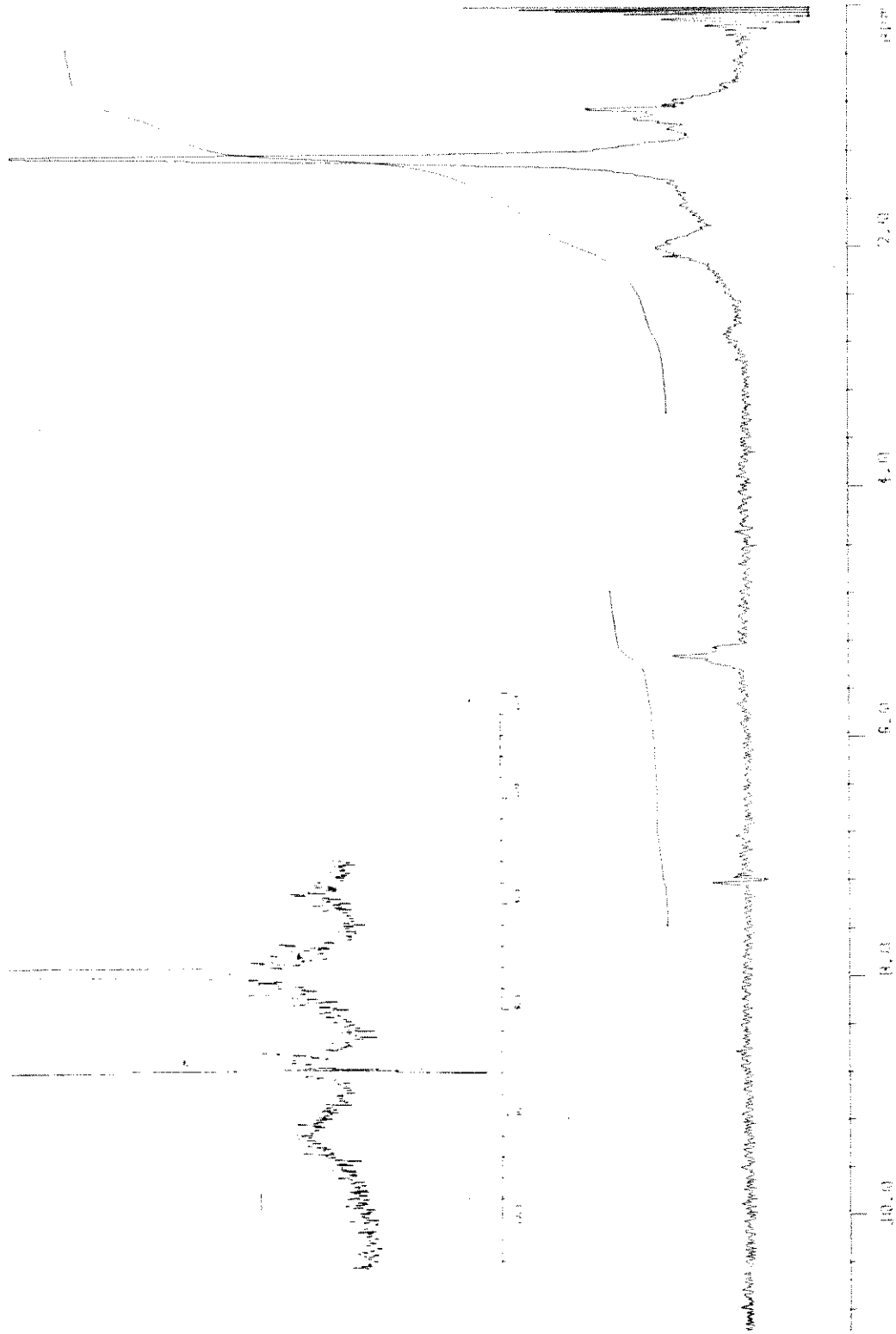


FIGURA 18: Espectro RMN^1H do óleo pesado obtido no Exp. nº 4.

1.1.2.d - CAPACIDADE CALORÍFICA DOS ÓLEOS PESADOS OBTIDOS

As capacidades caloríficas dos óleos pesados obtidos na liquefação direta da lixívia negra Rigesa I, foram calculadas de acordo com a equação de Dulong (118). O resultado encontrado variou entre 30,8 e 39,1 MJ kg⁻¹ e se aproxima da capacidade calorífica encontrada para óleos provenientes da liquefação de materiais celulósicos e lignocelulósicos (93,109). O melhor valor encontrado foi 39,1 MJ kg⁻¹ para o Exp. de nº 4.

1.2 - REAÇÃO DE CONVERSÃO DA LIXÍVIA NEGRA, NA AUSÊNCIA DO FORMIATO DE SÓDIO

A tentativa de liquefação direta da lixívia negra Rigesa I, na ausência do sal de formiato, foi feita nas condições utilizadas no experimento de nº 4 e os resultados são mostrados na Tabela 9. Obteve-se apenas um produto sólido de coloração mais clara, mostrando a eficiência do íon formiato principalmente na degradação da estrutura polimérica da matéria-prima. Matos (93) verificou na liquefação direta do bagaço de cana usando o íon formiato, que 1% de formiato de sódio em relação ao bagaço de cana já era suficiente para se obter uma conversão do bagaço de 84% e rendimento em óleo pesado de 65%.

Além do efeito do formiato de sódio na qualidade dos produtos da reação, houve uma queda no rendimento que de 80,7% no Exp. nº 4 passou para 70,3% na ausência do formiato de

sólido.

TABELA 9: Liquefação direta da lixívia negra Rigesa I, na ausência de formiato de sódio

Exp. nº	pH inicial	pH final	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Rendimento (%)	Aspecto
10	9,5	9,1	200	78,7	70,3	sólido

Análise Elementar		
(%)C	(%)H	(%)O ^d
62,1	8,8	29,1

^d Obtido por diferença

IV.2 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DAS LIXÍVIAS NEGRAS CHAMPION I E II

2.1 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DA LIXÍVIA NEGRA CHAMPION I NO REATOR BATELADA

A lixívia negra, do processo Kraft, fornecida pela Champion Papel e Celulose S/A, apresenta a composição mostrada na Tabela 3 e foi obtida a partir da polpação de eucalipto das espé-

cles Grandis e Saligna com idade média de corte de seis anos.

A lixívia foi coletada na saída do cozinhador da fábrica de papel e celulose. As conversões foram feitas usando-se os parâmetros reacionais considerados bons para a liquefação da lixívia negra Rigesa I (Tabela 5), mas os rendimentos em óleos obtidos foram baixos. Considerando-se que esta lixívia é proveniente da polpação de madeira dura pelo processo Kraft e contém uma percentagem de lignina maior que a da lixívia negra Rigesa I, estudada anteriormente, foi necessária uma reavaliação dos parâmetros reacionais para se realizar sua liquefação direta em reator batelada.

2.1.1 - EFEITO DA VARIAÇÃO DA RELAÇÃO ÁGUA/LIXÍVIA NEGRA

Estudou-se no reator batelada o efeito da variação da relação água/lixívia negra Champion I na conversão da lixívia e no rendimento em óleo pesado obtido (Tabela 10). Variou-se a diluição da matéria-prima, desde a lixívia como coletada na fábrica (Exp. nº 11), até uma relação água/lixívia de 10:1 (Exp. nº 15).

A relação água/lixívia influencia bastante a conversão da lixívia negra Champion I e o rendimento em óleo pesado extraído. A conversão da lixívia aumentou cerca de 50% quando se passou da lixívia como coletada na fábrica (Exp. nº 11), para uma relação água/lixívia de 5:1 (Exp. nº 14), com o aumento da quan-

TABELA 10: Efeito da relação água/lixívia na conversão da lixívia Champion I e no rendimento em óleo obtido.

(100,00 g de lixívia, pH reação igual a 9,0, 20% de formiato de sódio, temperatura de reação 200°C, pressão de reação 12,5-14,0 MPa, tempo de reação 30 minutos).

Exp. nº	pH final	Relação água/lixívia	Conversão (%)	Óleo-Pesado* =					
				Rendimento (g)	Análise (%)	Elementar C(%)	H(%)	H/C	
11	8,3	-	43,7	0,6	6,8	60,1	6,2	1,24	
12	8,2	1:1	46,7	0,8	8,9	58,9	6,7	1,37	
13	7,9	2,5:1	61,5	1,1	11,9	56,9	6,4	1,35	
14	7,8	5:1	63,1	1,3	12,8	52,0	6,3	1,45	
15**	7,7	10:1	62,7	0,6	12,5	54,9	6,5	1,42	

* Extraído com clorofórmio

** Foi usado no Exp. nº 15, 50,00 g de lixívia

tidade de água a conversão tende a se estabilizar. Atribuiu-se como causa da estabilização da conversão, limitações na transferência de massa em sistemas reacionais muito diluídos (120).

O rendimento em óleo pesado extraído com clorofórmio é insatisfatório mas aumenta fortemente com a diluição do meio reacional. A partir da relação água/lixívia 5:1 já se obser-

va uma tendência de estabilização do rendimento em óleo, fato que também foi observado na liquefação do bagaço de cana em meio aquoso, usando-se formiato de sódio como redutor (93). O máximo de rendimento em óleo pesado ocorreu para uma relação água/lixívia de 5:1 conforme mostra a Figura 19.

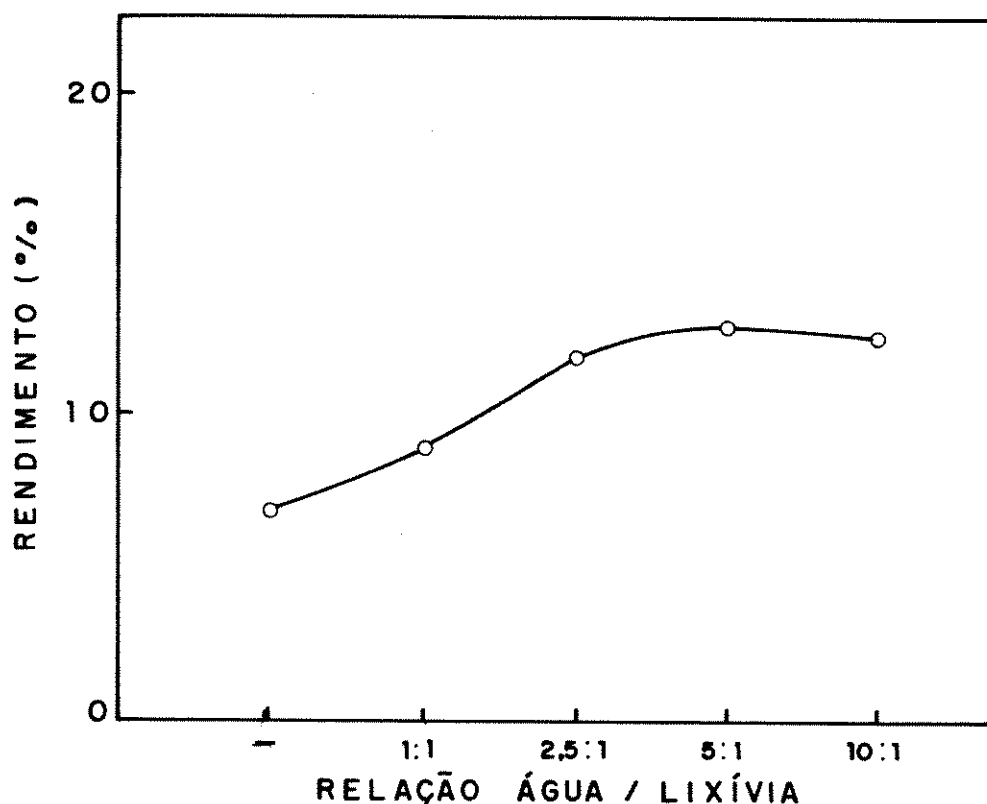


Figura 19: Efeito da variação da relação água/lixívia negra Champion I sobre o rendimento em óleo.

Observa-se ainda na Tabela 10, que com o aumento do teor de água no meio reacional, o óleo pesado produzido contém

mais oxigênio, chegando a 41,7% nas condições do Exp. nº 14. Isto é evidenciado também pela maior formação de produtos ácidos como se pode observar pelo abaixamento do pH final dos produtos da reação. As relações atômicas H/C dos óleos pesados obtidos foram menores do que aquelas conseguidas para os óleos da lixívia negra Rigesa I, (1,51 a 1,76) e apresentam valores mais próximos do que os encontrados para produtos obtidos na liquefação de ligninas (109,121). Porém, elas aumentaram com a diluição tendendo-se a estabilizar a partir da relação água/lixívia de 5:1.

2.1.2 - EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO E DO pH DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO

A influência da temperatura na conversão da lixívia foi verificada na reação a 250°C (Tabela 11, Exp. nº 16). Ao mesmo tempo, a extração da fase orgânica com clorofórmio em pH mais baixo, nos permitiu observar que o pH de extração afeta o rendimento do produto final. Como nosso interesse era otimizar o rendimento em óleo, aumentou-se no Exp. nº 16, a temperatura de reação para 250°C e abaixou-se o pH de extração da fase orgânica para 6,0 com ácido sulfúrico.

Mesmo diminuindo a relação água/lixívia de 5:1 (Exp. nº 14) para 3:1 (Exp. nº 16), a conversão da lignina aumentou de 63,1% para 69,4%.

O rendimento em óleo pesado, embora ainda baixo, teve um incremento significativo, apresentando um aumento de cer-

TABELA 11: Efeito da temperatura de reação e do pH de extração da fase orgânica.

(150,00 g de lixívia, relação água/lixívia 3:1, pH da reação 9,0, 20% de formiato de sódio, pressão de reação 12,5-14,0 MPa, tempo de reação de 30 minutos).

Exp. nº	pH final	pH extração	Temperatura de reação (°C)	Conversão (%)	Rendimento em óleo*	
					(g)	(%)
14	7,8	7,8	200	63,1	1,9	12,8
16	7,8	6,0	250	69,4	2,2	16,6

* Extraído com clorofórmio

ca de 30% , devido ao efeito do aumento da temperatura e do abaixamento do pH dos produtos da reação, antes da extração da fase orgânica, visto que neste pH vários compostos podem ser regenerados, facilitando a sua extração pelo clorofórmio. Reações de liquefação desta lixívia na temperatura de 300°C foram feitas, mas associadas a outras variáveis como veremos na Tabela 12.

2.1.3 - EFEITO DA QUANTIDADE DE FORMIATO DE SÓDIO E DO pH DA REAÇÃO

Como o rendimento em óleo continua insatisfatório, tentou-se melhorá-lo otimizando outros parâmetros reacionais, tais como a quantidade de formiato de sódio adicionado em relação à matéria prima seca (Tabela 12). No Exp. nº 18 o pH da reação foi mais alto, sendo de 6,8 e a fase orgânica foi extraída no pH final da reação que foi de 7,3. Os óleos foram extraídos com uma mistura de clorofórmio/etanol 3:1.

TABELA 12: Efeito da quantidade de formiato de sódio adicionado e do pH da reação na conversão da lixívia negra Champion I e no rendimento em óleo.

(150,00 g de lixívia, relação água/lixívia 3:1, Temperatura 300°C, pressão 12,5-14,0 MPa, tempo de reação 30 minutos).

Exp. nº	pH reação	pH final	pH extração	Pressão a frio (MPa)	Quantidade de HCO ₂ Na (%)	Conversão (%)	Óleo pesado					
							Rendimento		Análise elementar			
							(g)	(%)	(%)C	(%)H	(%)S	H/C
17	5,9	6,9	6,0	2,4	2,5	72,2	2,71	22,8	66,6	6,0	2,5	1,08
18	6,8	7,3	7,3	2,2	5,0	70,0	1,92	16,2	66,8	6,1	5,0	1,10
19	6,1	7,3	6,0	2,2	25,0	70,9	4,36	37,1	67,3	6,1	1,7	1,09
20	6,0	7,2	6,0	2,4	50,0	73,4	5,20	44,5	67,8	6,3	2,2	1,12

Para o rendimento percentual do Exp. nº 19 $s = 3,2$.

Dos dados apresentados na Tabela 12, várias observações podem ser feitas. A quantidade de formiato de sódio adicionada ao meio reacional praticamente não afetou a conversão da lixívia negra Champlon I, pois no Exp. nº 17 com apenas 2,5% de formiato ela chegou a 72,2% e no Exp. nº 20 com 50% de formiato a conversão aumentou para 73,4%. A conversão também foi pouco afetada pelo aumento da temperatura de reação para 300°C e pelo abaixamento do pH da reação. Verifica-se isto quando comparamos a conversão do Exp. nº 16 da Tabela 11 que foi de 69,4% a 250°C, pH da reação igual a 9,0 e com 20% de formiato de sódio com a conversão do Exp. nº 19 que foi de 70,9% a 300°C, pH da reação igual a 6,1 e 25% de formiato de sódio. O Exp. nº 18, feito com pH de reação de 6,8, confirma ainda este fato, visto que a conversão apresentou uma pequena queda para 70,0%, quando comparada com a conversão de 72,2% do Exp. nº 17. Deve-se levar em conta que nessa diferença de 2,2% está incluído ainda o efeito do pH de extração da fase orgânica, que foi de 7,3 e 6,0 respectivamente.

O pequeno efeito do formiato na conversão da lixívia se deve à pequena quantidade de formiato de sódio necessária para a conversão. Este pode ser verificado pela baixa produção de CO₂ encontrado nos gases da reação e formado pela oxidação do formiato. Experiências com formiato de sódio 1M, mostraram que a 300°C a decomposição do formiato de sódio é mínima (101).

Matos (93) estudando a liquefação de 10 g de bagaço de cana em meio aquoso na presença do íon formiato, observou que apenas 0,1 g de formiato de sódio converteu 84% em peso do bagaço, enquanto o uso de 3 g de formiato de sódio elevou a con-

versão para 89%. Já o rendimento aumentou de 65% para 70%.

Se a quantidade de formiato no meio reacional afetou pouco a conversão da lixívia, o rendimento em óleo praticamente dobrou (Exp. nº 17, 19 e 20) e Figura 20. A percentagem de hidrogênio no óleo também aumentou com a quantidade de formiato, devido à formação de produtos mais hidrofóbicos, mais facilmente extraídos pelo solvente orgânico, e a relação atômica H/C aumentou de 1,08 para 1,12.

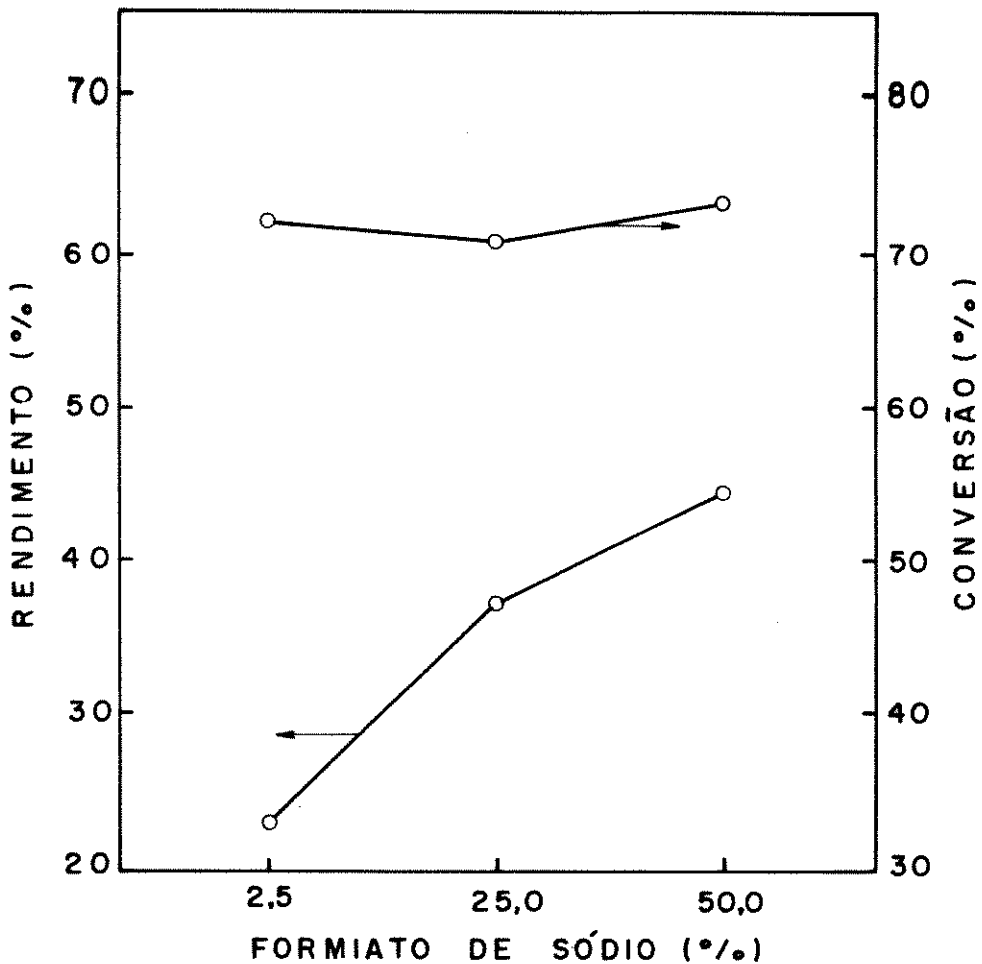


Figura 20: Efeito da quantidade de formiato de sódio adicionado na conversão da lixívia Champion I e no rendimento em óleo pesado obtido.

O aumento da temperatura de reação, nesse caso 300°C (tabela 12) também contribuiu para a obtenção de melhores rendimentos em óleo, fato já observado a partir das Tabelas 10 e 11. Maiores temperaturas provocam maior desidratação e consequentemente produtos menos hidrofílicos.

O Exp. nº 18 realizado em um pH de oito décimos maior e com pH de extração da fase orgânica de 7,3, apresentou um abaixamento no rendimento, o que prova a influência também significativa de parâmetros como pH da reação e pH de extração no rendimento em óleo produzido na reação de liquefação.

