

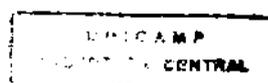
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
UNICAMP

INSTITUTO DE QUÍMICA

**Polpação de Palha de Milho Utilizando-se  
Diferentes Processos Organosolv**

Maria Lucia Bianchi  
Dissertação de Mestrado  
1995

Orientador: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt



UNIDADE	IQ
N. CHAMADA:	T/UNICAMP
	B47p
	25 533
	433/95
C	U X
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	19/09/95
N.º CPD	

CM-00076712-1

Bianchi, Maria Lucia

Polpação de palha de milho, ut  
ilizando-se diferentes process  
os organosolv  
T/UNICAMP/B47p  
DEVOLVER NOME LEIT. (25533/95)

*À minha mãe Tracy, ao meu irmão  
Marco e ao Guerreiro por tornarem  
meus sonhos realidade.*

## **Agradecimentos**

Ao Ulf pela orientação deste trabalho e pela confiança depositada em mim.

Ao Prof. Marco-Aurelio pelo empréstimo de seus equipamentos.

À Prof. Inés Joekes pelo empréstimo de seus equipamentos.

À direção e aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, em especial aos funcionários Fontana, Nelson e Toninho.

Ao CNPq pela bolsa de estudo concedida durante o desenvolvimento do trabalho.

À Ângela pela ajuda em toda parte experimental deste trabalho.

À Priscila pelas discussões e revisão do trabalho.

Ao Guerreiro pela ajuda na confecção e correção desta tese.

Ao Axé pela revisão do trabalho.

Aos amigos Cris, Toy, Estevam, Márcia, Alexandrinho, Dalmo, Roger, Regina, Adilson, Atropelo, Kiko, Pinhal, Maria Luiza, Rick, Pato Loco, Veroca, Evaristo, Zé Formol, Adão, Rufo, Alfredo, Cristiane, Anne, Martin, Wagner, Xá e a todos aqueles que, de alguma forma, colaboraram para minha formação.

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>i</b>
<b>ÍNDICE DE GRÁFICOS</b>	<b>ii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b>	<b>iii</b>
<b>ABREVIACÕES</b>	<b>v</b>
<b>RESUMO</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>2</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>3</b>
1.1: CONSTITUIÇÃO GERAL DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS	3
1.2: POLPAS E PROCESSOS DE POLPAÇÃO	11
1.3: PROPRIEDADES DAS POLPAS	14
1.4: FONTES ALTERNATIVAS DE CELULOSE PARA A PRODUÇÃO DE POLPAS	16
1.5: PROCESSOS DE POLPAÇÃO ORGANOSOLV	18
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>25</b>
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>26</b>
3.1: ANÁLISE IMEDIATA DA PALHA DE MILHO	26
3.1.1: DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE	26
3.1.2: DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS	26
3.1.3: DETERMINAÇÃO DO TEOR DE EXTRAÍVEIS	26
3.1.4: DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIGNINA KLASON	26
3.1.5: DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HOLOCELULOSE	28
3.1.6: DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CELULOSE	28
3.2: PROCESSOS DE POLPAÇÃO ORGANOSOLV	28
3.2.1: POLPAÇÃO DE PALHA DE MILHO PELO PROCESSO ACETOSOLV	28
3.2.2: POLPAÇÃO DE PALHA DE MILHO PELO PROCESSO FORMACELL	29
3.2.3: POLPAÇÃO DE PALHA DE MILHO PELO PROCESSO ACETONA	30
3.2.4: POLPAÇÃO DE PALHA DE MILHO PELO PROCESSO ACESOLV	30
3.3: ANÁLISE DA POLPA	30
3.3.1: TEOR DE REJEITOS	31
3.3.2: NÚMERO KAPPA	31
3.3.3: ANÁLISE DE LIGNINA KLASON	32
3.3.4: VISCOSIDADE	32