Apesar do aumento significativo consideraram-se estes rendimentos ainda baixos. Davis (107) observou na liquefação direta da madeira por solvólise com óleo pesado e em meio aquoso, que a liquefação em meio aquoso, apesar de outras vantagens, apresentava menor conteúdo de óleo e maior rendimento em produtos solúveis em água.

Outro fator que deve ser considerado é que as madeiras duras têm menor conteúdo da lignina (122) refletindo no rendimento dos produtos de sua reação.

As percentagens de carbono e hidrogênio no óleo foram menores do que aquelas observadas na análise elementar do óleo pesado obtido da lixívia negra Rigesa I (Tabela 6). Meier et al. (109) estudando a liquefação direta de diferentes materiais lignocelulósicos e lignina do processo organosolv observaram também rendimentos menores para os óleos oriundos da lignina. A Tabela 12 mostra que o aumento da temperatura da reação, o abaixamento do pH da reação e de extração conduzem a produtos com uma

relação H/C menor que os valores apresentados na Tabela 10. O abaixamento da relação atômica se deve a uma melhora na aromaticidade dos produtos devido à desidratação (105).

O abaixamento do pH da reação, a quantidade de formiato de sódio adicionado, o aumento da temperatura, o abaixamento do pH de extração, bem como o uso na extração do óleo pesado da mistura de solventes clorofórmio/etanol 3:1 contribuíram para um melhor rendimento em óleo e para a produção de óleos pesados com menor conteúdo de oxigênio.

2.1.4 - BALANÇO DE MASSA

A Tabela 13 apresenta o balanço de massa do Exp. nº 19. A percentagem de recuperação média dos experimentos foi de 95,10%. O gás produzido não foi incluído.

TABELA 13: Balanço de massa do experimento de nº 19

Entrada material		Saída material	
(g)		(g)	
Lixívia negra	150,00	óleo pesado	4,36
Água	450,00	Fase aquosa	581,74
Formiato de sódio	7,20	Resíduo	5,82
Ácido Sulfúrico 6M	10,03		
Total	617,23	Total	591,92
% recuperação		95,90	

2.2 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DA LIXÍVIA NEGRA CHAMPION II NO REATOR CONTÍNUO

A lixívia negra usada nestes experimentos tem a mesma procedência daquela usada nas reações no reator batelada, apenas foi coletada em época diferente. Ela foi denominada lixívia negra Champion II, e sua composição é mostrada na Tabela 3. Como esta lixívia apresenta 17,4% de sólidos, ela não foi diluída. Os resultados encontrados na sua liquefação direta são mostrados na Tabela 14.

TABELA 14: Efeito da pressão na conversão da lixívia negra Champion II e no rendimento em óleo pesado.

(20 kg de lixívia, 10% de formiato de sódio, temperatura 220°C, tempo de residência médio de 30 minutos e pH de extração 5,0).

Exp. nº	pH reação	pH final	Pressão reação (MPa)	Conversão (%)	Óleo pesado extraído com CHCl ₃				
					Rendimento (%)	Análise elementar			H/C
						(%)C	(%)H	(%)S	
C ₂₁ *	8,8	8,7	6	60,8	11,8	56,2	5,8	1,9	1,24
C ₂₂	9,0	8,9	6	62,9	14,6	57,2	5,9	2,0	1,24
C ₂₃	8,9	8,8	8	63,9	13,9	57,9	6,0	1,3	1,25
C ₂₄	9,0	8,8	10	65,1	13,8	58,7	6,0	1,2	1,23
C ₂₅	9,1	8,8	12	66,0	13,4	59,8	6,1	1,0	1,23

* Reação feita com apenas 5% de formiato e pH de extração 6,0.

Quando se compara a conversão da lixívia e o rendimento em óleo obtido no reator contínuo e mostrados na Tabela 14, com os valores obtidos no reator batelada em condições semelhantes, Tabela 10, verifica-se uma maior eficiência do reator contínuo, em termos de melhor conversão da matéria-prima e consequentemente melhor rendimento em óleo, apesar do rendimento em óleo ainda ser baixo. Uma das causas desta eficiência do reator contínuo é o rápido resfriamento dos produtos da reação, evitando-se reações de condensação (123).

Enquanto a conversão da lixívia aumenta pouco com a pressão, o rendimento em óleo diminuiu ligeiramente quando se passa a pressão de reação de 6 MPa para 12 MPa, conforme mostra a Figura 21. Uma possível explicação para a diminuição no rendimento em óleo, seria uma maior clivagem da matéria-prima, em pressões mais altas, dificultando a extração dos produtos com clorofórmio.

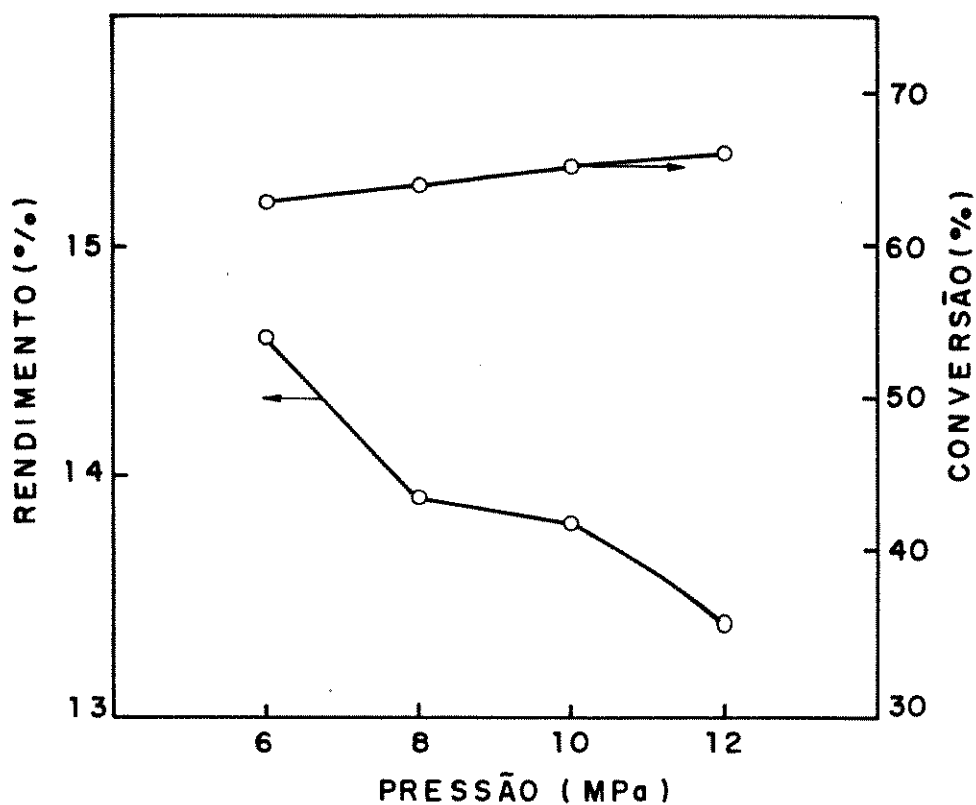


Figura 21: Efeito da pressão na conversão da lixívia Champion II e no rendimento em óleo pesado

2.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS NA LIQUEFAÇÃO DIRETA DAS LIXÍVIAS NEGRAS CHAMPION I E II

2.3.1 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO. ANÁLISE QUANTITATIVA

Os espectros na região do infravermelho dos óleos pesados não apresentaram diferenças significativas nas posições das bandas, tanto para as reações em autoclave quanto para as realizadas no reator contínuo. Considerando-se isto, foi possível fazer uma aplicação quantitativa dos espectros de infravermelho dos óleos obtidos.

A concentração dos compostos presentes na amostra está relacionada com a intensidade da banda de absorção no espectro de IV. Essa relação pode ser expressa através da lei de Beer (124) como mostra a equação 13:

$$A = \log T_0 - \log T \quad (13)$$

A = absorbância, T_0 = transmitância na linha base e T = transmitância no máximo da banda.

Para medidas quantitativas em pastilhas de KBr, a absortividade específica (a) é dada por:

$$a = A/b.c \text{ (cm}^2 \text{ g}^{-1}\text{)} \quad (14)$$

Para uma série de experimentos em condições similares o valor de (a) a 1.460 cm^{-1} é constante dentro de um pequeno intervalo. Por isso, analisam-se as tendências da absorbância relativa (A_{rel}), através da equação 15:

$$A_{rel} = A_1/A_{1.460 \text{ cm}^{-1}} \quad (15)$$

λ = número de onda diferente de 1.460 cm^{-1}

Os espectros de IV dos óleos pesados, foram obtidos em pastilhas de KBr a 2% . O espectro de IV do óleo obtido no Exp. nº 11 é mostrado na Figura 22.

As absorbâncias relativas foram calculadas a partir das bandas listadas na Tabela 15

Na Figura 23, as absorbâncias relativas das bandas características que apresentaram alguma variação foram colocadas em um gráfico versus a relação água/lixívia Champion I (Tabela 10). As bandas características de grupos contendo oxigênio (3.450 , 1.670 , 1.280 e 1.030 cm^{-1}) apresentaram ligeiro acréscimo com o aumento da diluição, enquanto as bandas situadas em 1.220 e 1.110 cm^{-1} mostraram um acréscimo mais acentuado. Esses resultados estão consistentes com a análise elementar, que nos mostra um aumento do conteúdo de oxigênio no óleo com a diluição.

As bandas que aparecem em 1.610 , 1.510 , 820 e 770 cm^{-1} são praticamente estáveis e as bandas em 1.110 e 1.030 cm^{-1} relacionadas a ligações CO fracas apresentaram também um leve aumento com a diluição.

Como mostraram as Tabelas 10, 11 e 12, além da mudança de temperatura da reação, variaram ao mesmo tempo outros parâmetros reacionais, o que prejudicou uma conclusão baseada apenas no efeito da temperatura nos espectros de IV dos óleos pesados produzidos a partir da lixívia Champion I. Mas, verificou-se uma tendência de diminuição nas bandas de grupos que contêm oxigênio, à medida que a temperatura aumentava. Como se comentou

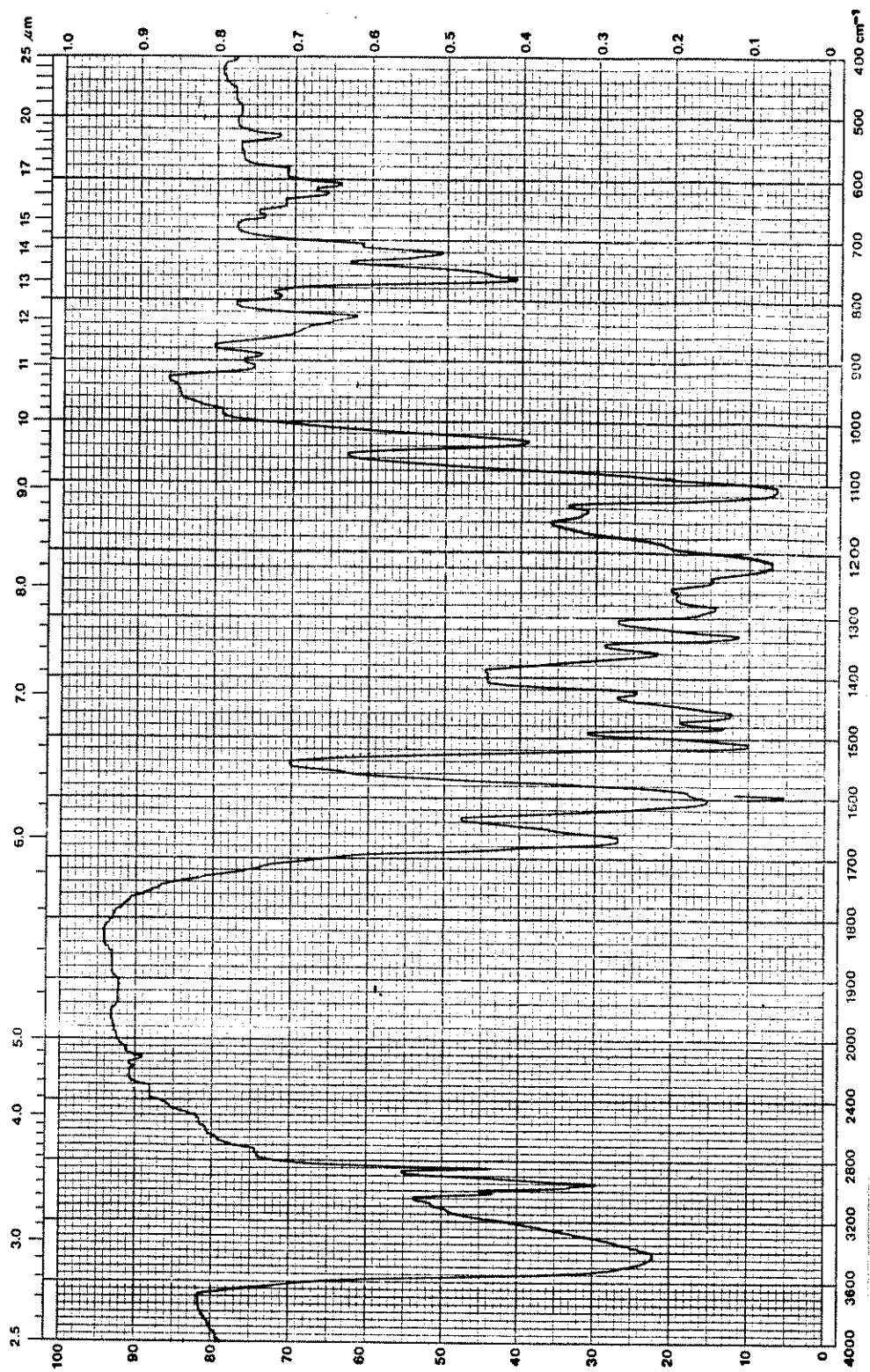


FIGURA .22: Espectro de IV do óleo pesado obtido no Exp. nº 11.

TABELA 15: Atribuição das bandas de absorção na região do IV

Posição (cm^{-1}) Atribuição

3.450	Estiramento O-H
3.020	Estiramento C-H de grupos C_6H_5- , CH-, CH_2- e CH_3
2.950	Estiramento C-H de grupos C_6H_5- , CH-, CH_2- e CH_3
2.850	Estiramento C-H de grupos aldeídicos
1.670	Estiramento C=O de grupos aldeídicos
1.610	Estiramento de carboxilatos e C=C de grupos aromá- ticos
1.510	Vibrações do anel aromático
1.460	Deformação assimétrica do grupo C-H e de carboxi- latos
1.280	Estiramento C-O-R de grupos ésteres ou éteres
1.220	Estiramento C-O-R de grupos ésteres ou éteres
1.110	Estiramentos C-OH de álcoois e C-O-R de éteres alifáticos e deformação C-H aromático no plano
1.030	Deformação de C-H aromáticos no plano e deformação C-O
820	Deformação de C-H aromáticos
770	Deformação de C-H aromáticos

na Tabela 12, o aumento da temperatura de reação é um dos parâmetros que contribui para aumentar o rendimento em óleo. O aumento da temperatura provoca a diminuição dos grupos funcionais que

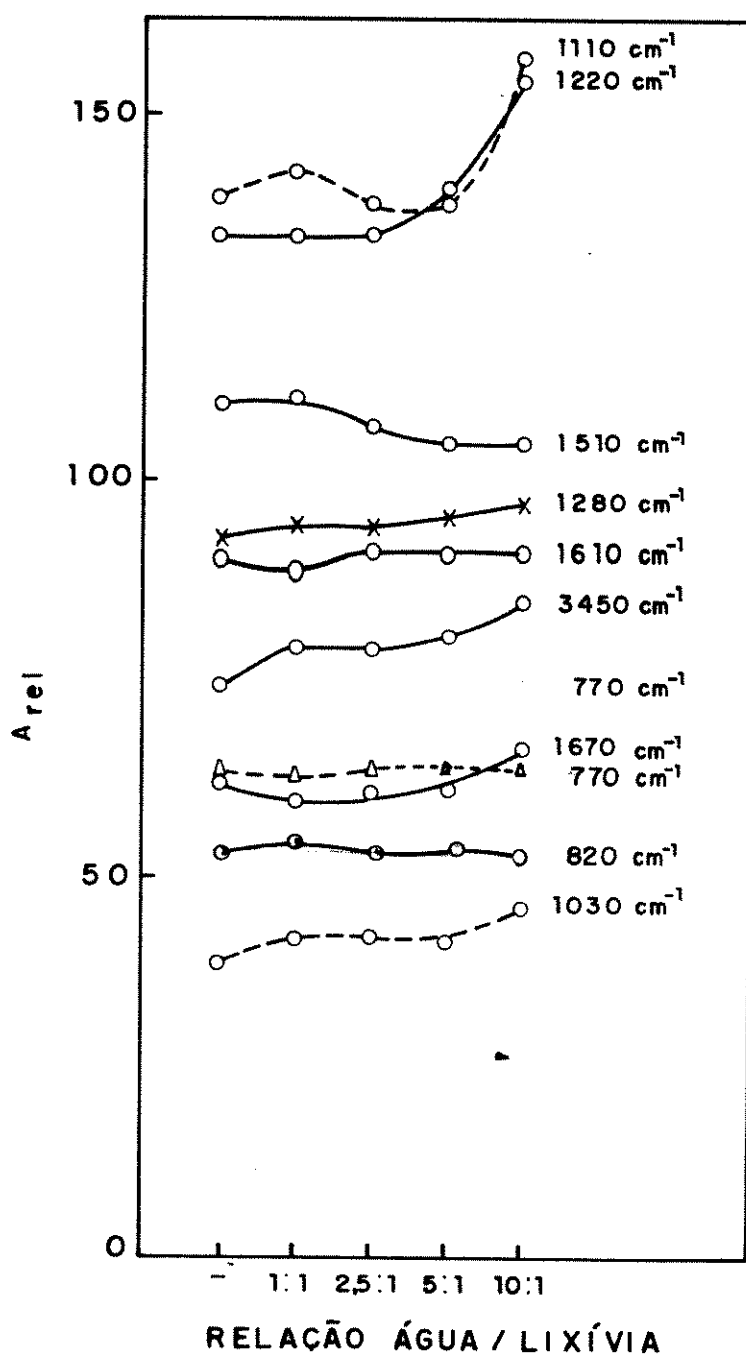


Figura 23: Absorbâncias relativas dos espectros de IV dos óleos produzidos versus a relação água/lixívia Champion I

contêm oxigênio e aumenta a aromaticidade dos produtos. Isto é também demonstrado pelo abaixamento da relação atômica H/C, quando se comparam os valores encontrados a 200 e 300°C, Tabelas 10 e 12 respectivamente.

Os espectros de IV dos óleos obtidos a partir da lixívia negra Champion II apresentaram uma banda em 1.700 cm^{-1} .

O aumento da pressão de reação na liquefação da lixívia Champion II (Tabela 14) não apresentou maiores variações na absorbância relativa das bandas características. Houve uma tendência de decréscimo nas intensidades das bandas situadas em 3.450 , 1.700 , 1.280 e 1.220 cm^{-1} . As bandas referentes aos grupos aromáticos não apresentaram mudanças.

2.3.2 - ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA PROTÔNICA

A Figura 24 mostra o espectro de RMN^1H do óleo obtido no Exp. nº 11. A atribuição dos sinais observados nos espectros de RMN^1H dos óleos pesados obtidos são mostrados na Tabela 16.

Foi feita uma análise semiquantitativa a partir da integração dos sinais, sobre o efeito da diluição da matéria-prima na estrutura do óleo pesado. A variação na composição do óleo pode até ser grande, se considerar, por exemplo, a análise elementar (Tabela 10), mas a variação na proporção dos prótons aromáticos e alifáticos não foi significativa, como mostraram os espectros de RMN^1H dos óleos obtidos nos Exp. nº 11 a 15. Os dados

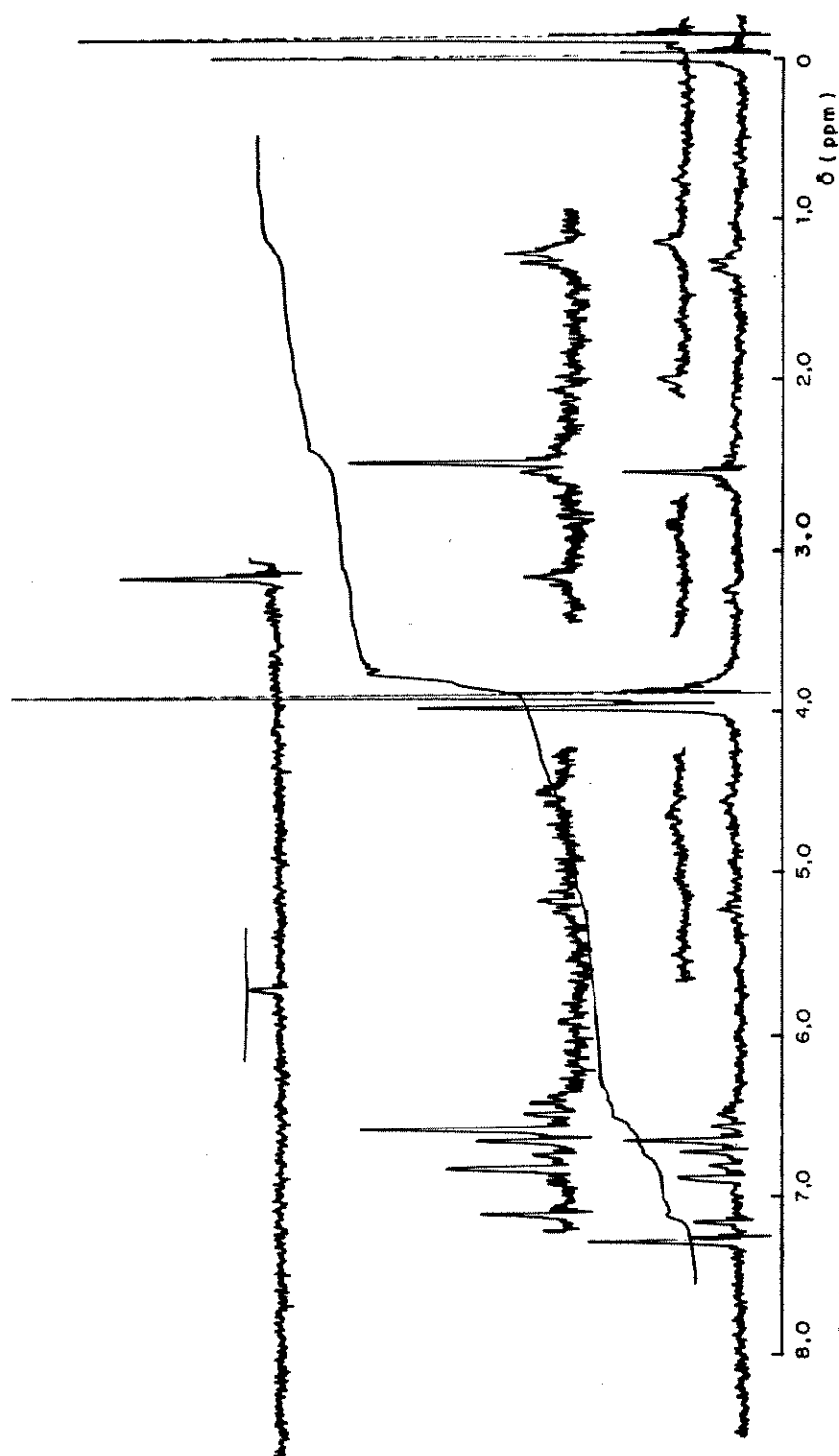


FIGURA 24: Espectro de RMN^1H do óleo obtido no Exp. nº 11.

TABELA 16: Atribuição dos conjuntos de sinais observados no óleo obtido no Exp. nº 11.

Intervalos de deslocamento químico (ppm)	Situação do próton
0,8 - 1,5	Prótons de grupos metilas ligados a carbonos saturados ou anéis aromáticos
1,5 - 3,0	Prótons de grupos $-CH_2$, $-CH$ saturados e acetila
3,0 - 4,6	Prótons de grupos metoxilas
5,0 - 6,0	Prótons de grupos olefínicos
5,9 - 8,0	Prótons de grupos aromáticos
9,9	Prótons de grupos aldeídicos

referentes ao Exp. nº 11 são apresentados na Tabela 17.

Apesar da curva de integração não permitir uma avaliação exata da percentagem dos tipos de prótons encontrados, fez-se uma estimativa da percentagem relativa dos mesmos.

Tabela 17: Percentagem relativa de prótons do óleo, no Exp.nº 11.

(ppm)	Proporção relativa dos prótons
0,8 - 1,5	3
1,5 - 3,0	6
3,0 - 4,6	34
5,0 - 6,0	2
5,9 - 8,0	11
9,9	1

A Tabela 17 mostra um alto teor de prótons metoxílicos nesses óleos pesados, o que é esperado para uma lignina de eucalipto. As madeiras duras apresentam lignina tipo guaiacilasiringila, o que é responsável por seu mais alto conteúdo de grupos metoxílicos que as madeiras moles (122). A partir dos espectros de RMN¹H dos óleos observa-se principalmente sinais de fragmentos de compostos aromáticos. Os óleos obtidos nos Exp. de nº 16 a 20 também não apresentaram variação significativa na proporção dos diversos prótons.

O rendimento em óleo na liquefação de materiais lignocelulósicos depende fortemente da pressão (125). Por outro lado, na liquefação da lixívia Champion II (Tabela 14) o aumento da pressão não provocou mudanças significativas nos sinais, fato também observado por El-Saled (105), apenas houve uma tendência

de abaixamento na proporção dos sinais atribuídos aos grupos metoxílicos, o que pode ser explicado pela clivagem dos grupos éteres devido às condições mais drásticas aplicadas.

2.3.3 - CAPACIDADE CALORÍFICA DOS ÓLEOS PESADOS OBTIDOS

As capacidades caloríficas dos óleos pesados obtidos na liquefação direta da lixívia negra Champion I e II, foram calculadas de acordo com a fórmula de Dulong (118), e os resultados encontrados são apresentados na Tabela 18. Os valores da capacidade calorífica dos óleos estão bem próximos dos valores encontrados para óleos obtidos a partir de lignina organosolv, que

Tabela 18: Capacidade calorífica dos óleos pesados obtidos e das matérias-primas.

Exp. nº	Capacidade calorífica (MJ kg ⁻¹)	
	Matéria-prima	Óleo pesado
11		23,2
12		23,4
13	12,6	21,9
18		26,5
19		26,8
20		27,4
C23		21,7
C24	12,7	22,1
C25		22,9

foi da ordem de 26 MJ kg^{-1} (109). Os óleos com melhores capacidades caloríficas foram os produzidos a 300°C no reator batelada, nas condições operacionais descritas na Tabela 12.

2.3.4 - PRODUTOS SOLÚVEIS EM ÁGUA

Os produtos da conversão direta das lixívias negras Champion I e II, com formiato de sódio sob pressão de argônio, solúveis em água, foram isolados através da evaporação da água a 105°C . No Exp. nº 17, 76,00 g da fase aquosa produziram 1,99 g de resíduo.

O espectro de infravermelho do resíduo da fase aquosa do Exp. nº 17, mostra uma banda forte e larga em 3.450 cm^{-1} característica de estiramentos de grupos hidroxílicos. Em 1.580 cm^{-1} aparece uma banda larga devido ao estiramento assimétrico de grupo carboxilato (126). A banda em 1.420 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico deste mesmo grupo. Em 1.120 cm^{-1} temos uma banda intensa característica de estiramento C-O em álcoois. Tem-se na fase aquosa, provavelmente ácidos carboxílicos de cadeia curta e álcoois.

IV.3 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DAS LIXÍVIAS NEGRAS RIGESA II E III

As lixívias negras Rigesa II e III foram fornecidas pela Rigesa, Celulose, Papel e Embalagens e são originárias do processo Kraft de polpação das madeiras *Pinus Elliottii* e *Tae-*

da, com 17 anos de crescimento e 20 a 30% de desbaste de finos de 8 a 10 anos. Suas composições químicas encontram-se na Tabela 2.

Após o estudo da liquefação de uma lixívia negra de eucalipto, procurou-se também promover a liquefação direta de uma lixívia obtida a partir de madeira mole. Foi verificado o efeito da temperatura e da relação água/lixívia negra Rigesa II na liquefação da lixívia em condições de hidrogenólise e o efeito da temperatura na reação em condições de hidrólise ácida.

3.1 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DA LIXÍVIA NEGRA RIGESA II NO REATOR BATELADA

3.1.1 - EFEITO DA TEMPERATURA E DA RELAÇÃO ÁGUA/LIXÍVIA NA REAÇÃO EM CONDIÇÕES DE HIDROGENÓLISE

Apesar das reações de liquefação da lixívia negra Champion I apresentarem melhores rendimentos em óleo pesado sob condições mais extremas de temperatura (300°C), quantidade de formiato de sódio (50%), diluição (cerca de 5% de sólidos), etc., procurou-se aqui, estudar condições reacionais mais próximas das possíveis de serem usadas no reator tubular contínuo. Por exemplo, para facilitar o bombeamento do meio reacional no reator contínuo este deveria conter no máximo 20% de sólidos. Os resultados encontrados são mostrados na Tabela 19.

A Tabela 19 mostra que a temperatura afeta sensivelmente a conversão da lixívia. A 200°C a conversão foi de 51,4%, enquanto que a 240°C foi de 76,3%, o que corresponde a um aumento de cerca de 50%. Este efeito foi verificado também nas reações de liquefação das lixívias Rigesa I e Champion I em condições de hidrogenólise (Tabelas 5 e 11), só que para esta lixívia o efeito da temperatura na conversão foi mais acentuado. A conversão da lixívia Rigesa II foi mais fortemente afetada pela

Tabela 19: Efeito da temperatura e da relação água/lixívia negra

Rigesa II na conversão da lixívia e no rendimento em óleo.

(150,00 e 300,00 g de lixívia*, 12% de formiato de sódio, pressão de reação 13-14,5 MPa, tempo de reação 30 minutos e pH de extração 5,0).

Exp. nº	pH reação	pH final	Temperatura de reação (%)	Relação água/lixívia	Conversão (%)	Rendimento em óleo (g)	Rendimento (%)
26	8,8	8,6	200	-	51,4	13,66	22,4
27	8,9	8,7	240	-	76,3	14,00	23,1
28	8,9	8,4	200	1:1	79,4	7,63	25,0
29	9,0	8,6	200	2,5:1	81,2	8,82	28,6

* Nos Exp. nº 26 e 27 foram usados 300,00 g de lixívia e nos de nº 28 e 29, 150,00 g.

diluição do que pela temperatura, como observa-se nos Exp. nºs 26 a 28. As conversões obtidas foram melhores do que as conseguidas na liquefação da lixívia de eucalipto Champion I e II (Cap. IV.2).

O rendimento em óleo foi pouco afetado pela temperatura, sendo de 22,4% a 200°C e de 23,1% a 240°C. Por outro lado, ele foi mais afetado pela diluição da lixívia negra, pois no Exp. nº 26, com a lixívia como coletada na fábrica ele foi de 22,4%, elevando-se para 28,6% no Exp. nº 29, com uma relação água/lixívia de 2,5:1.

Um fator econômico a ser observado é que os rendimentos em óleos, embora ainda baixos, são bem melhores do que os obtidos a partir da lixívia Champion I (Cap. IV.2), quando se comparam reações de liquefação realizadas em condições semelhantes. No Exp. nº 29 conseguiu-se um rendimento em óleo de 28,6%, contra os 11,9% conseguidos para a lixívia Champion I (Exp. nº 13, Tabela 10). Uma das causas da melhora no rendimento em óleo pesado é que as madeiras moles têm maior conteúdo de lignina do que as duras (122). Paralelamente, observa-se que o aumento da temperatura de reação e da diluição da matéria-prima, causa um aumento maior na conversão da lixívia do que no rendimento em óleo.

Na extração da fase orgânica com clorofórmio/etanol 3:1, num pH igual a 5,0 observou-se a formação de uma emulsão estável que diminuiu com a elevação o pH. Porém, a queda no rendimento em óleo em pH mais alto nos obrigou a retornar ao pH inicial de extração. Uma solução encontrada para facilitar um pouco

a separação das fases foi o abaixamento da temperatura, colocando-se o funil de separação no freezer.

3.1.2 - EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO EM CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE ÁCIDA

Já no estudo da liquefação direta da lixívia negra Rigesa I (Tabela 5), verificou-se que o abaixamento do pH da reação é um parâmetro importante para aumentar a produção em óleo. Este fato foi novamente confirmado no estudo da liquefação da lixívia Champion I (Tabela 12). Procurando melhorar o rendimento em óleo decidiu-se estudar a liquefação da lixívia Rigesa II, em condições de hidrólise ácida. Os resultados encontram-se na Tabela 20.

Em condições de hidrólise ácida, as conversões da lixívia Rigesa II, apresentaram-se um pouco menores do que as obtidas em condições de hidrogenólise. No Exp. nº 28 (Tabela 19), a conversão da lixívia foi de 79,4%, enquanto que no Exp. nº 31 ela foi de 66,9%, nas mesmas condições. Por outro lado, há um crescimento do rendimento em óleo de cerca de 150% para os exemplos acima. Obteve-se um rendimento em óleo máximo de 71,5%, à temperatura de 220°C (Figura 25). Verifica-se, portanto, que a hidrólise atua principalmente sobre o rendimento em óleo pesado.

TABELA 20: Efeito da temperatura na conversão da lixívia Rigesa II e no rendimento em óleo.

(300,00 g de lixívia, razão água/lixívia 1:1, pressão de reação 13-14,5 MPa, tempo de reação 30 min e extração no pH final).

Exp. nº	pH reação	pH final	Temperatura de reação (°C)	Conversão (%)	Óleo pesado						
					Rendimento		Análise elementar				
					(g)	(%)	(%)C	(%)H	(%)N	(%)O ^d	H/C
30	2,5	3,2	180	70,1	16,74	25,8	59,8	7,2	0,41	32,6	1,45
31	2,5	3,4	200	66,9	37,94	62,4	63,8	7,3	0,64	28,3	1,38
32	2,5	3,2	220	77,7	43,06	71,5	64,4	6,6	0,02	29,0	1,23
33*	2,8	3,5	220	73,0	37,12	61,3	64,1	6,5	0,05	29,4	1,22

* Sem pressão de argônio

^d Obtido por diferença

Para o rendimento percentual do Exp. nº 32 s = 2,6.

Vários trabalhos, entre os quais o de Goldschmid e Nimz (127,128) indicaram a presença de produtos oriundos da degradação da lignina na hidrólise ácida da madeira. A hidrólise ácida de lignossulfonatos com HCl diluído levou à formação de produtos de baixo peso molecular, segundo Sarkanen (129). Oelert et al. (130) observaram rendimentos de até 97,2% em óleo na liquefação de material lignocelulósico em condições de hidrólise ácida.

Suleman e Young (131) em 1988, relataram a liquefação de lignina Kraft em ácido acético a 6,8 MPa com pressões

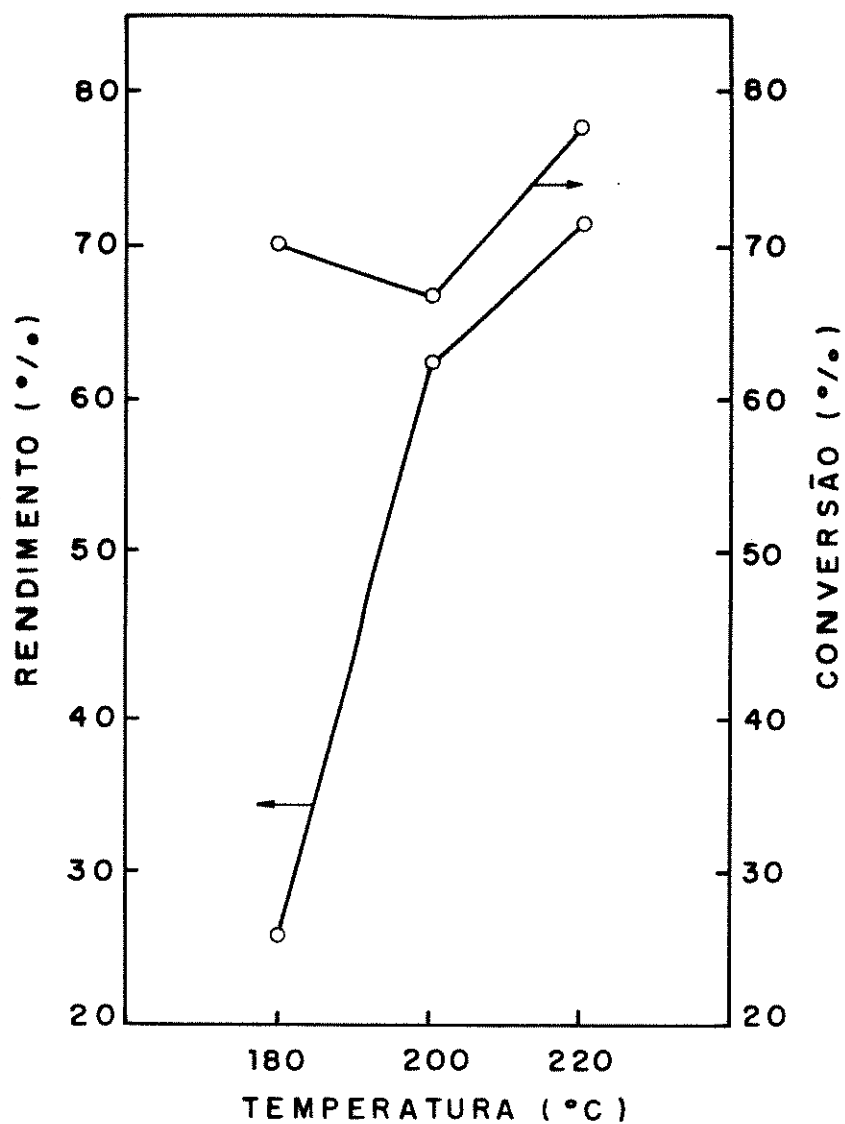


FIGURA 25 - Efeito da temperatura na conversão da lixívia Rígesa II e no rendimento em óleo

parciais iguais de CO e H₂, em temperaturas de 200 e 250°C. A liquefação da lignina foi fortemente afetada pela concentração do ácido acético. A conversão máxima foi obtida com ácido acético

glacial, provavelmente devido à maior solubilidade da lignina Kraft no meio reacional.

O aumento da temperatura de reação elevou o conteúdo de carbono no óleo e diminuiu a relação atômica H/C devido à desidratação. O conteúdo de carbono no óleo passou de 59,8% a 180°C para 64,1% a 220°C. Isto mostra uma melhora na aromaticidade dos produtos, com o aumento da temperatura de reação, fato também verificado por Oelert e El-Saled (132) na liquefação de materiais lignocelulósicos com monóxido de carbono e água. A percentagem de hidrogênio no óleo caiu com o aumento da temperatura, devido ao maior efeito da desidratação em condições de hidrólise ácida, provocando uma diminuição na relação H/C, ao contrário do que ocorreu para os óleos obtidos em condições de hidrogenólise (Tabela 22)

3.1.3 - BALANÇO DE MASSA

O balanço de massa do Exp. nº 32, realizado em condições de hidrólise ácida na autoclave é apresentado na Tabela 21.

A percentagem de recuperação dos produtos da reação na saída da autoclave é de 96,70%, para este experimento, e de 100% para as reações no reator contínuo. Não foi computada a fase gasosa, sendo que em condições de hidrólise ácida há maior tendência de perda de CO₂. Como a percentagem de recuperação dos produtos foi um pouco maior que a encontrada no balanço de massa

TABELA 21: Balanço de massa do Exp. nº 32

Entrada material		Saída material	
(g)		(g)	
Lixívia negra	300,00	Óleo pesado	37,12
Água	300,00	Fase aquosa	541,02
Ácido sulfúrico 6M	57,40	Resíduo	57,57
Total	657,40	Total	635,71

da lixívia Champion I (95,90%), em condições de hidrogenólise, conclui-se que as perdas são principalmente de material retido na autoclave.

3.2 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DA LIXÍVIA NEGRA RIGESA III EM CONDIÇÕES DE HIDROGENÓLISE NO REATOR CONTÍNUO

A lixívia negra usada nestes experimentos, denominada Rigesa III tem a mesma procedência daquela utilizada no reator batelada, sendo apenas coletada em época diferente e cuja composição química encontra-se na Tabela 2.

3.2.1 - EFEITO DA TEMPERATURA

O estudo do efeito da temperatura na liquefação da lixívia Rigesa III encontra-se na Tabela 22. Uma amostra do material liquefeito no reator contínuo foi coletada durante cinco minutos e a fase orgânica extraída com clorofórmio/etanol 3:1.

A temperatura de 180°C, não foi suficiente para promover a reação de liquefação da lixívia. Os altos valores estrados para a sua conversão e para o rendimento estão mais relacionados com a matéria-prima sólida, do que com produtos liquefeitos.

A 200°C, o reator contínuo é mais eficiente na conversão da lixívia do que o batelada. O Exp. nº C35 apresenta 84,0% de conversão, contra os 79,4% do Exp. nº 28 (Tabela 19). O mesmo acontece com o rendimento em óleo que foi de 28,3% contra 25,0%, para os experimentos acima, apesar da lixívia Rigesa III apresentar maior percentagem em oxigênio do que a Rigesa II. O reator contínuo mostrou-se também mais eficiente do que a autoclave na promoção da liquefação direta da lixívia negra Champion II, proveniente do eucalipto, estudada no capítulo anterior. Isto se deve à maior rapidez no aquecimento do meio reacional no reator contínuo, bem como, à maior rapidez no esfriamento dos produtos da reação, evitando-se com isso reações de condensação.

TABELA 22: Efeito da temperatura na conversão da Ilixívia Rigesa III e no rendimento em óleo pesado.

(20 kg Ilixívia diluída 1:1, pH de reação 9,0, 10% de formiato de sódio, pressão de reação 10 MPa, tempo de residência médio 30 minutos, pH de extração igual a 5,0)

Exp. nº	pH final	Temperatura de reação (°C)	Conversão (% peso)	Óleo pesado			
				Rendimento (%)	Análise elementar*		
					(%)C	(%H)	H/C
C34	9,6	180	88,5	(55,8)	61,2	6,3	1,24
C35	9,4	200	84,0	28,3	63,8	6,7	1,26
C36	9,4	220	84,3	28,5	64,0	6,7	1,26

* (%)N Traços

3.2.2 - EFEITO DA PRESSÃO

O efeito da pressão na reação foi verificado na conversão da Ilixívia e no rendimento em óleo. Os resultados são apresentados na Tabela 23, mostrando que o aumento da pressão de reação favorece a conversão da Ilixívia Rigesa III, que passa de 79,4% a 6 MPa, para 85,8% a 12 MPa.

TABELA 23: Efeito da pressão de reação na conversão da lixívia

Rigesa III e no rendimento em óleo.

(20 kg lixívia diluída em água 1:1, 10% de formiato de sódio, temperatura de reação 200°C, tempo de residência médio 30 min e pH de extração 5,0).

Exp. nº	pH reação	pH final	Pressão de reação (MPa)	Conversão (%)	<u>Óleo pesado</u> Rendimento (%)
C37	8,9	9,6	6	79,4	20,8
C38	8,9	9,6	8	82,0	27,9
C35	9,0	9,4	10	84,0	28,3
C39	8,8	9,7	12	85,8	35,5

O rendimento foi ainda mais favorecido pela pressão de reação, ou seja, de 20,8% (6 MPa) aumenta até 35,5% (12 MPa). Isto representa cerca de 70% de aumento no rendimento em óleo pesado (Figura 26). O rendimento máximo de 35,5% para esta lixívia está bem próximo dos 38% encontrados pela Hydrocarbon Research Inc. (79) no estudo do hidrocroqueamento de ligninas Kraft a 440°C.