---

3.3.4.1: Padronização da solução de etilenodiamina cúprica	32
3.3.4.2: Determinação da viscosidade	33
3.3.5: CRISTALINIDADE	35
3.3.6: ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	35
3.4: RECUPERAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA DO LICOR DE POLPAÇÃO	35
3.4.1: EVAPORAÇÃO E RECUPERAÇÃO DO SOLVENTE	35
3.4.2: PRECIPITAÇÃO DA LIGNINA	35
3.4.3: ANÁLISE DE LIGNINA KLASON	36
3.4.4: ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	36
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>37</b>
4.1: ANÁLISE IMEDIATA DA PALHA DE MILHO	37
4.2: POLPAÇÕES ORGANOSOLV	38
4.2.1: PROCESSO ACETOSOLV	38
4.2.2: PROCESSO FORMACELL	41
4.2.3: PROCESSO ACETONA	50
4.2.4: PROCESSO ACESOLV	53
4.3: RECUPERAÇÃO DOS SOLVENTES E ISOLAMENTO DA LIGNINA	59
4.3.1: PROCESSO ACETOSOLV	59
4.3.2: PROCESSO FORMACELL	59
4.3.3: PROCESSO ACETONA	61
4.3.4: PROCESSO ACESOLV	62
4.4: DETERMINAÇÃO DA CRISTALINIDADE RELATIVA DA PALHA DE MILHO E DAS POLPAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.	63
4.5: ESPECTROSCOPIA NO IV DAS POLPAS E LIGNINAS.	64
<b>5. CONCLUSÕES</b>	<b>69</b>
<b>6. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>72</b>

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura. 1.1: Constituição geral dos materiais lignocelulósicos.	4
Figura 1.2: Estrutura simplificada da célula da madeira.	4
Figura 1.3: Estrutura da celobiose.	5
Figura 1.4: Derivados do álcool cinâmico: álcool cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico.	6
Figura. 1.5: Modelo para lignina de faia, proposto por Nimz.	7
Figura. 1.6: Ligações $\alpha$ - e $\beta$ -aryl-éter da macromolécula de lignina.	8
Figura. 1.7: Ligações lignina-polissacarídeos mais frequentes.	9
Figura. 1.8: Unidades de açúcares que compõem as polioses.	9
Figura 1.9: Representação esquemática da separação das fibras.	12
Figura 1.10: Clivagem da ligação $\alpha$ -aryl-éter em compostos modelo, através de uma reação de substituição nucleofílica.	19
Figura 1.11: Formação do carbocátion benzílico, em compostos modelo de lignina, sob condições ácidas.	20
Figura 1.12: Hidrólise da ligação $\beta$ -aryl-éter.	20
Figura 1.13: Reações de condensação entre os fragmentos solubilizados da lignina.	21
Figura. 3.1: Equipamento para cozimento da palha de milho em sistema fechado.	29
Figura.3.2: Tubo de dissolução para medidas de viscosidade.	34
Figura 4.1: Esterificação da hidroxila na posição $\gamma$ e ciclização intramolecular de compostos modelo de lignina de tipo guaiacil $\beta$ -aryl-éter.	46
Figura 4.2: Incorporação de ácido acético pela lignina.	61
Figura 4.3: Incorporação de acetona pela lignina.	62
Figura 4.4: Espectros de IV da palha de milho, da lignina e da polpa Acesolv.	65
Figura 4.5: Espectros de IV das ligninas obtidas de cada processo de polpação.	66
Figura 4.6: Espectros de IV das polpas obtidas de cada processo de polpação.	67

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 4.1: Influência da quantidade de ácido fórmico no número Kappa e na viscosidade de polpas Formacell de palha de milho (7/1 v/m, 150°C, 30 min). _____	44
Gráfico 4.2: Influência da quantidade de ácido fórmico no número Kappa e na viscosidade de polpas Formacell de palha de milho (10/1 v/m, 140°C, 60 min). _____	46
Gráfico 4.3: Influência da quantidade de água no número Kappa e na viscosidade de polpas Formacell de palha de milho (7/1 v/m, 150°C, 30 min). _____	48
Gráfico 4.4: Correlação entre a quantidade de lignina Klason residual na polpa e o número Kappa em polpas Formacell de palha de milho em diferentes condições de polpação. _____	49
Gráfico 4.5: Correlação entre a quantidade de lignina Klason residual na polpa e o número Kappa em polpas Acetona de palha de milho em diferentes condições de polpação. _____	52
Gráfico 4.6: Influência da temperatura e tempo de cozimento na polpação Acesolv de palha de milho. _____	55
Gráfico 4.7: Correlação entre a quantidade de lignina Klason residual na polpa e o número Kappa em polpas Acesolv de palha de milho em diferentes condições de polpação. _____	58