Sabe-se que a pressão exerce efeito sobre a velocidade de reação no estado de transição. Neste estado, quando não dispomos de dados termodinâmicos, a medida do efeito da pressão sobre a velocidade das reações, principalmente no estado líquido,

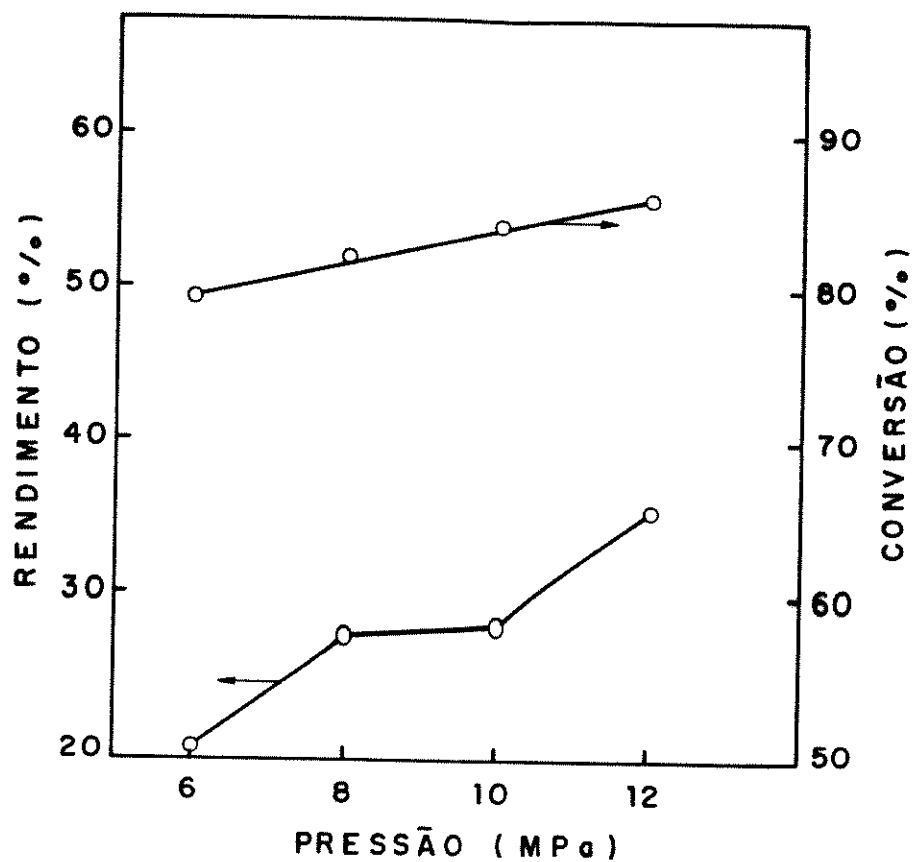


Figura 26: Efeito da pressão de reação na conversão da lixívia Rigesa III e no rendimento em óleo obtido.

pode ser feita através do volume de ativação, como descrito por Le Noble (133).

3.2.3 - EFEITO DA QUANTIDADE DE FORMIATO DE SÓDIO ADICIONADO

Verifica-se na Tabela 24 o efeito da quantidade de formiato de sódio na reação de liquefação desta lixívia. A quantidade de formiato adicionado à mistura reacional afeta de forma mais acentuada a conversão da lixívia Rigesa III (madeira mole) do que a da lixívia Champion I (Tabela 12). A conversão passa de 60,0% na ausência de formiato para 84,0% com 10% de formiato adicionado em relação à matéria-prima seca. A quantidade de formiato de sódio presente no meio reacional eleva principalmente o rendimento em óleo e melhora a percentagem de carbono e hidrogênio no mesmo, ou seja, além de melhorar a quantidade do óleo obtido, melhora sua qualidade. O rendimento em óleo na ausência de formiato é de 18,7% e na presença de 10% deste reagente é de 28,3%. Isto corresponde a um acréscimo no rendimento em óleo de cerca de 50%, como pode ser visto na Figura 27. Os resultados não foram ainda melhores, devido à dificuldade de se operar o reator em 12 MPa.

As percentagens de carbono encontradas no óleo dependem da matéria-prima, ou seja, se a madeira usada na polpação era dura ou mole. Observa-se sempre uma maior percentagem de carbono no óleo oriundo de madeira mole.

Como na liquefação da lixívia Rigesa II em condições de hidrólise ácida obteve-se excelentes rendimentos, chegando-se até 71,5%, tentou-se a liquefação da lixívia Rigesa III no reator contínuo com pH do meio reacional mais baixos. Mas, isto não foi possível devido ao aumento da viscosidade do meio reaclo-

TABELA 24: Efeito da quantidade de formiato de sódio na conversão da lixívia Rigesa III e no rendimento em óleo.

(20 kg de lixívia diluída em água 1:1, temperatura de reação de 200°C, pressão de 10 MPa, tempo de residência médio 30 min e pH de extração 5,0).

Exp. nº	pH reação	pH final	Quantidade de formiato de sódio (%)	Conversão (%)	Óleo pesado				
					Rendimento (%)	Análise elementar*			
						(%)C	(%) H	(%) S	H/C
C ₃₅	9,0	9,4	10	84,0	28,3	63,8	6,7	1,4	1,26
C ₄₀	8,9	9,7	7,5	78,6	26,7	63,3	6,7	1,5	1,27
C ₄₁	9,0	10,2	5	73,3	24,4	62,7	6,6	1,4	1,26
C ₄₂	8,9	10,6	3	65,2	20,5	62,5	6,4	1,6	1,23
C ₄₃	9,0	10,0	-	60,0	18,7	61,2	6,3	1,7	1,24

* (%)N Traços

nal dificultando seu bombeamento. Bombas com rosca sem fim, não disponíveis, são recomendadas para matérias-primas com alta viscosidade. Em condições de hidrogenólise no reator contínuo o rendimento em óleo ficou entre 18,7 e 35,5% (tabelas 23 e 24), enquanto que em condições de hidrólise ácida na autoclave ele foi de 25,8 a 71,5%.

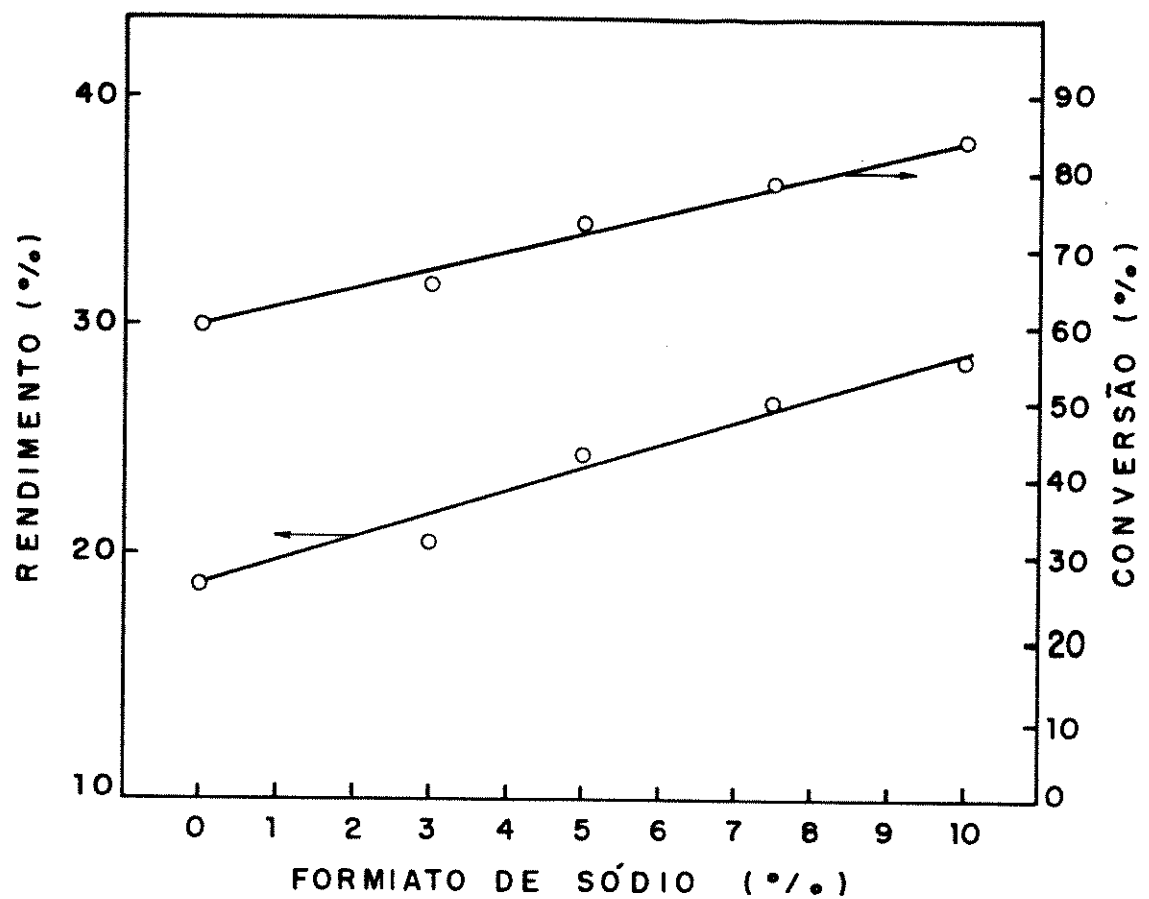


Figura 27: Efeito da quantidade de formiato de sódio na conversão da lixívia Rige-
sa III e no rendimento em óleo.

3.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS NA LIQUEFAÇÃO DIRETA DAS LIXÍVIAS NEGRAS RIGESA II E III

3.3.1 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.

ANÁLISE QUANTITATIVA

Os espectros de IV dos óleos pesados obtidos em condições de hidrogenólise e hidrólise ácida não apresentaram diferenças significativas nas posições das bandas. Foi feita uma análise quantitativa a partir dos espectros de IV dos óleos produzidos em condições de hidrólise ácida e de hidrogenólise, procurando-se caracterizar o comportamento de grupos funcionais contendo oxigênio e aromáticos, frente a variação dos parâmetros reacionais em estudo.

As absorbâncias relativas foram calculadas a partir das bandas em 3.450, 1.700, 1.600, 1.510, 1.270, 1.210, 1.120, 1.030, 860 e 820 cm^{-1} .

3.3.1.1 - LIQUEFAÇÃO NA AUTOCLAVE EM CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE ÁCIDA

A variação das absorbâncias relativas das bandas em função do aumento da temperatura de reação é mostrada na Figura 28. Todas as bandas de grupos que contêm oxigênio diminuíram com o aumento da temperatura, principalmente as bandas em 3.450 e 1.700 cm^{-1} . O efeito da temperatura de reação nos produtos

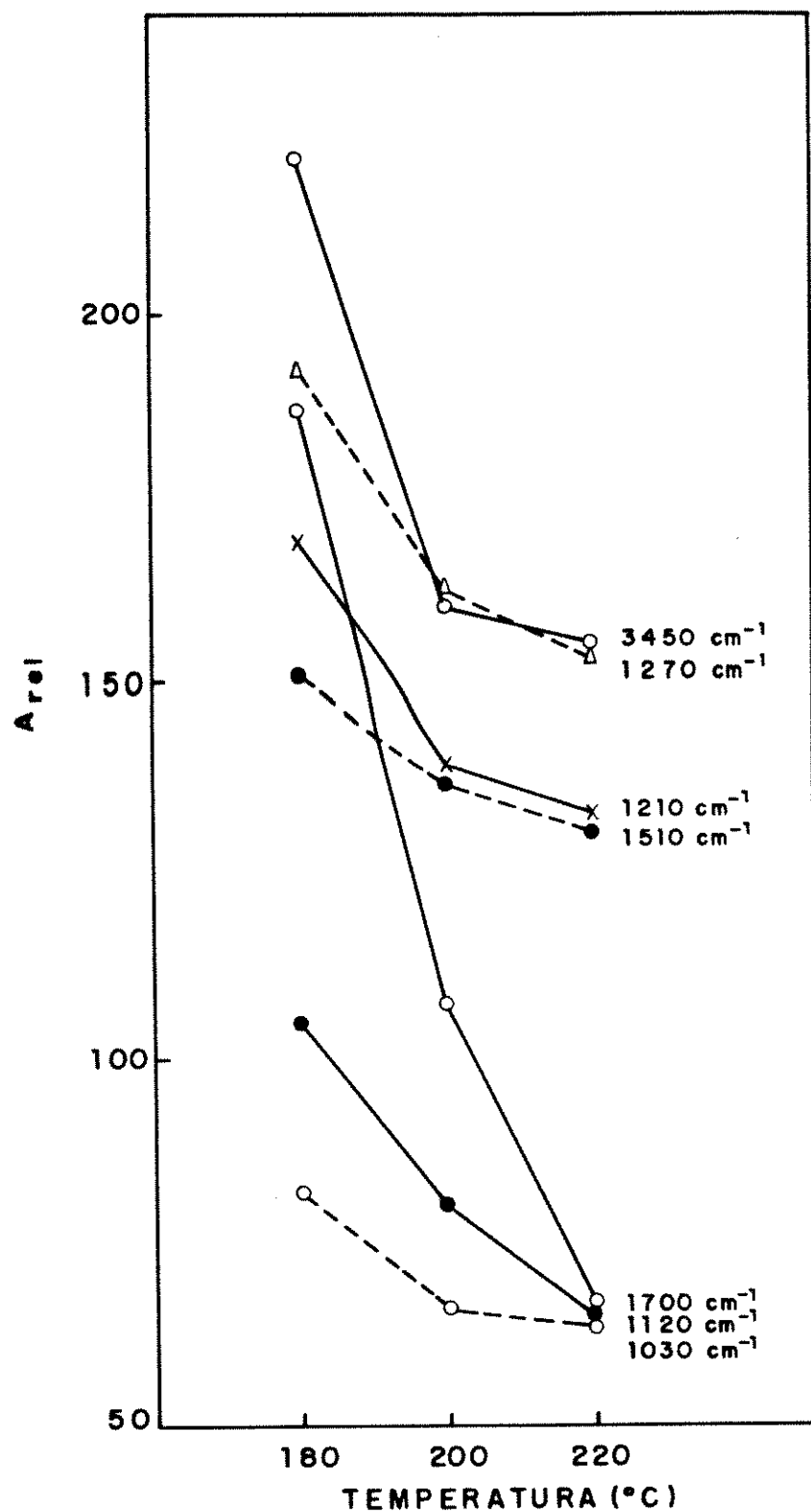


Figura 28: Absorbâncias relativas dos espectros de IV dos óleos em função da temperatura de reação

formados foi mais acentuado no intervalo de 180-200°C. Tais fatos mostram que a temperatura tem um importante efeito sobre a estrutura dos produtos líquidos. As absorbâncias relativas das bandas em 1.600, 860 e 820 cm^{-1} permaneceram inalteradas.

3.3.1.2 - LIQUEFAÇÃO NO REATOR CONTÍNUO EM CONDIÇÕES DE HIDROGENÓLISE

O espectro de absorção na região do infravermelho do Exp. nº C35 é mostrado na Figura 29. Observa-se na Figura 30 que as absorbâncias relativas das bandas em 3.450, 1.700 e 1.270 cm^{-1} diminuíram com o aumento da temperatura. Por outro lado, a banda devido a grupos aromáticos em 1.600 cm^{-1} tem sua intensidade aumentada, o que mostra uma melhora na aromaticidade dos produtos da reação. As absorbâncias relativas das outras bandas, permaneceram praticamente inalteradas. Considerando-se que as líxivias Rigesa II e III têm a mesma origem, observa-se pelas Figuras 28 e 30 que o efeito da temperatura nos produtos formados na liquefação foi mais expressivo para as reações em condições de hidrólise ácida, o que está compatível com o melhor rendimento em óleo dessas reações.

O efeito da pressão de reação na absorbância relativa das bandas de grupos contendo oxigênio é verificado principalmente através da diminuição da intensidade das bandas em 3.450, 1.700, 1.270 e 1.210 cm^{-1} . As absorbâncias relativas das outras bandas permaneceram inalteradas. A pressão de reação mostrou-se mais efetiva na absorbância relativa dos espectros

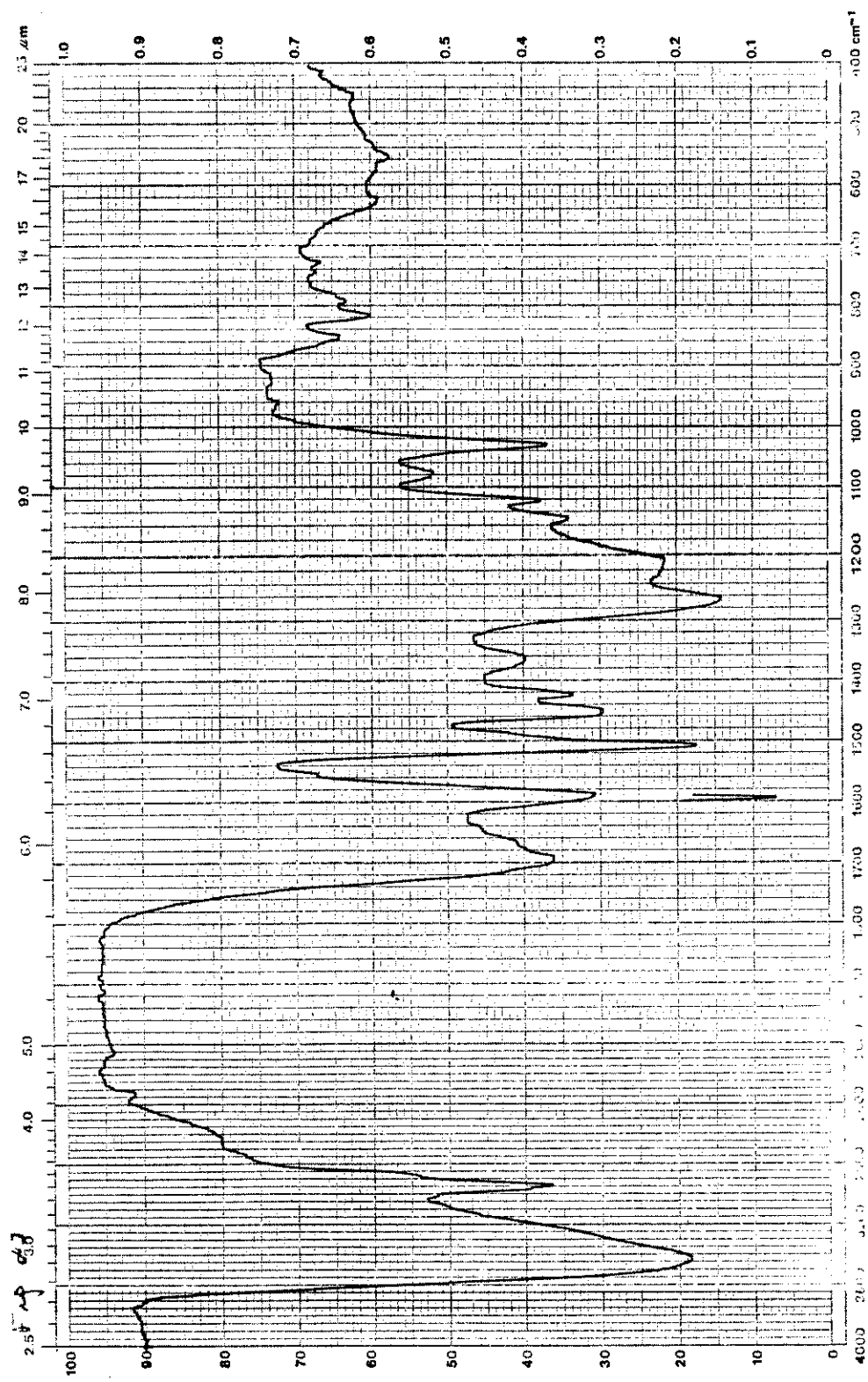


FIGURA 29: Espectro de IV do óleo pesado obtido no Exp. nº C35

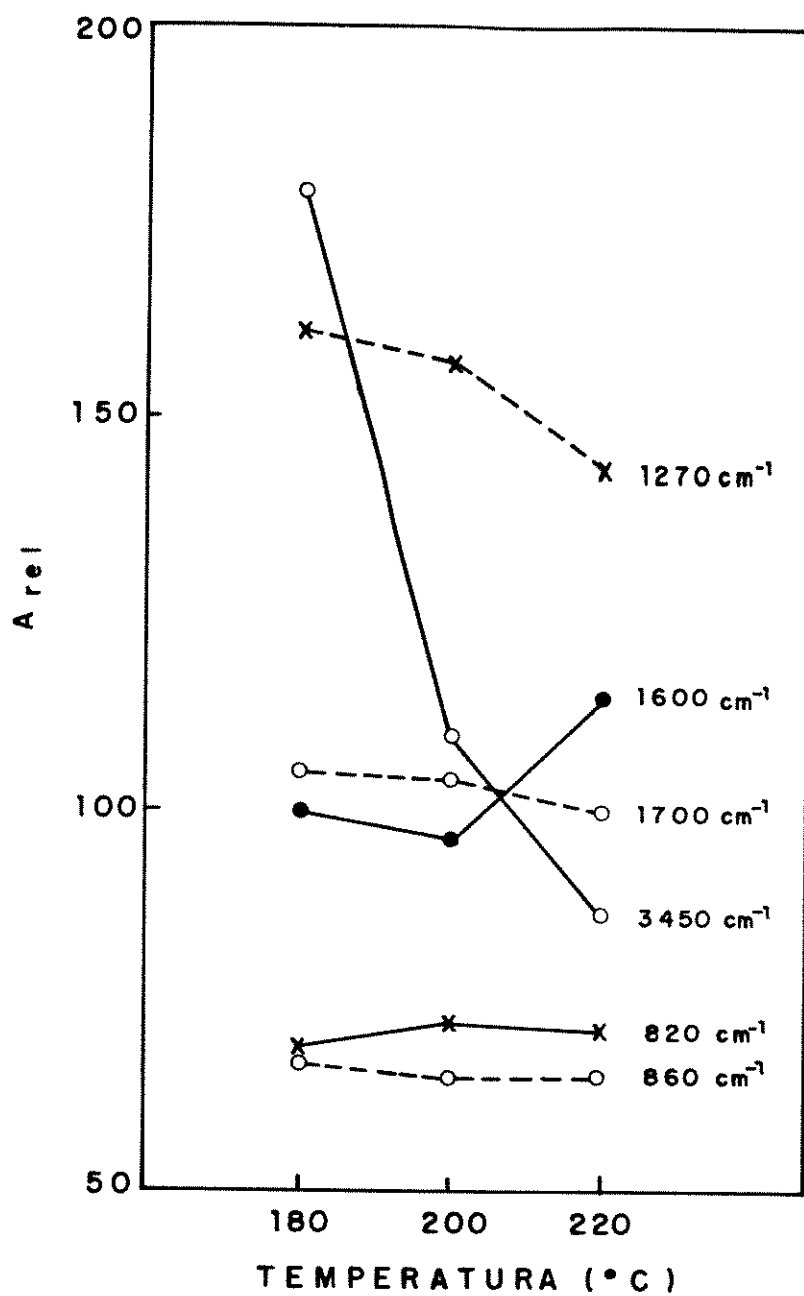


Figura 30: Absorbâncias relativas dos espectros de IV dos óleos em função da temperatura de reação.

de IV dos óleos de lixívia de madeiras moles do que nas duras (Champion II), daí o melhor rendimento em óleo em função da pressão na lixívia Rigesa III.

O aumento da quantidade de formiato de sódio no meio reacional provocou diminuição na absorbância relativa das bandas que contêm oxigênio, principalmente em 1.210, 1.120 e 1.030 cm^{-1} que estão relacionadas a ligações CO mais fracas. As intensidades das bandas em 3.450 e 1.700 cm^{-1} diminuíram levemente, e as outras permaneceram inalteradas.

3.3.2 - ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA PROTÔNICA

Os espectros de RMN^1H foram obtidos em solução de ácido trifluoracético com cerca de 0,2% de TMS. O espectro do óleo pesado obtido no Exp. nº C36 é mostrado na Figura 31. A atribuição dos sinais observados é mostrada na Tabela 25.

Considerando que se trata de misturas bastante complexas, procurou-se determinar a proporção relativa dos diversos prótons no óleo. Como aconteceu na caracterização dos óleos provenientes da lixívia de eucalipto (capítulo anterior), a variação na proporção dos prótons alifáticos e aromáticos nos óleos obtidos a partir da lixívia Rigesa II e III não foi significativa, mesmo considerando-se as várias condições estudadas nos reatores batelada e contínuo (Tabela 19, 21-23). São apresentados na Tabela 26 os dados referentes ao Exp. nº C36.

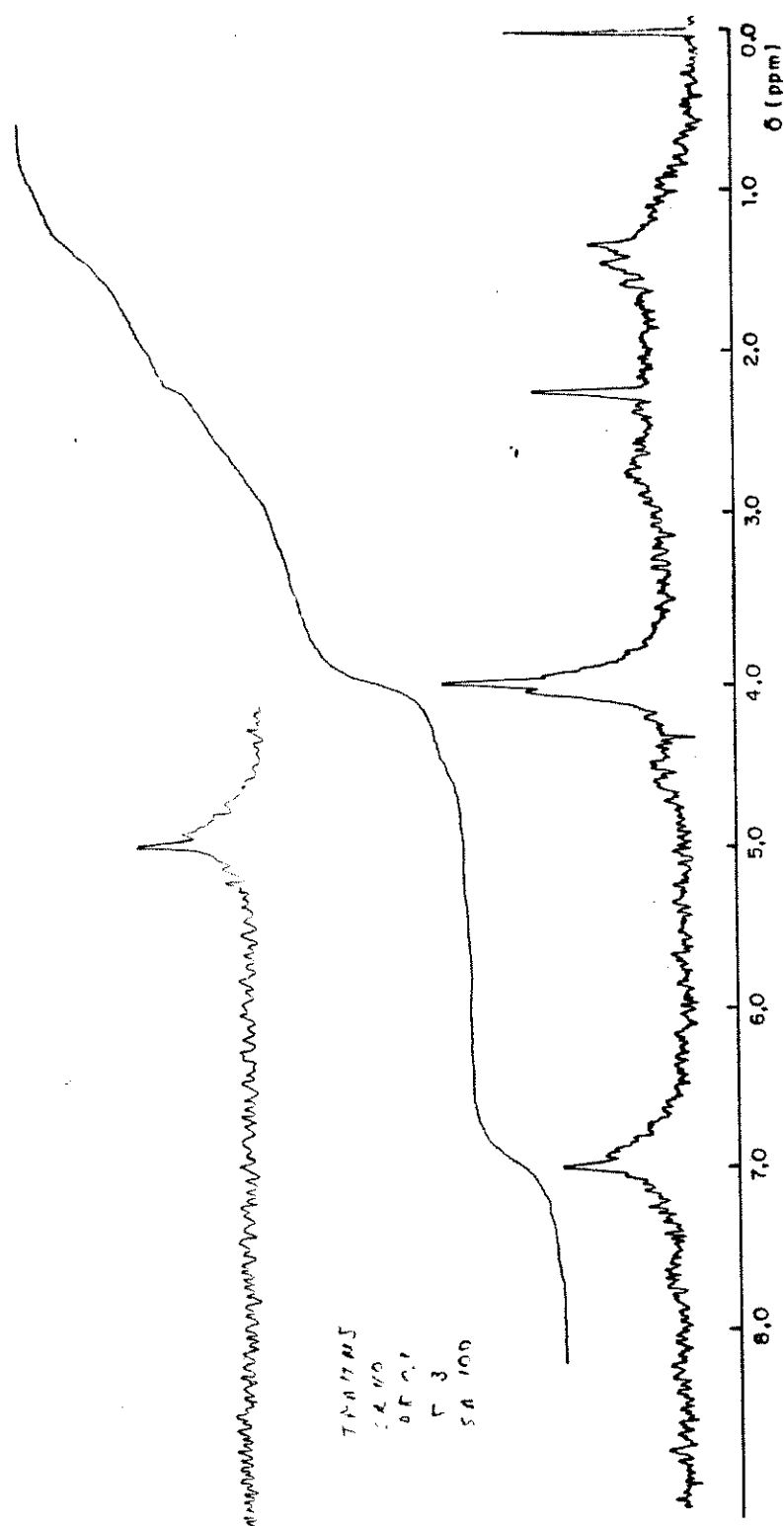


FIGURA 31: Espectro de RMN¹H do óleo pesado obtido no Exp. nº C₃₆.

TABELA 25: Atribuição dos conjuntos de sinais observados

Intervalo de deslocamento químico (ppm)	Situação do próton
0,7 - 1,2	Prótons em posição γ na unidade de fenilpropano.
1,2 - 3,0	Prótons metilênicos e metínicos (-CH ₂ e -CH saturados)
2,15 - 2,35	Prótons de acetato de fenila
3,0 - 4,6	Prótons de grupos metoxilas em uni- dades guaiacila e siringila
4,0 - 5,0	Prótons metilênicos e metínicos li- gados ao oxigênio
6,0 - 8,0	Prótons de grupos aromáticos

TABELA 26: Proporção relativa dos prótons do óleo pesado obtido no Exp. nº C₃₆.

(ppm)	Proporção relativa dos prótons
1,2 - 3,0	3
3,0 - 4,6	5
6,0 - 8,0	3

O óleo produzido pelas lixívia Rigesa II e III apresenta uma proporção relativa de prótons aromáticos e metoxílicos de 3:5, enquanto o da lixívia Champion (Tabela 18) apresenta 2:4. O que mostra uma percentagem menor de metoxila para o óleo obtido das lixívias Rigesa II e III, o que era esperado pois a madeira mole tem menor conteúdo de metoxilas que a dura.

3.3.3 - CAPACIDADE CALORÍFICA DOS ÓLEOS PESADOS

A capacidade calorífica dos óleos pesados obtidos da lixívia Rigesa II em condições de hidrólise ácida variou de 24,7 a 26,9 MJ kg⁻¹, sendo a média de 25,9 MJ kg⁻¹. Enquanto a capacidade calorífica dos óleos obtidos da lixívia Rigesa III no reator contínuo variou de 23,9 a 26,0 MJ kg⁻¹, com uma média de 25,1 MJ kg⁻¹. A liquefação da lixívia Rigesa II em condições de hidrólise ácida, produz óleos com melhores capacidades calorífi-

cas, devido ao maior efeito da desidratação nessas condições e com melhores rendimentos, que a liquefação em condições de hidrogenólise. A capacidade calorífica máxima é de $26,9 \text{ MJ kg}^{-1}$ para o Exp. nº 31.

3.3.4 - PRODUTOS SOLÚVEIS EM ÁGUA

Os produtos da conversão das lixívias Rigesa II e III e solúveis em água, apresentaram composição química semelhante aos produtos obtidos da conversão da lixívia Champion e discutida no capítulo anterior.

IV.4 - LIQUEFAÇÃO DIRETA DA LIGNINA HIDROLÍTICA DE EUCALIPTO, EM CONDIÇÕES DE HIDROGENÓLISE

O Ministério da Agricultura comprou da União Soviética uma planta para hidrólise ácida de madeira pelo processo Schöller, originalmente concebida para a hidrólise de coníferas. Tentou-se adaptar a mesma para a hidrólise de eucalipto. A planta foi operada pela COALBRA (Coque e Alcool do Brasil S/A) desde 1983. Depois de várias tentativas de resolver os problemas técnicos, a COALBRA foi desativada, porque o processo tornou-se economicamente inviável devido ao não aproveitamento da hemicelulose e da lignina (134).

A lignina hidrolítica obtida como resíduo insolúvel no processo de hidrólise ácida da madeira, apresenta-se como um polímero natural bastante condensado. Sua composição química após lavada, seca ao sol e moída, conforme descrito no procedimento, encontra-se na Tabela 4.

4.1 - NO REATOR BATELADA

4.1.1 - EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO

A análise termogravimétrica desta lignina, seca na estufa, (Figura 32) mostra que 4 a 5% do material é altamente volátil, constituindo-se principalmente de hidrocarbonetos e outros compostos de baixo peso molecular. Entre as temperaturas de 200 e 400°C ocorrem perdas de produtos de baixo peso molecular, como óxidos de carbono, devido a clivagem de ligações carbono-oxigênio e carbono-dióxido de carbono. Optou-se por estudar o efeito da temperatura na liquefação desta lignina, na faixa compreendida entre 200 e 300°C, para evitar perdas do formiato de sódio por decomposição. Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 27.

A conversão da lignina e o rendimento em óleo aumentaram com a temperatura até 270°C (Figura 33). Os produtos dos Exp. nº 44, 45 e 46 mostraram a mesma aparência escura e oleosa, com sólidos altamente condensados presentes. A 300°C (Exp. nº 47) formou-se um produto hidrofóbico, um óleo totalmente aderido às

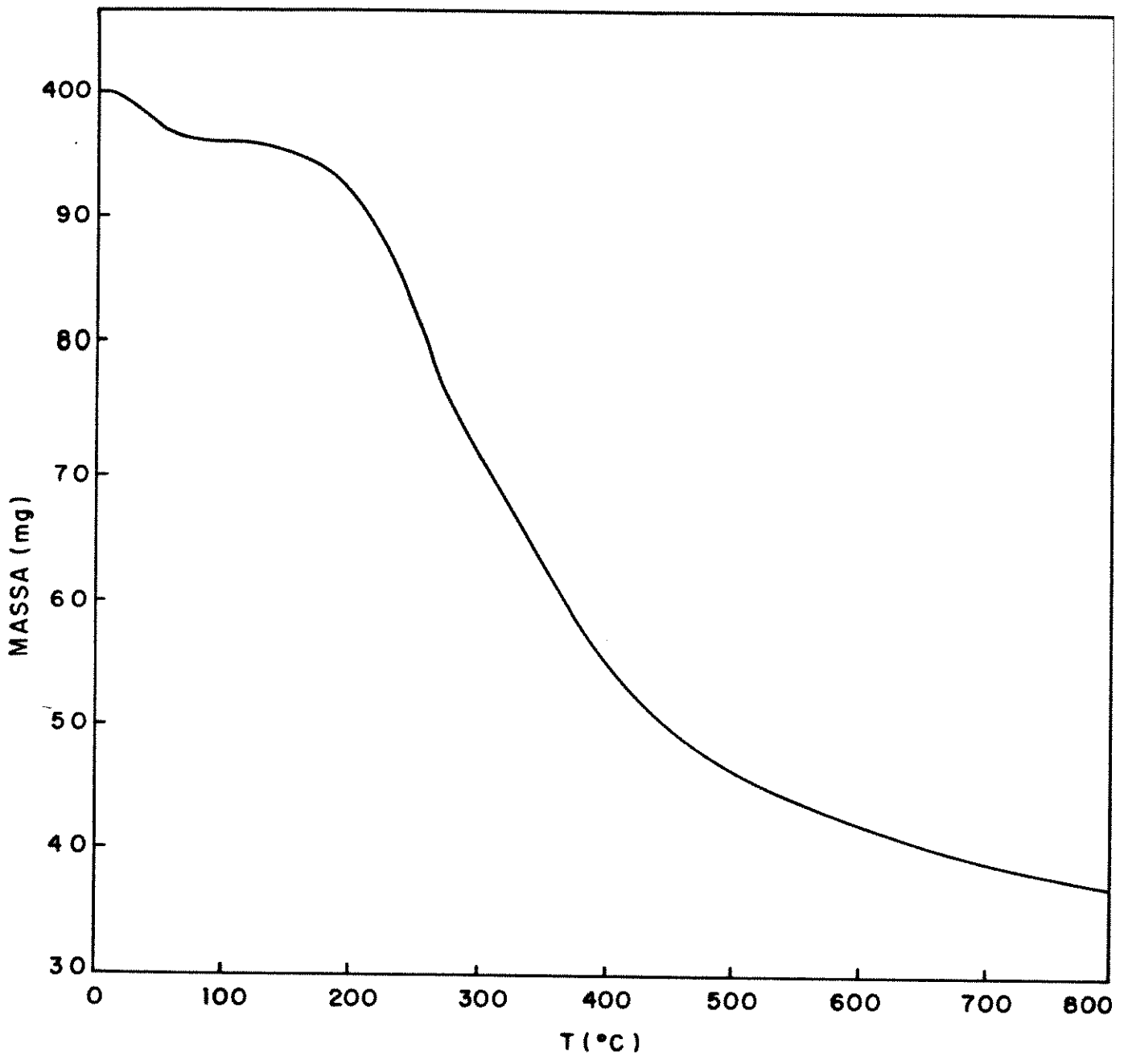


Figura 32: Curva termogravimétrica da lignina
hidrolítica de eucalipto.

TABELA 27: Efeito da temperatura de reação na conversão da lignina hidrolítica e no rendimento em óleo pesado.

(100,00 g de lignina, 400,00 g de água, pH da reação 9,0, 10% de formiato de sódio, pressão a quente de 13-14,5 MPa, tempo de reação de 30 min e pH de extração 5,0).

Exp. nº	Temperatura de reação (°C)	Pressão a frio (MPa)	pH final	Conversão (%)	Óleo pesado						
					Rendimento		Análise elementar				
					(g)	(%)	(%)C	(%)H	(%)S	(%)O ^d	H/C
44	200	6	7,4	26,9	14,4	18,3	64,6	6,2	0,2	29,0	1,15
45	240	5	7,8	43,1	27,9	36,6	66,8	6,0	0,2	27,0	1,08
46	270	4	8,3	49,3	34,0	44,8	67,2	6,3	0,2	26,3	1,13
47	300	3	8,5	48,3	22,4	30,0	68,2	7,0	0,2	24,6	1,23

^d Obtido por diferença

paredes da autoclave junto com o resíduo, enquanto a fase aquosa apresentou-se límpida, causando uma diminuição na conversão da reação e principalmente no rendimento em óleo. A máxima conversão da lignina foi de 49,3% a 270°C que, comparada com as conversões conseguidas para as lixívias negras estudadas nos capítulos anteriores, é relativamente baixa. Isto se deve principalmente à alta reticulação da lignina hidrolítica devido às condições severas (4 hs a 190°C) a que foi submetida no processo de hidrólise da madeira.

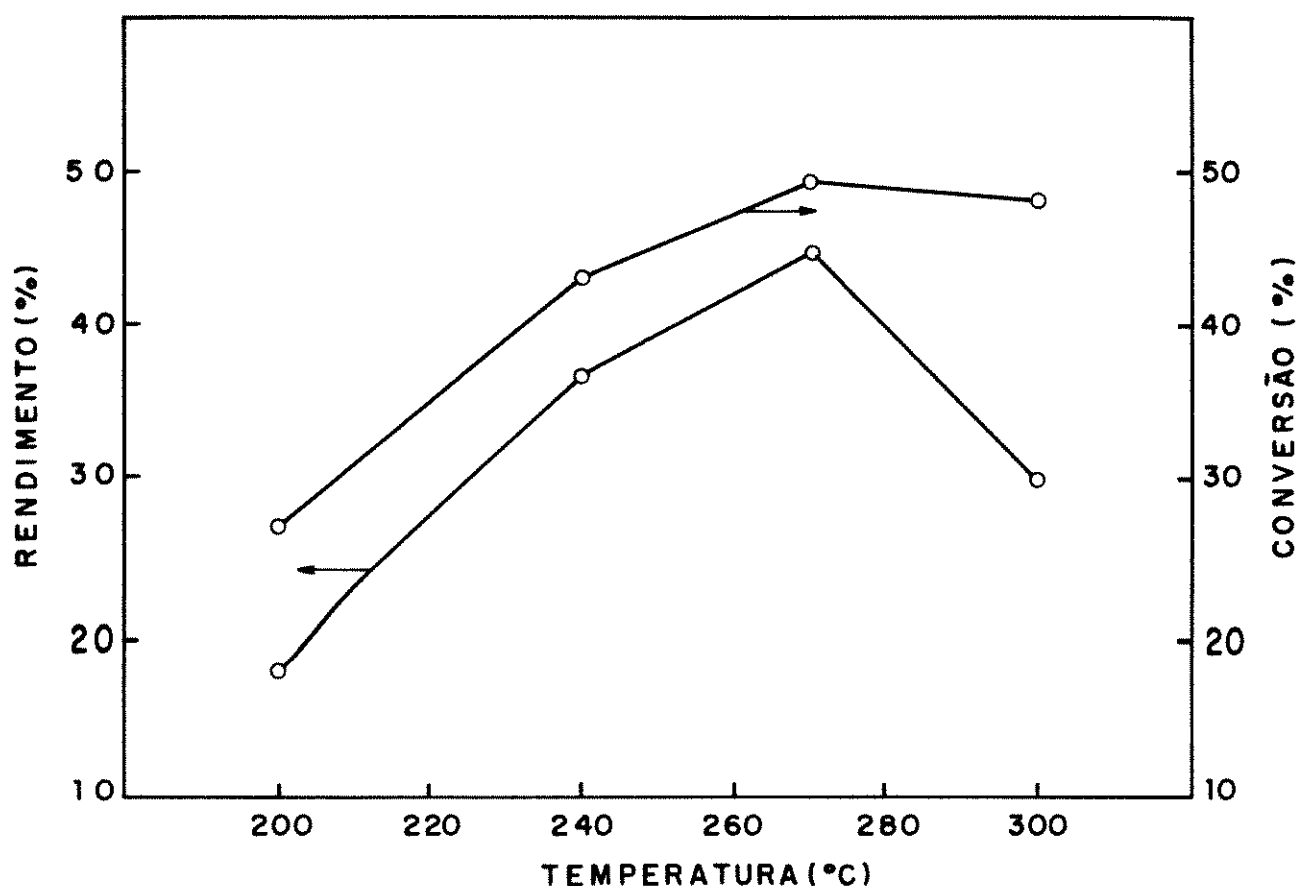


Figura 33 - Efeito da temperatura da reação na conversão da lignina hidrolítica e no rendimento em óleo.

Esta lignina fornece um bom rendimento em óleo pesado quando comparado com os obtidos na liquefação das lixívias negras Champion I e II e Rigesa II e III, em condições de hidrogenólise. A queda no rendimento em óleo a 300°C pode ser atribuída a reações secundárias ocorridas durante o resfriamento da autoclave, visto que não foi observada queda de rendimento no reator contínuo. O óleo obtido nestas condições apresenta um conteúdo de carbono, hidrogênio e relação atômica H/C maiores que os

encontrados à temperaturas mais baixas. Constata-se um crescimento maior na percentagem de carbono e hidrogênio do óleo, devido à formação de produtos hidrofóbicos.

As reações de liquefação direta da lignina hidrolítica realizadas nas temperaturas de 270 e 300°C produziram gás, principalmente CO₂, conforme detectado por cromatografia gasosa. Após o resfriamento da autoclave, a pressão final no seu interior foi maior que a inicial. A formação de CO₂ é confirmada pelo aumento do pH dos produtos da reação com a temperatura, devido à formação de menor quantidade de ácidos carboxílicos.

4.1.2 - EFEITO DO pH DA REAÇÃO

Foi estudado o efeito do pH do meio reacional no rendimento em óleo, nas condições operacionais do Exp. nº 46 (Tabela 27), que havia mostrado o melhor rendimento. Os resultados encontram-se na Tabela 28.

A conversão da lignina e o rendimento em óleo aumentaram com a diminuição do pH do meio reacional (Figura 34).

Com o pH da reação igual a 5,0 obteve-se o melhor rendimento em óleo, 47,1%, o qual contém o menor conteúdo de oxigênio, 26,2%. O aumento no rendimento pode ser explicado pela maior facilidade de ataque do formiato, quando a lignina encontra-se na forma protonada e mais reativa. O pH dos produtos da reação mostrou-se independente do pH inicial, devido ao efeito tampão exercido pelos ácidos carboxílicos formados.