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1.1: Diferenças entre celulose e polioses. _____	10
Tabela 1.2: Vantagens e desvantagem do processo Kraft de polpação. _____	14
Tabela 1.3: Vantagens e desvantagens dos processos Organosolv de polpação em relação ao processo Kraft. _____	19
Tabela 3.1: Fatores f para correção de diferentes porcentagens de solução de $\text{KMnO}_4$ . _____	32
Tabela 4.1: Análise imediata da palha de milho. _____	37
Tabela 4.2: Estudo da influência do tempo de cozimento, razão solvente/palha e quantidade de HCl na polpação Acetosolv da palha de milho. _____	38
Tabela 4.3: Estudo da influência da temperatura e tempo de cozimento e razão solvente/palha na polpação Formacell de palha de milho. _____	41
Tabela 4.4: Estudo da influência da razão ácido fórmico/ácido acético na polpação Formacell de palha de milho (7/1 v/v, 150°C, 30 min). _____	43
Tabela 4.5: Estudo da influência da razão ácido fórmico/ácido acético na polpação Formacell de palha de milho (10/1 v/v, 140°C, 60 min).. _____	45
Tabela 4.6: Estudo da influência da razão ácido acético/água nas polpações Formacell de palha de milho. _____	47
Tabela 4.7: Estudo da influência da razão acetona/ácido fórmico/água, razão solvente/palha, temperatura e tempo de cozimento na polpação Acetona de palha de milho. _____	50
Tabela 4.8: Influência da razão ácido acético/acetato de etila/água na polpação Acesolv de palha de milho. _____	53
Tabela 4.9: Influência da temperatura e tempo de cozimento na polpação Acesolv de palha de milho. _____	54
Tabela 4.10: Influência da lavagem da polpa nos valores de número Kappa, rendimento e viscosidade em polpações Acesolv de palha de milho. _____	57
Tabela 4.11: Porcentagem de solvente e de lignina recuperados a partir dos licores da polpação Acetosolv e teor de lignina Klason nas ligninas recuperadas. _____	59
Tabela 4.12: Porcentagem de solvente e de lignina recuperados a partir dos licores da polpação Formacell e teor de lignina Klason nas ligninas recuperadas. _____	60

Tabela 4.13: Porcentagem de solvente e de lignina recuperados a partir dos licores da polpação Acetona e teor de lignina Klason nas ligninas recuperadas. _____	61
Tabela 4.14: Porcentagem de solvente e de lignina recuperados a partir dos licores da polpação Acesolv e teor de lignina Klason nas ligninas recuperadas. _____	62
Tabela 4.15: Valores de porcentagens de cristalinidades relativas para a palha de milho e para as melhores polpa obtidas nos diferentes processo de polpação. _____	64

**ABREVIACÕES**

ác. = ácido

Coz. = tempo de cozimento.

DP = grau médio de polimerização

EtOAc = acetato de etila

h = hora

HCOOH = ácido fórmico

HCOOH/HOAc/H<sub>2</sub>O = razão ácido fórmico/ácido acético/água.

HOAc = ácido acético

HOAc/EtOAc/H<sub>2</sub>O = razão ácido acético/acetato de etila/água.

IV = infra-vermelho

L.P. = lignina Klason residual na polpa.

% Lig.Klason = porcentagem de lignina Klason na lignina precipitada.

% Lig.Rec. = porcentagem de lignina precipitada em relação à quantidade e lignina na palha de milho utilizada em cada polpação.

m/m = razão massa/massa

min = minuto

nd = não determinado.

Ona = acetona

Ona/HCOOH/H<sub>2</sub>O = razão acetona/ácido fórmico/água.

Rej. = rejeito em relação à quantidade total de polpa obtida.

Rend. = rendimento em polpa em relação à palha de milho livre de umidade.

RP = mesma razão de solventes utilizada na polpação.

S/P = razão volume de solvente/massa de palha de milho livre de umidade.

Sol. Rec. = porcentagem de solvente recuperado em relação à quantidade total de solvente utilizado na polpação e lavagem da polpa.

T = temperatura de cozimento.

v/m = razão volume/massa

v/v/v = razão volume/volume/volume

Vis. = viscosidade da polpa.