Tabela 28: Efeito do pH da reação na conversão da lignina hidrolítica e no rendimento em óleo.

(100,00 g de lignina, 400,00 g de água, 10% de formiato de sódio, temperatura de 270°C, pressão a quente 13-14,5 MPa, tempo de reação de 30 min e pH de extração 5,0).

Exp. nº	pH da reação	pH final	Conversão (%)	Óleo pesado						
				Rendimento		Análise elementar *				
				(g)	(%)	(%) C	(%) H	(%) O ^d	H/C	
48	10,7	8,4	46,5	32,8	42,6	66,2	6,1	27,5	1,11	
46	9,0	8,3	49,3	34,0	44,8	67,2	6,3	26,3	1,13	
49	7,0	8,2	50,2	34,4	44,9	66,5	6,4	26,9	1,16	
50	5,0	8,2	53,4	35,6	47,1	67,4	6,2	26,2	1,11	

^d = Obtido por diferença

* (%)S = 0,2

Para o rendimento percentual do Exp. nº 50 s = 2,5.

As percentagens de carbono e hidrogênio nos óleos foram semelhantes às encontradas para os óleos da lixívia Champion I, também de eucalipto e obtidos numa temperatura de 300°C (Tabela 12). Isto mostra que a conversão da lignina obtida por processos diferentes, em condições de hidrogenólise, conduz a um mesmo tipo de óleo.

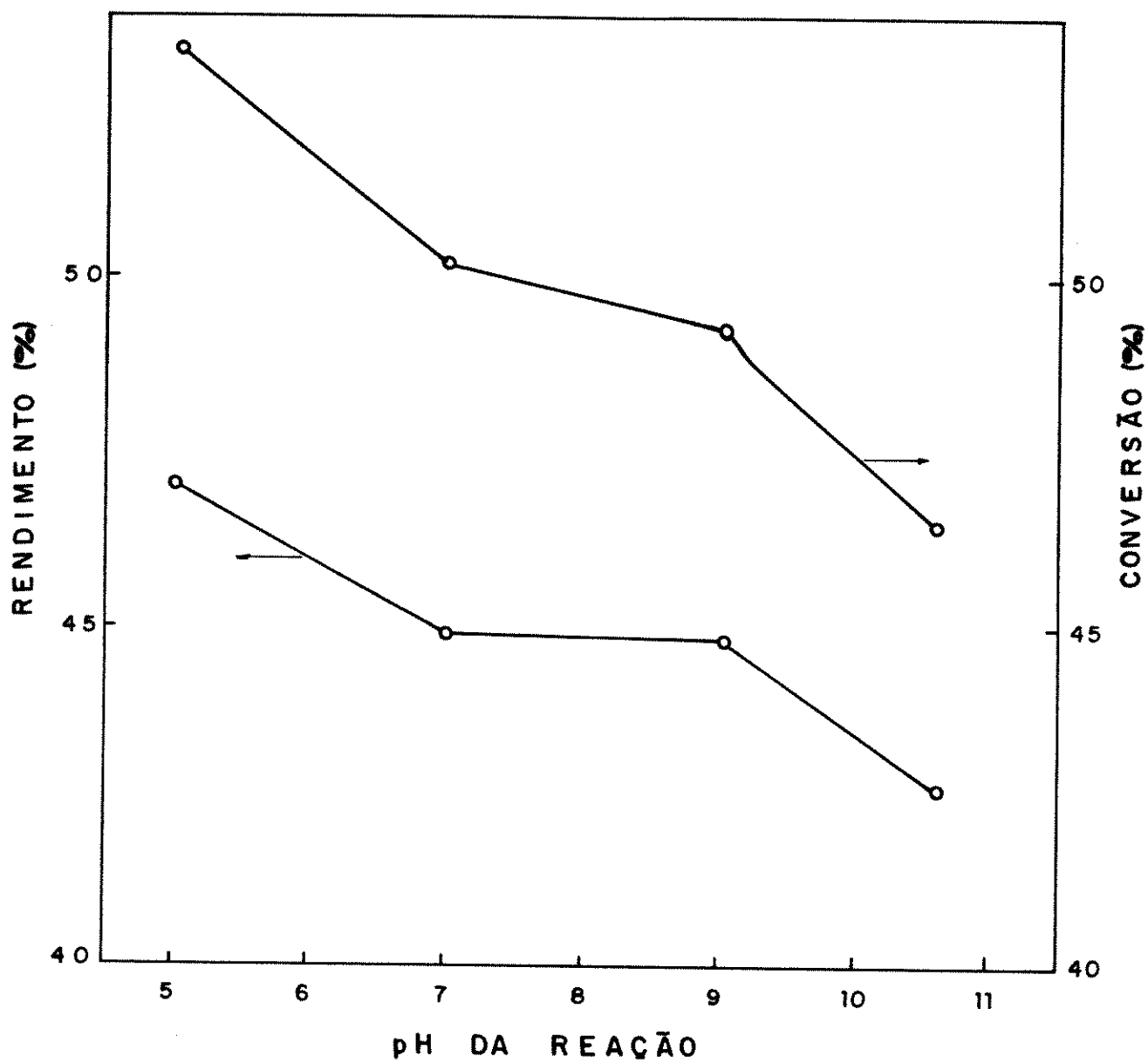


Figura 34 - Efeito do pH do meio reacional na conversão da lignina hidrolítica e no rendimento em óleo pesado.

4.1.3 - EFEITO DO pH DE EXTRAÇÃO DA FASE ORGÂNICA

Foi verificado o efeito do pH de extração da fase orgânica no rendimento em óleo. Foram feitas três reações nas mesmas condições, e em cada uma delas o óleo foi extraído em um pH diferente. Os resultados são apresentados na Tabela 29. As condições reacionais são as mesmas da Tabela 28.

Tabela 29: Efeito do pH de extração no rendimento em óleo pesado.

Ex no	pH extração	Rendimento em óleo	
		(g)	(%)
46	5,0	34,0	44,8
51	7,0	26,3	35,1
52	8,4	21,5	28,2

Como foi observado na liquefação da lixívia negra, o ajuste do pH dos produtos da reação antes da extração da fase orgânica, é muito importante, pois a protonação dos mesmos facilita sua extração pelos solventes orgânicos. O rendimento em óleo aumentou de 28,2% para 44,8% quando o pH de extração abaxou de 8,4 (pH final da reação) para 5,0.

4.1.4 - BALANÇO DE MASSA

O balanço de massa do Exp. nº 49, realizado em condições de hidrogenólise na autoclave, é apresentado na Tabela 30.

TABELA 30: Balanço de massa do Exp. nº 49

Entrada material		Saída material	
(g)		(g)	
Lignina hidrolítica	100,00	Óleo pesado	34,40
Água	400,00	Fase aquosa	424,41
Hidróxido de Sódio	10,72	Resíduo	45,21
Formiato de Sódio	8,74		
Total	519,46	Total	504,02

A recuperação dos produtos da reação na saída da autoclave foi de 97,03%. Não foi incluído no balanço de massa o gás produzido na reação. A percentagem de recuperação média dos produtos dos diversos experimentos foi de 96,22%. Essa perda de 15,44 g pode ser atribuída a vários fatores como: evaporação da fase aquosa, perda de gases e de substâncias orgânicas extraídas pelo solvente e perda de material não convertido, retido no reator.

4.2 - NO REATOR CONTÍNUO

Inicialmente, tentou-se reagir uma suspensão água/lignina hidrolítica com cerca de 20% de sólidos. Houve dificuldades na operação da bomba dosadora B₂, devido à gelatinização da suspensão no reservatório R₁ a 60°C, com consequente aumento da viscosidade do meio reacional. A suspensão foi então bombeada a frio, passando sem problemas pelo pré-aquecedor P, mas entupindo o reator tubular R₃ logo no seu início, devido à gelatinização e condensação do material sólido. Resolveu-se diminuir a percentagem de sólidos na suspensão água/lignina hidrolítica para cerca de 5%. DAVIS (107), estudando a liquefação de biomassas em reator contínuo, chamou a atenção para a dificuldade de se bombear meios reacionais deste tipo, já com 10% de sólidos, em meio aquoso ou não. Apesar da melhor conversão da lignina e do rendimento em óleo ser no pH 5,0, os experimentos foram realizados em pH 9,0 para evitar o aumento da viscosidade do meio reacional, pelo abaixamento do pH.

Estudou-se, primeiramente, o efeito da temperatura na liquefação da lignina hidrolítica, no reator contínuo, com pH do meio reacional 9,0 e pressão de 10 MPa. Variou-se depois a pressão de reação entre 8 e 12 MPa, com a temperatura em 300°C, e finalmente verificou-se a importância da quantidade do sal de formiato adicionado, com a reação se processando a 300°C e 10 MPa. Os resultados encontram-se na Tabela 31.

Observa-se que houve aumento da conversão da lignina hidrolítica e do rendimento em óleo com o aumento da tempe-

TABELA 31: Efeito da temperatura, pressão e quantidade de formiato de sódio na conversão da lignina hidrolítica e no rendimento em óleo pesado.
(18 kg de uma suspensão água/lignina 19:1, pH de reação 9,0 e de extração 5,0; tempo de residência médio de 30 min)

Exp. nº	Temperatura de reação (°C)	Pressão de reação (MPa)	Quantidade de formiato (%)	Conversão (%)	Óleo pesado				
					Rendimento (%)	Análise elementar*			
						(%)C	(%)H	(%) O ^d	H/C
C ₅₃	250	10	10	44,6	38,3	62,5	6,0	31,3	1,15
C ₅₄	270	10	10	50,5	44,3	63,7	6,1	30,0	1,15
C ₅₅	300	10	10	56,4	50,1	64,7	6,1	29,0	1,13
C ₅₆	300	8	10	54,5	47,9	64,1	6,2	29,5	1,16
C ₅₅	300	10	10	56,4	50,1	64,7	6,1	29,0	1,13
C ₅₇	300	12	10	65,4	61,0	66,2	6,1	27,5	1,11
C ₅₈	300	10	5	49,9	42,9	63,4	6,1	30,3	1,16
C ₅₅	300	10	10	56,4	50,1	64,7	6,1	29,0	1,13
C ₅₉	300	10	15	59,8	54,3	65,4	6,2	28,2	1,14

^d Obtido por diferença

* (%)S = 0,2

ratura da reação, da pressão e da quantidade de formiato de sódio adicionado ao meio reacional (Figura 35). O aumento da conversão da reação com a pressão se deve a uma maior degradação estrutural da lignina. Já foi observado na liquefação de lixívilas negras que o aumento da quantidade do redutor favorece a conversão.

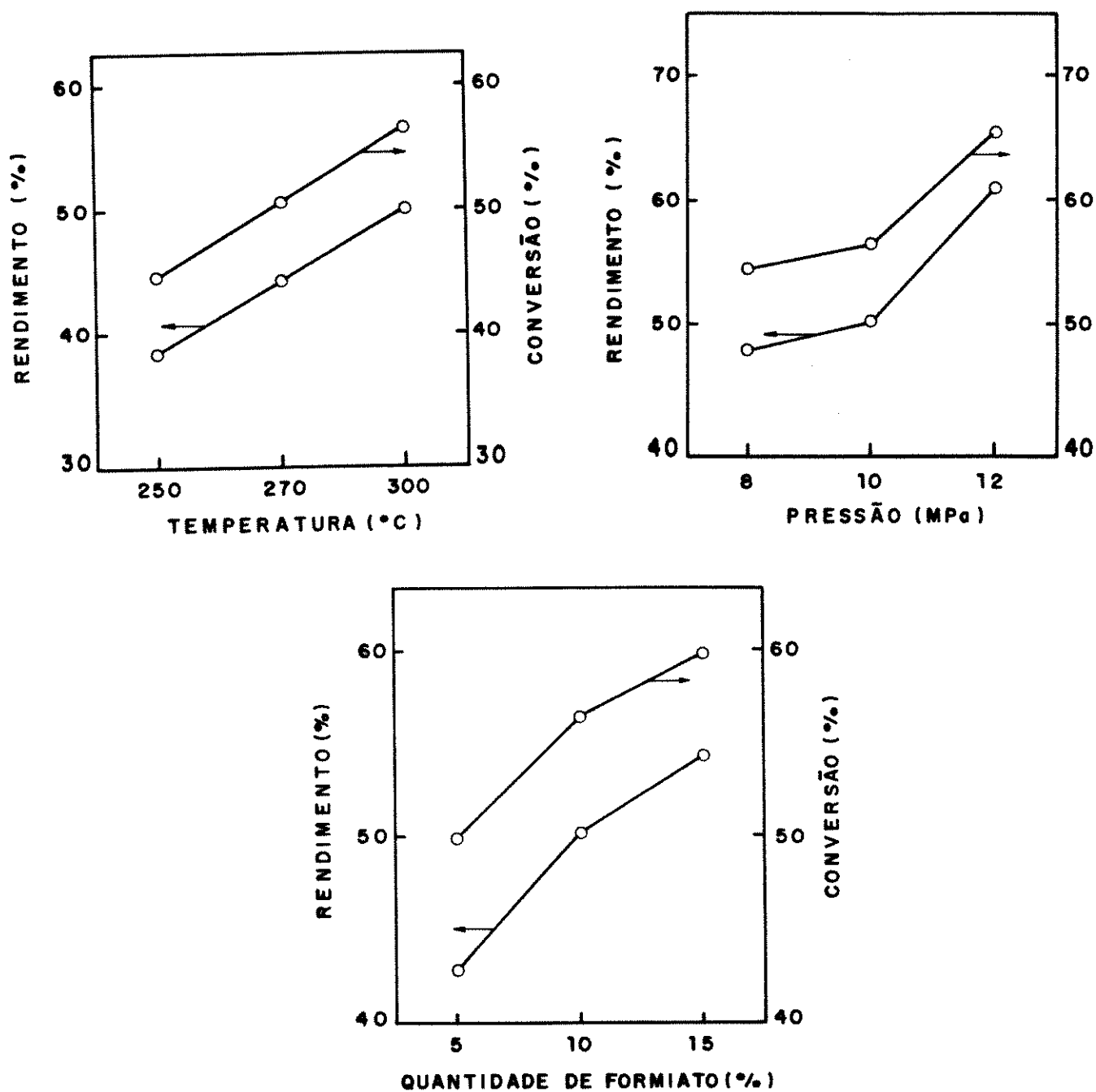


Figura 35: Efeito da temperatura, pressão e quantidade de formiato de sódio na conversão da lignina hidrolítica e no rendimento em óleo pesado.

Na reação realizada em 300°C no reator contínuo houve pouca formação de produtos hidrofóbicos, o que evitou a queda na conversão e no rendimento em óleo. O rápido esfriamento dos produtos da reação para 32°C, impede reações de condensação. Pela análise elementar dos óleos obtidos, houve perda de oxigênio na forma de gás carbono ou água, com o aumento da temperatura, provavelmente dando formação a éteres na autoclave. Apesar das baixas conversões da lignina hidrolítica, que podem causar problemas de entupimento no reator contínuo, os rendimentos em óleo desta lignina (máximo 61,0%) podem ser considerados bons. Glesen (71-73) conseguiu de 40 a 50% de rendimento em óleo, na hidrogenação de lignina hidrolítica, na ausência de catalisador, sob pressão de 34-68 MPa de hidrogênio a 350°C. Tarabanko et al. (84) conseguiram rendimentos de até 82% na liquefação de lignina hidrolítica em metanol, na presença de catalisadores. Gonçalves e Schuchardt (135) utilizaram como pré-tratamento na liquefação de lignina hidrolítica, irradiação com micro-ondas e ultra-som. Houve uma melhora de cerca de 10% no rendimento em óleo devido a irradiação com micro-ondas e a irradiação ultrassônica praticamente não afetou o rendimento.

Marangoni Borges e Schuchardt (136) relataram a liquefação de lignina hidrolítica de eucalipto na presença de solventes próticos e apróticos, com o uso de catalisadores. O rendimento em óleo aumentou com o aumento da pressão de hidrogênio para solventes apróticos. O rendimento em óleo também cresceu com o aumento da densidade dos solventes. O catalisador afeta a reação realizada na presença de solventes apróticos.

A maior parte da matéria-prima convertida se transformou em óleo (Figura 35), ao contrário do que aconteceu com as lixívias negras provenientes do processo de polpação Kraft. A maior diluição da suspensão água/lignina (5% de sólidos), usada no reator contínuo, conduziu a melhores rendimentos em óleo que a autoclave, mas os óleos apresentaram maior conteúdo de oxigênio (fato verificado também na liquefação das lixívias negras), com um mínimo de 27,5% contra 24,6% para os óleos obtidos em autoclave. Meier et al. (109) estudando a liquefação direta de lignina organosolv (menos degradada e mais reativa) de bagaço de cana por hidrogenação catalítica encontrou 27,2% de oxigênio no óleo produzido.

As melhores condições de conversão da lignina e rendimento em óleo foram conseguidas a 300°C e 12 MPa. Não foram feitas reações em temperaturas acima de 300°C devido à decomposição do formiato de sódio.

4.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA LIQUEFAÇÃO DIRETA DA LIGNINA HIDROLÍTICA DE EUCALIPTO

4.3.1 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO. ANÁLISE QUANTITATIVA

A Figura 36 mostra o espectro de IV do óleo pesado obtido no Exp. nº C57. As absorbâncias relativas foram calculadas a partir dos espectros de IV dos óleos produzidos na liquefação

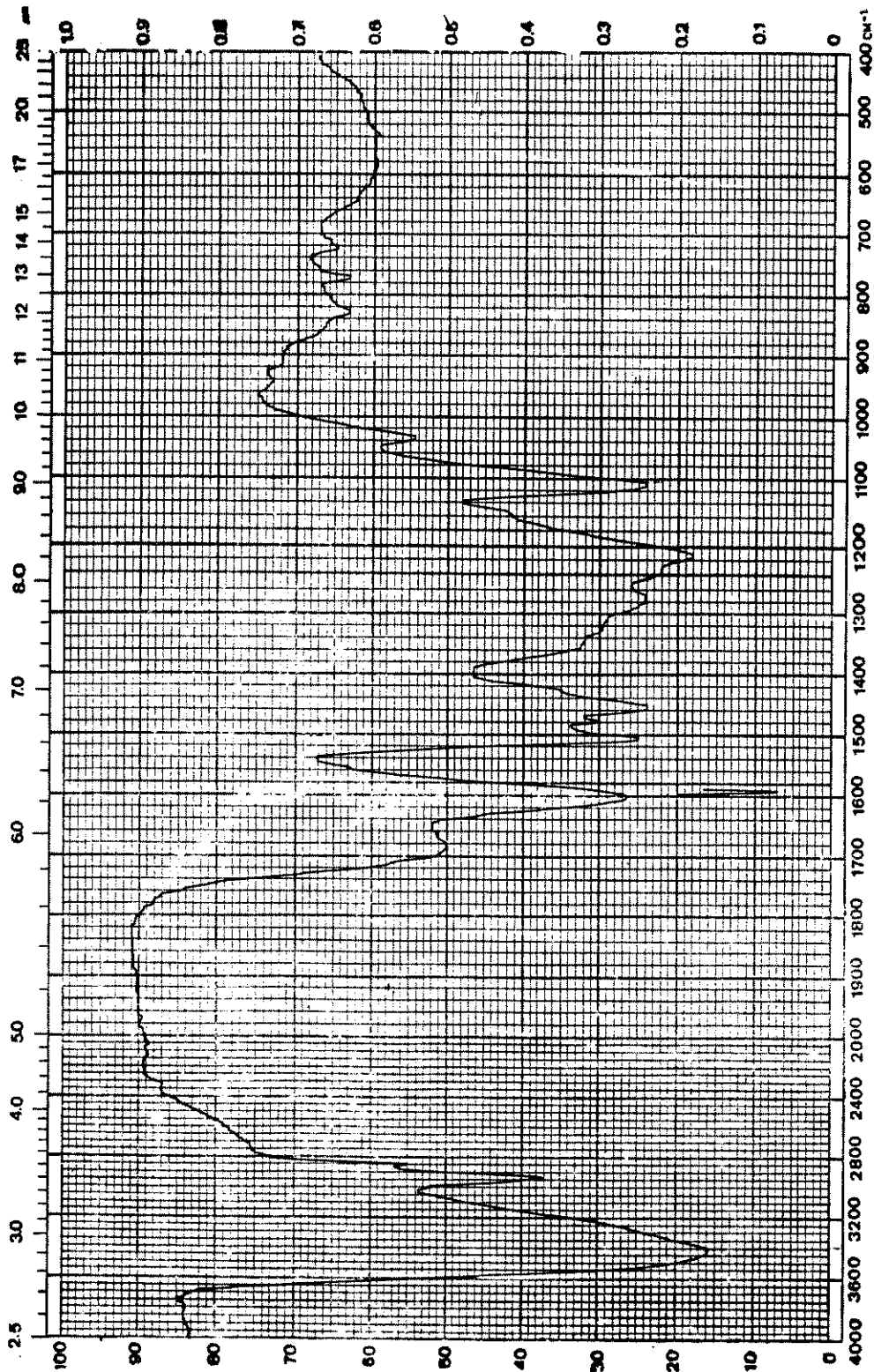


FIGURA 36: Espectro de IV do óleo pesado obtido no Exp. nº C₅₇.

da lignina em função de parâmetros como temperatura, pH do meio reacional, pressão de reação e quantidade de formiato de sódio. Foram usadas as bandas em 3450, 1690, 1600, 1510, 1280, 1220, 1110, 1040, 830 e 780 cm^{-1} , características de ligações C-O e de grupos aromáticos, a fim de se verificar o efeito de tais parâmetros nas ligações C-O e no caráter aromático dos produtos. Como referência usou-se a banda de deformação C-H assimétrica em 1460 cm^{-1} .

Os espectros de IV dos óleos obtidos a partir da lignina hidrolítica apresentaram pouca variação nas intensidades das bandas, em função da mudança nos parâmetros reacionais, provavelmente pelo fato da lignina ser muito condensada.

As absorbâncias relativas das bandas de grupos contendo oxigênio em 3450, 1690, 1280, 1110 e 1040 cm^{-1} diminuíram com o aumento da temperatura (Tabela 31), sendo que as bandas em 1690 e 1110 cm^{-1} apresentaram decréscimo um pouco mais acentuado. A diminuição na intensidade destas bandas se deve a reações de desidratação e descarboxilação ocorridas no meio reacional. Houve um leve aumento na intensidade da banda em 780 cm^{-1} , mostrando uma melhora na aromaticidade dos produtos da reação (132).

O efeito da variação do pH no meio reacional (Tabela 28) nas absorbâncias relativas das bandas dos espectros de IV dos óleos encontra-se na Figura 37. Houve uma diminuição na intensidade das bandas em 3450, 1220, 1040 e 780 cm^{-1} , sendo que a intensidade da banda em 1040 cm^{-1} , característica de ligações C-O fracas, diminuiu mais intensamente. A intensidade das outras bandas permaneceu praticamente inalterada.

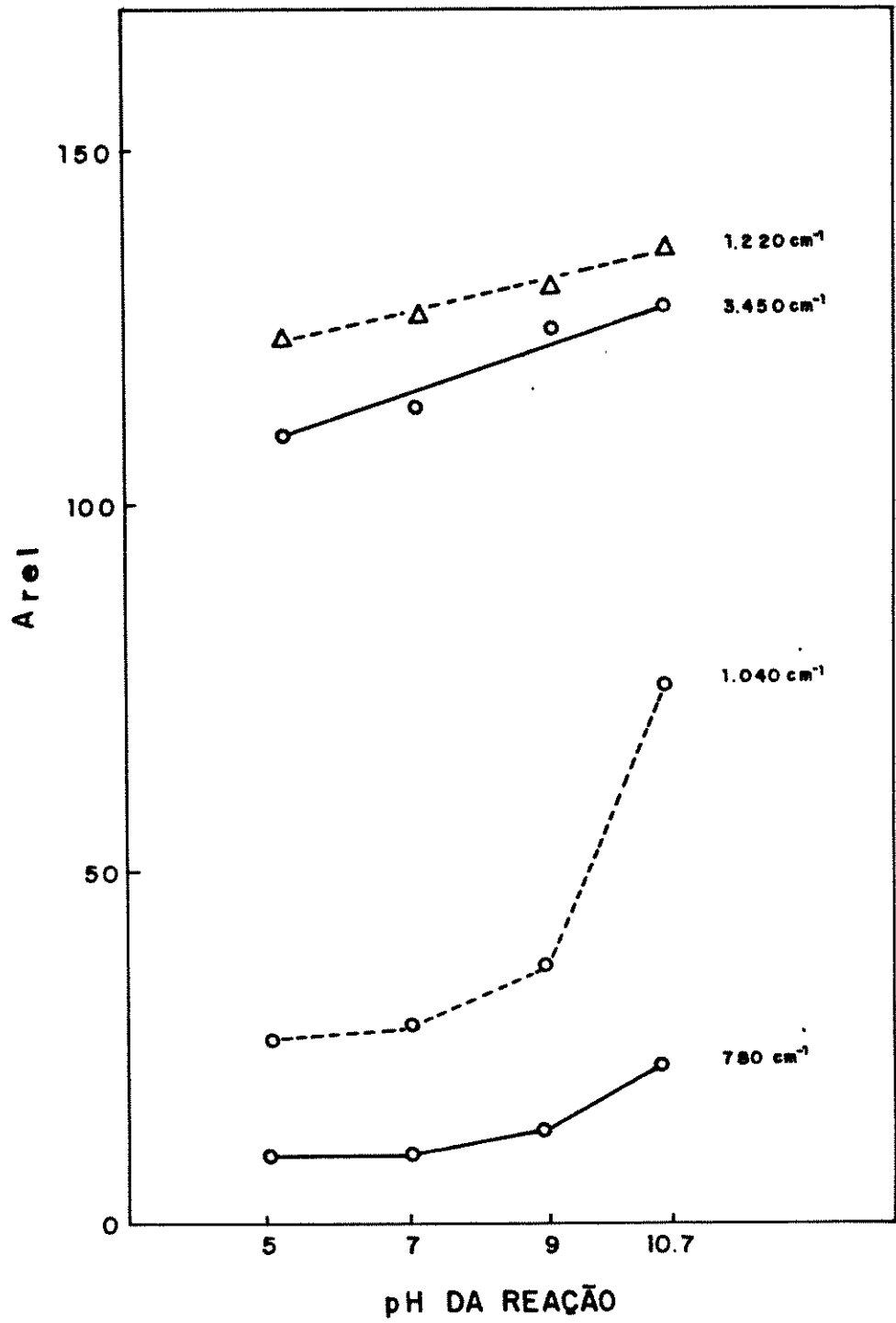


Figura 37: Absorbâncias relativas dos espectros de IV dos óleos em função do pH de reação.

O efeito da variação da pressão (Tabela 31) na intensidade das bandas foi pequeno. As absorbâncias relativas das bandas em 3450 e 1280 cm^{-1} diminuíram levemente, enquanto que a intensidade da banda em 780 cm^{-1} teve um leve aumento. As absorbâncias relativas das outras bandas ficaram praticamente inalteradas.

O aumento da quantidade de formiato de sódio adicionado ao meio reacional (Tabela 31) provocou uma leve diminuição na absorbância relativa das bandas em 1220, 1110 e 1040 cm^{-1} , características de ligações C-O fracas. A intensidade das outras bandas permaneceu praticamente inalterada. Observou-se que os parâmetros reacionais como temperatura, pH da reação, pressão e quantidade de formiato de sódio afetam a conversão da lignina e o rendimento em óleo, mas afetam bem pouco as intensidades das bandas de IV dos óleos pesados obtidos em condições de hidrogenólise. Isto está de acordo com a pequena variação do conteúdo de oxigênio no óleo obtido em função da variação dos parâmetros mencionados.

4.3.2 - ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA PROTÔNICA

Os espectros de RMN^1H foram obtidos em solução de clorofórmio deuterado com cerca de 0,2% de TMS. O espectro do óleo pesado obtido no Exp. nº C57 encontra-se na Figura 38. A atribuição dos sinais observados e a proporção relativa dos prótons são mostradas na Tabela 32. Não houve variação significativa

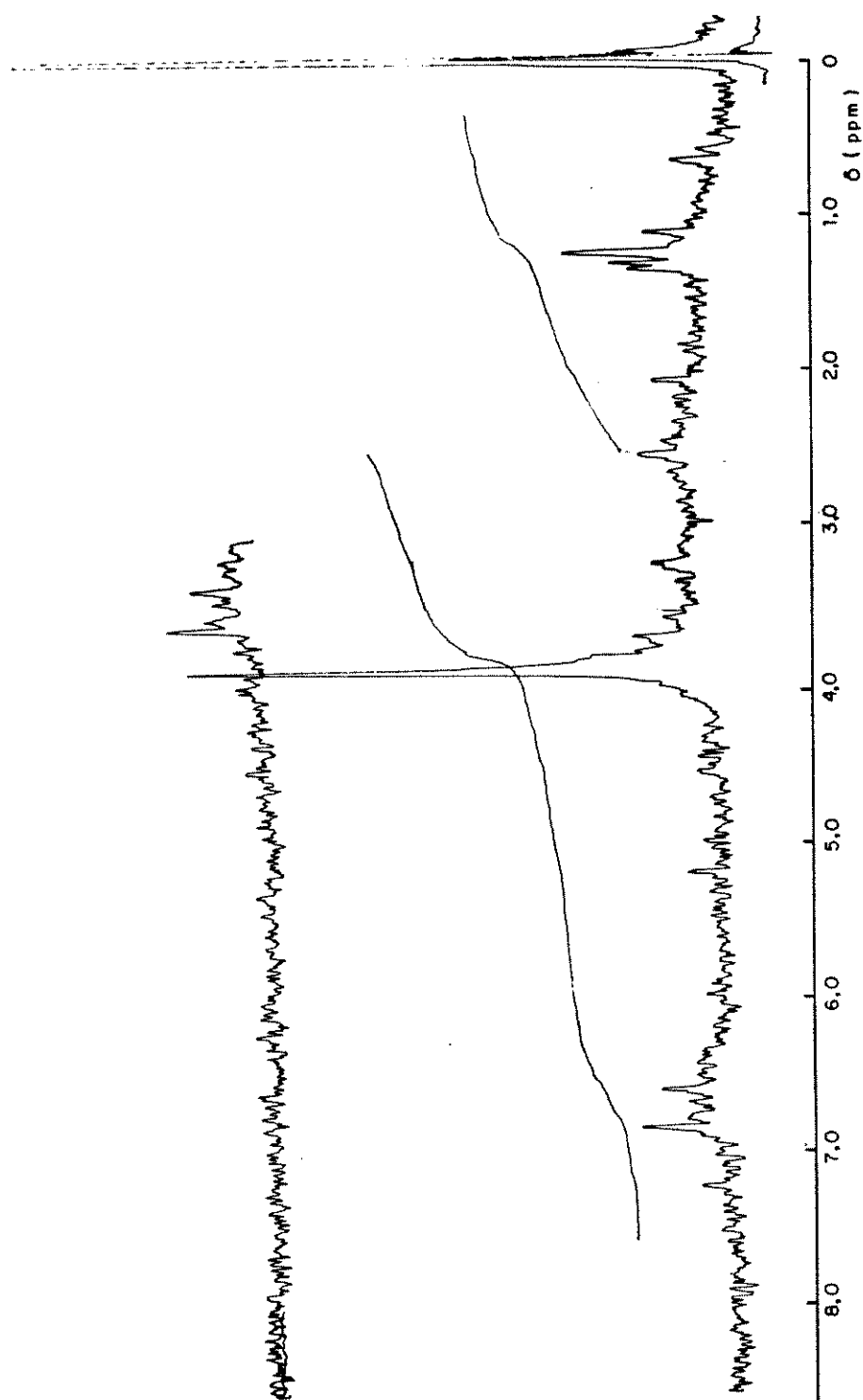


FIGURA 38: Espectro de RMN^1H do óleo pesado obtido no Exp. nº C57.

TABELA 32: Atribuição dos conjuntos de sinais observados e proporção relativa dos prótons do óleo pesado obtido no Exp. nº C57.

Intervalo de deslocamento químico (ppm)	Situação do próton	Proporção relativa dos prótons
0,5 - 1,5	Prótons de grupos metilas ligados a carbonos saturados ou aneis aromáticos.	2
1,5 - 3,0	Prótons metilênicos nos mais variados tipos de estrutura e acetila.	2
3,0 - 4,6	Prótons de grupos metoxilas em unidades guaiacila e sirin-gila e $-CH_2-O$.	3
6,0 - 7,0	Prótons de grupos aromáticos e olefínicos.	1

na proporção dos diversos prótons, com a variação das condições de reação. A curva de integração não permite uma avaliação exata da percentagem dos tipos de prótons encontrados.

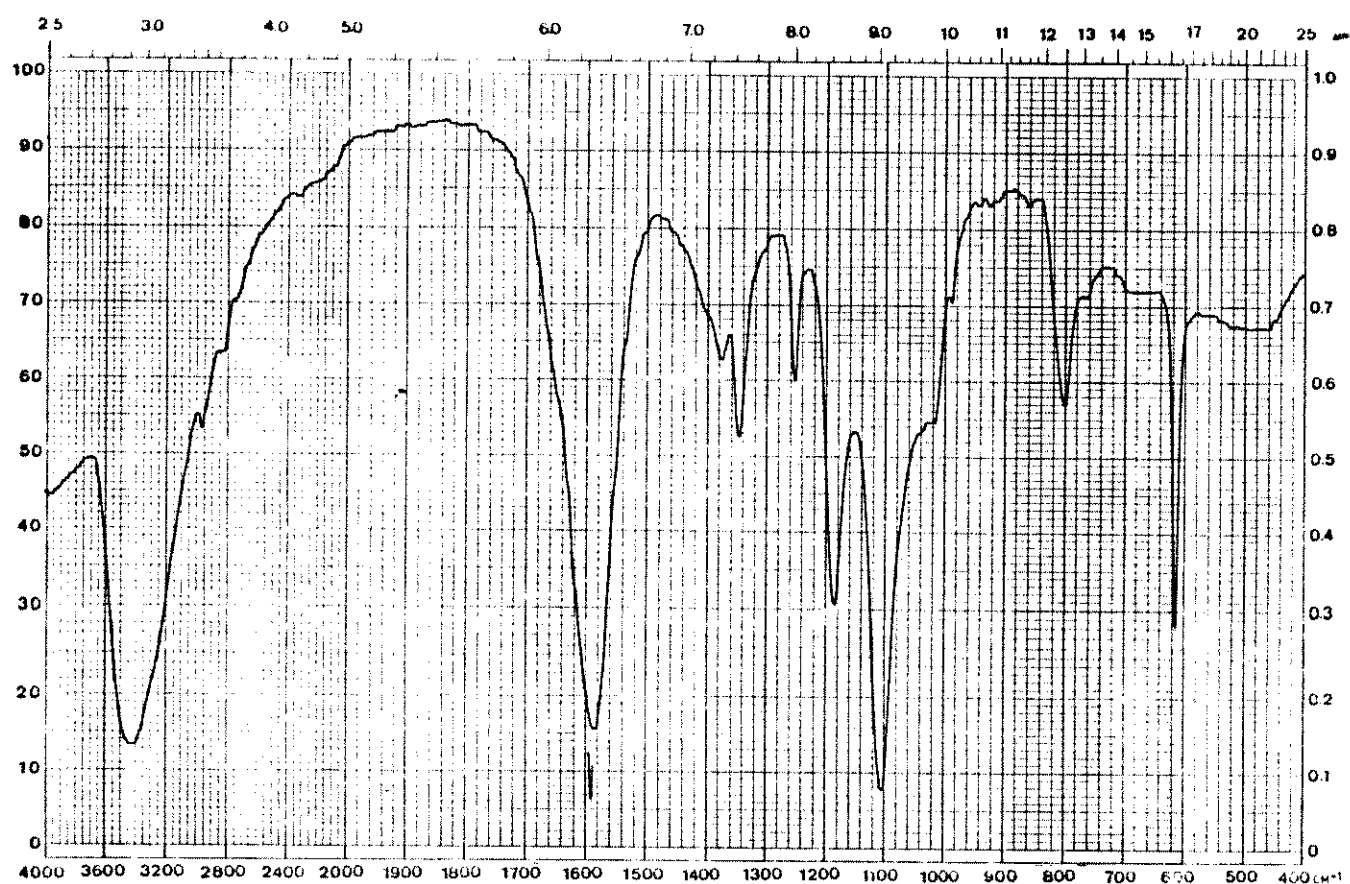
O óleo obtido desta lignina apresenta uma proporção relativa de prótons aromáticos e metoxílicos de 1 para 3, enquanto o óleo produzido a partir da lixívia de pinus (Tabela 26) apresentou uma proporção de 3 para 5. Isso mostra uma percentagem de metoxilas maior neste óleo pesado obtido de madeira dura.

4.3.3 - CAPACIDADE CALORÍFICA DOS ÓLEOS PESADOS

Os valores calculados da capacidade calorífica dos óleos pesados obtidos na liquefação direta da lignina hidrolítica variou entre 25,6 e 28,7 MJ kg⁻¹ para os óleos obtidos no reator batelada e entre 24,1 e 26,2 MJ kg⁻¹ para os do reator contínuo. Os óleos produzidos no reator contínuo apresentaram capacidades caloríficas menores porque têm maior conteúdo de oxigênio. A própria fórmula de Dulong (equação 12) mostra que o aumento de oxigênio no óleo provoca a diminuição de sua capacidade calorífica. A capacidade calorífica dos óleos da lignina hidrolítica é levemente superior a dos óleos obtidos das lixívias negras Champion e Rigesa II e III.

4.3.4 - PRODUTOS SOLÚVEIS EM ÁGUA

Os espectros de IV dos produtos da conversão da lignina hidrolítica solúveis em água, foram feitos em pastilhas de KBr a 0,8%. A Figura 39a mostra o espectro de IV do Exp. nº 49.



a) Espectro de IV

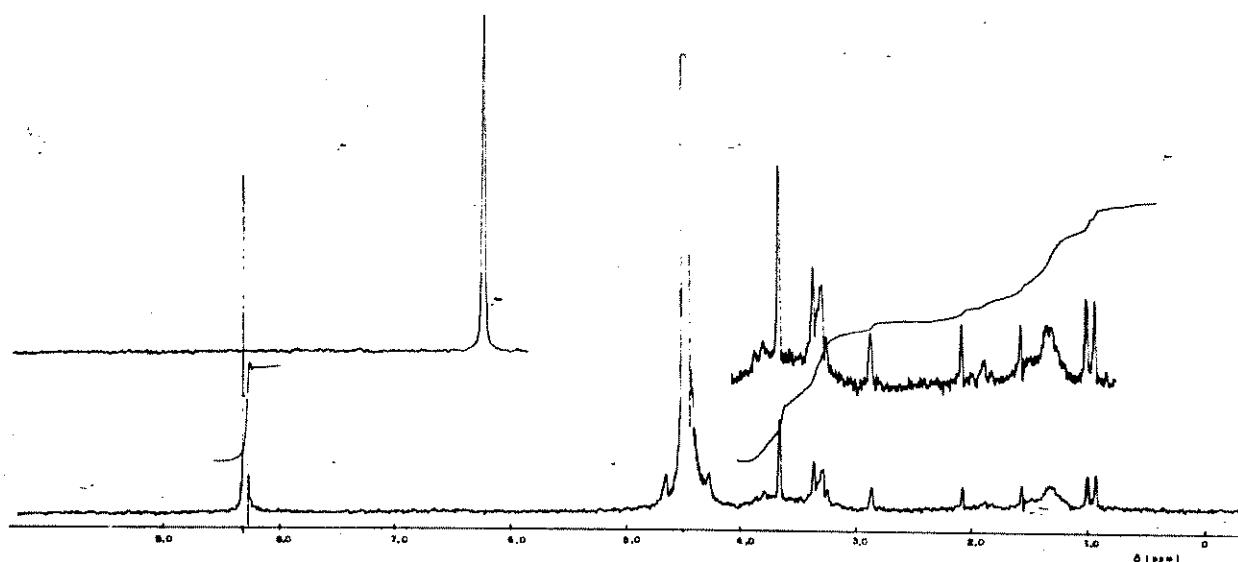
b) Espectro de RMN¹H

Figura 39: Espectros dos produtos solúveis em água

A atribuição das bandas observadas encontra-se na Tabela 33.

TABELA 33: Atribuição das bandas de absorção no infravermelho dos produtos solúveis em água obtidos no Exp. nº 49.

Posição da banda (cm^{-1})	Atribuições das Bandas
3450	Estiramento O-H dos grupos fenólicos, alcoólicos e carboxílicos
1590	Estiramento O=C-O assimétrico de carboxilatos
1380	Estiramento C-O e deformação O-H de ácidos carboxílicos
1350	Estiramento O=C-O simétrico de carboxilatos
1260	Estiramento C-O de fenóis
1190	Estiramento C-O de fenóis
1115	Estiramento C-O de álcoois secundários ou terciários
810	Estiramento C-H de anel aromático

O espectro de RMN¹H dos produtos solúveis em água no Exp. nº 49, foi tirado em D₂O, usando-se acetona como padrão interno (Figura 39b). Os conjuntos dos sinais observados foram atribuídos como mostrado na Tabela 34.

TABELA 34: Atribuição do conjunto de sinais observados para os produtos solúveis em água, obtidos no Exp. nº 49.

Intervalo de deslocamento químico (ppm)	Situação do próton
0,8 - 1,5	Prótons de grupos metilas ligados a carbonos ou anéis aromáticos.
1,5 - 3,0	Prótons de grupos $-CH_2$, $-CH$ saturados e acetila
3,3 - 3,7	Prótons de grupos $R-O-$, $R-OH$, CH_3O e $-CH_2O$
4,4	Prótons de grupos hidroxilas alifáticos
8,3	Prótons de ácidos carboxílicos

O resíduo da fase aquosa do Exp. nº 46 pesou 21,02 g após a evaporação da água a 105°C. Eliminando-se a massa do hidróxido de sódio e do formiato de sódio adicionados antes da reação, confirma-se os dados do balanço de massa de que 92,2% da lignina convertida se transforma em óleo.

As percentagens de carbono e hidrogênio encontradas no resíduo foram de 47,8% e 4,8% respectivamente.

No espectro de RMN¹H observa-se em 8,3 ppm um sinal intenso atribuído aos prótons de ácidos carboxílicos e não detectado no espectro do óleo. Na região de 3,3 a 3,7 ppm, aparece um grupo de sinais atribuídos aos prótons de álcoois, confirmando as informações no espectro de IV da presença de ácidos carboxílicos e álcoois na fase aquosa.

Na presença de material lignocelulósico e água (93), o íon formiato pode reduzir compostos contendo grupo carbonila no álcool correspondente, semelhante à reação de Cannizzaro onde o hidrogênio de um aldeído é transferido para um outro, formando o álcool e o ácido correspondentes.

V - CONCLUSÕES

- A liquefação direta de lixívias negras de diversas procedências em condições de hidrogenólise pelo sistema água/formiato de sódio/gás inerte, apresentou conversões bastante elevadas (96,6%). Porém, em pH acima de 7, o rendimento em óleos extraídos foi insatisfatório. A acidificação para pH 2,5 melhorou o rendimento sensivelmente (71,5%), mas isso só foi possível no reator batelada, pois neste pH, o bombeamento do meio reacional no reator contínuo não foi possível. A liquefação, pelo mesmo sistema, da lignina hidrolítica de eucalipto apresentou conversões inferiores

(65,4%), mas o rendimento em óleos foi bom (61,0%). No reator contínuo, entretanto, só foi possível o bombeamento da suspensão com cerca de 5% de sólidos.

- O rendimento em óleo mostrou-se dependente da matéria-prima usada, mas os óleos obtidos têm constituição semelhante, exceto aquele obtido a partir da lixívia Rigesa I, visto que ela é constituída principalmente de carboidratos. Os melhores rendimentos em óleo obtidos foram:

- 87,7% para a lixívia Rigesa I (pH 9,2, autoclave)
- 44,5% para a lixívia Champion I (pH 6,0, autoclave)
- 14,6% para a lixívia Champion II (pH 9,0, reator contínuo)
- 71,5% para a lixívia Rigesa II (pH 2,5, autoclave)
- 35,5% para a lixívia Rigesa III (pH 8,8, reator contínuo)
- 47,1% para a lignina hidrolítica de eucalipto (pH 5,0, autoclave)
- 61,0% para a lignina hidrolítica de eucalipto (pH 9,0 reator contínuo)

- O uso do formiato de sódio em meio aquoso como redutor foi preponderante na obtenção de óleos com melhor qualidade e maior quantidade, permitindo ainda que trabalhássemos em temperaturas mais baixas que outras técnicas de liquefação (máximo 300°C).

- A diluição da matéria-prima, o pH do meio reacional, a quantidade de formiato de sódio adicionado, a temperatura, a pressão e o tempo de reação, afetaram a conversão da matéria-prima e o rendimento em óleo.

- O abaixamento do pH de extração da fase orgânica propiciou uma melhora no rendimento em óleo.

- Os melhores rendimentos em óleo foram obtidos da lixívia Rigesa I na autoclave, mas este apresentou tendências à solidificação.
- As lixívias Champion não são indicadas para a liquefação direta no reator contínuo, devido aos baixos rendimentos em óleo, porém os óleos obtidos são menos viscosos que os outros.
- A liquefação da lixívia Rigesa II em condições de hidrólise ácida na autoclave, apresentou rendimentos em óleo bem melhores que em condições de hidrogenólise, porém não foi possível sua realização no reator contínuo, devido à grande viscosidade do meio reacional no pH usado.
- O reator contínuo tubular construído mostrou-se adequado para a reação de liquefação, funcionando satisfatoriamente, desde que os termopares fossem colocados diretamente no fluxo reacional e a lavagem final do reator fosse feita com água quente na temperatura e pressão de trabalho.
- A autoclave de aço inoxidável 316 não mostrou sinais de desgaste ou corrosão após o término das reações de liquefação.
- Em condições reacionais semelhantes, o reator contínuo mostrou-se mais eficiente que a autoclave, na conversão das lixívias Champion II e Rigesa III e na produção de óleo. Apesar disso, o sistema de agitação interna do reator deve ser melhorado.
- A liquefação direta da lignina hidrolítica de eucalipto na autoclave, apresentou baixas conversões mas bons rendimentos em óleo. No reator contínuo, a gelatinização e a baixa conversão da lignina fizeram com que as reações só pudessem ser feitas em um meio reacional com apenas cerca de 5% de sólidos, mas apresen-

tando melhores rendimentos em óleo que as reações na autoclave.

- Os óleos obtidos foram caracterizados como óleos pesados, necessitando de um hidrocrackeamento para serem transformados em frações mais leves como gasolina ou diesel.

- A fração aquosa dos produtos da reação apresentou principalmente ácidos carboxílicos e álcoois.

- A liquefação de lixívias negras e lignina hidrolítica deve ser melhor estudada no futuro, usando-se reatores contínuos mais robustos em condições de hidrólise ácida, com melhor sistema de agitação interna e introdução direta de ácido sulfúrico no interior do reator.

VI - BIBLIOGRAFIA

01. Aguiar, A.C.S. e Dias, C.G., *Energia* 2(11), 8 (1980).
02. Oelert, H. -H. e Schuchardt, U.F., *Informativo do Instituto Nacional de Tecnologia* 16(31), 3 (1983).
03. Lopes, O.C., "Novos Catalisadores para Transesterificação de óleos vegetais". Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP (1983).
04. Enkvist, T., *Svensk Papperstidn* 18B, 811 (1958).
05. Fengel, D. e Wegener, G., "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", Walter de Gruyter, Berlin - New York, (1984), p.544
06. Hulbers, D.T.A. e Jones, M.W., *Can. J. Chem. Eng.* 58, 718 (1980)

07. Sarkanen, K.V., "Precursors and Their Polymerization" em "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions", Sarkanen, K.V. e Ludwig, G.H. (ed.), New York, NY (1971), p. 95-155.
08. Freudenberg, K., *Science* 148, 595 (1965).
09. Freudenberg, K., *Adv. Chem. Ser.* 59, 1 (1966).
10. Fengel, D. e Wegener, G., "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", Walter de Gruyter, Berlin - New York (1984), p. 136 e 137.
11. Brauns, F.E. e Brauns, D.A., "The Biosynthesis of Lignin" em "The Chemistry of Lignin", Volume Suplementar, Academic Press, Londres (1960), p. 659-727.
12. Sjostrom, E., "Wood Chemistry", Academic Press, New York, (1981), p. 52.
13. Sjostrom, E., "Wood Chemistry", Academic Press, New York, (1981), p. 68-82.
14. Sarkanen, K.V. e Ludwig, G.H., "Definition and Nomenclature" em "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions", Sarkanen, K.V. e Ludwig, G.H. (ed.), Wiley-Interscience, New York, NY (1971), p. 1-17.
15. Goldstein, I.S., "Composition of Biomass" em "Organic Chemicals from Biomass", Goldstein, I.S. (ed.), CRC-Press, Boca-Raton, FL (1981), p. 9-18.
16. Freudenberg, K., *Science* 148, 595 (1965).
17. Freudenberg, K., e Neish, A.C., "Constitution and Biosynthesis of Lignin", Springer-Verlag, Berlin, (1968), p. 47-139.

18. Adler, E., Wood Sci. Technol. 11, 169 (1977).
19. Sakakibara, A., "Chemical Structure of Lignin Related Main-ly to Degradation Products", Proceeding of the 2nd. Int. Semin. Recent. Adv. Lignin Biodegr. Res., (1983), p. 12-33.
20. Gibbs, R.D., "The Physiology of Forest Trees", E. Thiman (ed.), (1958), p. 269.
21. Patt, R., "Trends in Kraft Pulp and Paper Consumption - The Interaction of Technological and Economic Aspects". Proc. Symp. Complete Tree Utilization of Southern Pine, New Or-leans, McMillin, C.W. (ed.), (1978).
22. VDP 1981, Papier 1981, "Ein Leistungsbericht der Deutschen Zellstoff - und Papierindustrie. Verband Deutscher Papier-fabriken e V. (ed.), Bonn.
23. Marton, J., "Reactions in Alkaline Pulping" em "Lignins: Occurrence, Formations, Structure and Reactions", Sarkanen, K.V. e Ludwig, G.H. (ed.), New York, NY (1971), p. 639-694.
24. Gierer, J., Svensk Papperstid 73, 571 (1970).
25. Gierer, J., "Chemical Aspects of Delignification". The Ekman Days 1981, Int. Symp. Wood Pulp. Chem. Stockholm, Vol. 2, (1981), p. 12-17.
26. Gierer, J., Holzforschung 36, 43 (1982).
27. Gierer, J., Pettersson, I., Smedman, L.A. e Wennberg, I., Acta Chem. Scand. 27, 2082 (1973).
28. Van den Klashorst, G.H., "Potencial Uses for Lignin Gene-rated in the Pulp Industry - a Development Study", Projeto nº TP/43230, National Timber Research Institute, Pretória, Abril(1983), p. 1.

29. Marton, J., *Tappl* **47**(8), 713 (1964).
30. Fengel, D. e Wegener, G., "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", Walter de Gruyter, Berlin- Newa York (1984), p. 282.
31. Glasser, W.G., "Pulp and Paper", J.P. Casy, (ed.), John Wiley Inc, New York, 3rd Ed., (1980), p. 39.
32. Detroy, R.N., "Bioconversion of Agricultural Biomass to Organic Chemicals" em "Organic Chemicals from Biomass", Goldstein, I.S. (ed.), CRC-Press, Boca Raton, FL (1981), p. 19-44.
33. Filgueiras, G., *Fontes Alternativas de Energia* **2**, 15 (1980).
34. Goldstein, I.S., "Chemicals from Cellulose" em "Organic Chemicals from Biomass", Goldstein, I.S. (ed.), CRC-Press, Boca Raton, FL (1981), p. 101-124.
35. Schuchardt, U. e Duarte, H.C., *J. Chem. Technol. Bio-technol.* **36**(7), 329 (1986).
36. Brito Souza, M.F., "Separação e Identificação dos Constituintes do Bagaço de Cana e sua Conversão em Insumos Químicos pelo Processo Organosolv", Tese de Mestrado, Instituto de Química-UNICAMP, Campinas, (1984).
37. Glerer, J. e Lindeberg, O., *Acta Chem. Scand.* **B34**, 161 (1980).
38. Goheen, D.W., "Low Molecular Weight Chemicals in Lignins" em "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions", Sarkanen, K.V. and Ludwig, G.H. (ed.), Wiley-Interscience, New York, (1971), p. 803.
39. Pearl, I.A., *Tappl* **52**, 1253 (1969).

40. Salvesen, J.R., Brink, D.L., Diddaus, D.G. e Owzarski, P.,
Process for Making Vanillin, U.S. Patent 2,434,626, 1948.
41. Craig, D.G. e Logan, C.D., Vanillin and Other Products
from Sulfite Waste Liquor, Canadian Patent 815,553, 1961.
42. Tomlinson, G.H. e Hibbert, H., J. Am. Chem. Soc. **58**, 345
(1936).
43. Toppel, O., Papier **15**, 81 (1961).
44. Herrick, F.W. e Herget, H.L., "Utilization of Chemicals from
Wood In: The Structure, Biosynthesis and Degradation of
Wood. Recent Advances in Phytochemistry, Loewus, F.A. and
Runeckles, V.C., (ed.), Plenum Press, New York, Vol. 11,
(1977), p. 443-515.
45. Hearon, W.M., MacGregor, W.S. e Goheen, D.W., Tappi **45**(1),
28A (1962).
46. Hagglund, E. e Enkivist, T., Method of Improving the Yield
of Methyl Sulfide, U.S. Patent 2,711,430, 1955; U.S. Patent
Reissue 24,293, 1957.
47. Van den Klashorst, G.H., "Potencial Uses for Lignin Gene-
rated in the Pulp Industry - a Development Study", Projeto
nº TP/43230, National Timber Research Institute, Pretória,
Abril(1983), p. 40 e 41.
48. Pearl, I.A., Tappi **65**(5), 68 (1982).
49. Gangaard, D.H., Manufacture of Celulosic Products, U.S. Pa-
tent 2,928,868, 1960.
50. Brink, D.L. e Schaleger, L.L. Tappi **61**(4), 65 (1978).
51. Soltes, E.T. e Elder, T.J., "Pyrolysis" em "Organic Chemi-
cals from Biomass", Goldstein, I.S., (ed.), CRC-Press, Boca

- Raton, FL (1981), p. 83-100.
52. Goheen, D.W., Orle, J.V. e Wither, R.P., "Indirect Pyrolysis of Kraft Black Liquors", em "Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins", Shafizadeh, F., Sarkanen, K.V. e Tillman, D.A., (ed.), Academic Press, New York, San Francisco London, (1976), p. 221-244.
 53. Prahães, S., Barchay, H.G. e Bhatia, S.P., Pulp. Pap. Mag. Can. 22(6), T199 (1971).
 54. Kaminsky, W., Schweers, W. e Schwesinger, H., Holzforschung 34, 73 (1980).
 55. Epshtein, Y.V., Akhimina, E.I. e Raskin, M.N., Khim. Drev. 6, 24 (1977).
 56. Wienhaus, O. e Schiene, R., Zellst. Pap. 29, 125 (1980).
 57. Allan, G.G. e Mattila, T., "High Energy Degradation" em "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions" Sarkanen, K.V. e Ludwig, G.H. (ed.), Wiley-Intersc., New York, (1971), p. 575-596.
 58. Hrutflord, B.F., "Reduction and Hydrogenolysis" em "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions", Sarkanen, K.V. e Ludwig, G.H. (ed.), Wiley-Intersc., New York, (1971), p. 487-509.
 59. Goldstein, I.S., Appl. Polym. Symp. 28, 259 (1975 b).
 60. Wienhaus, O., Fischer, F. e Schiene, R., Zellst. Pap. 25, 109 (1976).
 61. Coughlin, R.W., Sundstrom, D.W., Klei, H.E. e Avni, E., em "Bioconversion Systems" Wise D.L. (ed.), Boca Raton, FL, CRC-Press (1984), p. 41-58.

62. Willstatter, R. e Kalb, L. Ber. 55, 2637 (1922).
63. Dorée, C. e Hall, L., J. Soc. Chem. Ind. 43, 2571 (1924).
64. Harris, E.E. e Adkins, H., Pap. Trade J. 107(20), 38 (1938).
65. Harris, E.E., D'Ianni, J. e Adkins, H., J. Am. Chem. Soc. 60, 1467 (1938).
66. Adkins, H., Franck, R.L. e Bloom, E.S., J. Am. Chem. Soc. 63, 549 (1941).
67. Hibbert, H., Cooke, L.M. e McCarthy, J.L., J. Am. Chem. Soc. 63, 3052 (1941).
68. Lautsch, W., Cellul. Chem. 19, 69 (1941).
69. Lautsch, W. e Freudenberg, K., German Patent 741,686, 1943.
70. Lautsch, W., Piazzolo, G., Ber. 76, 486 (1943).
71. Glesen, J., Swiss Patent 305,712, 1955.
72. Glesen, J., Canadian Patent 581,528, 1959.
73. Glesen, J., U.S. Patent 2,991,314, 1961.
74. Goheen, D.W., "Hydrogenation of Lignin by the Noguchi Process", em "Lignins", Structure and Reactions", Marton, J. (ed.) American Chemical Society, Washington, D.C., (1966), p. 205.
75. Oshima, M. Kashima, K., Watanabe, H., Kubo, T. e Tabata, H., Bull. Chem. Soc. Japan 39, 2750 (1966).
76. Oshima, M., Maeda, Y. e Kashima, K., Canadian Patent 700,210, 1964.
77. Schweers, W., Holzforschung 23, 5 (1969).
78. Parkhurst, H.J., Huibers, D.T.A. e Jones, M.W., ACS Symposium Series, Div Petroleum Chemistry, American Chemical Society: Washington, D.D., (1980), p.657.

79. Anonymous, Chem. Eng. New. 58, 35 (1980).
80. Hulbers, D.T.A. e Jones, M.W., Can. J. Chem. Eng 58, 718 (1980)
81. Gendler, J.L., Hulbers, D.T.A. e Parkhurst, H.J., "Hydroxyl-Aromatics from Lignin Hydrogenolysis" em "Wood and Agriculture Residues Research on Use for Feed, Fuels and Chemicals" Soltes, E. (ed.), Academic Press, New York, (1983), p. 391-400.
82. Pepper, J.M. e Rahman, M.D., Cellul. Chem. Technol. 21(3), 233 (1987).
83. Koyama, M., Kanazawa, K., Yamadaya, M., Sugimoto, G. e Nakasato, S., Mokuzai Gakkaishi 33(7), 571 (1987).
84. Tarabanko, V.E., Gulbis, G.R., Kudryashev, A.V., Korniets, E.D. e Kuznetsov, B.N., Khim, Tverd. Topl. 1, 81 (1988).
85. Vuori, A. e Bredenberg, J.B., Holzforschung 42(3), 155 (1988).
86. Sugita, T., Tsuji, Y. e Mori, H., Chem. Express 3(8), 507 (1988).
87. Vuori, A. e Niemela, M., Holzforschung 42(5), 327 (1988)
88. Kringstad, K., Tappi 61(1), 49 (1978).
89. Goheen, D.W., Chemicals from lignin, Papper Presented to the 8 th World Forestry Congress, Jakarta, Indonesia, (1978).
90. Katzen, R., Chemical from Trees - Outlook for the future. Special Papper, 8 th World Forestry Congress, Jakarta, Indonésia, (1978).
91. Enkvist, T., Appl. Polymer Symp. 28, 285 (1975).

92. Sakakibara, A., Edashige, Y. e Kanazaki, S., Hokkaido Daigaku Nogakubu 41(2), 599 (1984).
93. Matos, F.A.P., "Liquefação Direta do Bagaço de Cana com Formiato de Sódio em Meio Aquoso", Tese de Doutorado, Instituto de Química-UNICAMP, Campinas, (1983).
94. Nowacki, P., "Coal Liquefaction Processes", Noyes Data Corporation, New Jersey, U.S.A., (1979), p. 22-147.
95. Oelert, H.-H. e Slekman, R., Fuel, 55, 39 (1976).
96. Fischer, F. e Schrader, H., Brennst.-Chem. 2, 257 (1921).
97. Appell, H.R., Wonder, J. e Miller, R.D., Chem. Ind. 42, 1703 (1969).
98. Schuchardt, U.F. e Brito Souza, M.F., Fuel 65(5), 669 (1986).
99. Sasson, Y. e Bar, R., Tetrahedron Lett. 22, 1709 (1981).
100. Klesment, I. e Nappa, L., Fuel 59, 117 (1980).
101. Schuchardt, U.F., "Tese de Livre Docência", UNICAMP, Campinas, SP, (1982).
102. Appell, H.R., Fu, Y.C., Friedman, S., Yanovsky, P.M. e Wonder, J., BuMines RI, 7580 (1971).
103. Miller, J.I. e Fellows, S.K., Nature 289, 398 (1981).
104. El-Saled, H., J. Appl. Chem. Biotechnol. 27, 443 (1977).
105. Oelert, H.-H. e El-Saled, H., J. Appl. Chem. Biotechnol. 28, 486 (1978).
106. Molton, P.M., Chem. Internat. 4, 20 (1980).
107. Davis, H.G., "Direct Liquefaction of Biomass", Relatório final do projeto financiado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos sob contrato nº DE-Aco3 - 76SF0098, Separata

- do Lawrence Berkeley Lab. n° 12202, (1983).
108. Sasaya, T., Research on Energy from Biomass, Reports of Special Project, 123-125 (1984).
109. Meier, D., Larimer, D.R. e Faix, O., Fuel 55, 810 (1986).
110. Schuchardt, U.F., Matos, F.A.P., Leal, C. e Peixoto, E.M.A., Química Nova 3, 161 (1980).
111. Telles, P.C.S., "Tubulações Industriais", Ao Livro Técnico S/A, Rio de Janeiro, (1968), p. 240.
112. Perry's Chemical Engineerings Handbook, Sixth Ed., McGraw-Hill Book Company, (1984), p. 6-74.
113. Telles, P.C.S., "Tubulações Industriais", Ao Livro Técnico S/A, Rio de Janeiro, (1968), p. 21.
114. McCabe, W.L., Smith, J.C., "Unit Operations of Chemical Engineering", McGraw-Hill, Inc. Third Edition, (1976).
115. Nguyen, X.N., PhD Thesis, North Carolina State University, 1980.
116. Goldschmid, O., "Ultraviolet Spectra" em "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions" Sarkanen, K.V. e Ludwig, C.H., (ed.), Wiley-Interscience, New York (1971), p. 241.
117. Baccan, N., Andrade, J.C., Godinho, O.E.S. e Barone, J.S., "Química Analítica Quantitativa Elementar", Ed. Edgard Blucher Ltda, (1979), p. 17.
118. Boocock, D.G.B. e MacKay, D., "The Production of Liquid Hydrocarbons by Wood Hydrogenation", IGT (Chicago) Symp. Papers, Energy from Biomass and Wastes IV (Lake Buena Vista), (1980), p. 765.

119. Silva, F.T., "Estudos de Formação e Decomposição do Diformiato de Etilenoglicol, na Presença e Ausência de Formiato de Sódio", Tese de Mestrado, Instituto de Química-UNICAMP, Campinas, (1987).
120. Cavalier, J.C. e Chornet, E., Fuel 56, 57 (1977).
121. Van den Klashorst, G.H., "Potencial Uses for Lignin Generated in the Pulp Industry - a Development Study", Projeto nº TP/43230, National Timber Research Institute, Pretória, Abril(1983), p. 10.
122. Fengel, D. e Wegener, G., "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", Walter de Gruyter (ed.), Berlin - New York (1984), p. 153.
123. Meier, D., Larimer, D.R. e Faix, O., Fuel 65, 910 (1986).
124. Oehlweiler, O.A., "Fundamentos de Análise Instrumental". Livros Técnicos e Científicos Editora, (1980), p. 126.
125. Schuchardt, U.F. e Matos, F.A.P., Fuel 61, 106 (1982).
126. Silverstein, R.M., Bassler, G.C. e Morrill, T.C., "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", 3 edição, Editora Guanabara Dois S/A, Rio de Janeiro, (1979).
127. Goldschmid, O., Tappl 38, 728 (1955).
128. Nimz, H., Chem. Ber. 98, 533 (1965).
129. Glennie, D.W., "Reactions in Sulfite Pulping" em "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions", Sarkanen, K.V. e Ludwig, G.H. (Ed.), New York, (1971), p.622.
130. Delert, H.-H., Comunicação Pessoal.
131. Suleman, Y.H. e Young, R.A., Cell. Chem. & Tech. 22, 321 (1988).

132. El-Saled, H. e Oelert, H.-H., *Cell. Chem. & Technol.* 14, 507 (1980).
133. Le Noble, W.J., *J. Chem. Educ.* 44, 729 (1967).
134. Nascimento, E.A. e Schuchardt, U.F., *Química Nova* 10(2), 93 (1987).
135. Gonçalves, A.R. e Schuchardt, U.F., *Ciência e Cultura Supl.* 40, 608 (1988).
136. Borges, M. e Schuchardt, U.F., *Catalysis Today* 5, 523 (1989).
137. Faber, M.D., Hulbers, D.T.A. e Rakow, M.S., *Lignis as Renewable Feedstocks for the Production of Phenols and Polymers*. Annual Meeting American Institute of Chemical Engineers, Philadelphia, PA, (1980).