## RESUMO

### Polpação de Palha de Milho Utilizando-se Diferentes Processos Organosolv

Autora: Maria Lucia Bianchi

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal: 6154, 13083-970 - Campinas - S.P.

A disponibilidade de palha de milho e a crescente procura de matérias primas alternativas que substituam a madeira na fabricação de papel, levaram à investigação da possibilidade de polpação da palha de milho, utilizando-se diferentes processos Organosolv. A palha de milho foi analisada, apresentando cerca de 13% de umidade, 1% de cinzas, 7% de extrativos, 24% de lignina Klason, 54% de celulose e 16% de polioses (por diferença), com um total de 71% de holocelulose. A análise elementar mostra 45,8% de C, 4,5% de H, 0,75% de N e 48,9% de O (por diferença).

Foram estudados os processos Acetosolv, Formacell, Acetona e Acesolv. O rendimento e o número Kappa das polpas foram otimizados em função do tempo e da temperatura de cozimento, razão solvente/palha e razão entre os solventes. O processo Acetosolv consiste no cozimento da palha de milho sob refluxo com ácido acético 93% e HCl como catalisador, sendo que o melhor resultado obtido forneceu 55% de rendimento, Kappa 18 e viscosidade 14 cP (razão solvente/palha 14/1 v/m, 120 min e 2% de HCl m/m em HOAc em relação à palha de milho). O processo Formacell consiste no cozimento do material lignocelulósico em autoclave, com 85% de uma mistura de ácido acético/ácido fórmico e 15% de água, sendo que o melhor resultado obtido forneceu 43% de rendimento, Kappa 14 e viscosidade 6 cP (razão solvente/palha 7/1 v/m, 150°C e 30 min). O processo Acetona utiliza uma mistura de acetona/ácido fórmico como solvente e cozimento em autoclave, sendo que o melhor resultado obtido forneceu 37% de rendimento, Kappa 22 e viscosidade 10 cP (razão solvente/palha de 10/1 v/m, razão acetona/HCOOH/H<sub>2</sub>O 45/45/10 v/v/v, 165°C e 30 min). O processo Acesolv utiliza uma mistura ácido acético/acetato de etila/água como solvente e cozimento em autoclave, sendo que o melhor resultado forneceu 43% de rendimento, Kappa 15 e viscosidade 9 cP (razão solvente/palha 7/1 v/m, 150°C e 60 min). Estes resultados mostram que o processo Acetona não é eficiente na polpação de palha de milho. O processo Acetosolv é melhor para obtenção de alto rendimento em polpa e os processos Formacell e Acesolv fornecem polpas mais puras. No estudo dos diferentes tipos de lavagem da polpa (diferentes solventes: a frio e a quente) foi observada uma influência bastante grande sobre os valores de Kappa e viscosidade, sendo que os rendimentos em polpa não sofrem alterações significativas. Os melhores resultados foram obtidos lavando-se a polpa a quente, utilizando-se uma combinação de solventes igual à utilizada no processo de polpação. Neste caso observamos uma diminuição de aproximadamente 45% no número Kappa com diminuição de 20% da viscosidade (em relação à lavagem a frio). Foram determinadas as cristalinidades das melhores polpas por difração de raios-X, obtendo-se uma faixa entre 35% e 52%. Na análise dos espectros de IV verificou-se a acetilação da celulose nas polpas Acetosolv, Formacell e Acesolv. Nas polpas Acetona observou-se a incorporação de acetona. A porcentagem de solvente recuperados ficou entre 84% e 98%. As ligninas isoladas forneceram rendimentos de 47% a 126% em relação ao teor de lignina inicial na palha de milho e apresentaram conteúdo de lignina Klason entre 67% e 97%. Na análise dos espectros de IV verificou-se que a lignina da palha de milho é predominantemente guaiacilica. Foi determinado o fator que correlaciona o número Kappa e o teor de lignina Klason residual na polpa nos processos Formacell (0,26), Acetona (0,30) e Acesolv (0,23).

## ABSTRACT

### Puping of Corn Husks Using Different Organosolv Processes

Author: Maria Lucia Bianchi  
Supervisor: Prof. Dr. Ulf Schuchardt  
Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas  
Caixa Posta 6154, 13083-970 - Campinas - S.P.

Taking into account the availability of corn husks and the increasing interest for alternative raw materials that can replace wood in the manufacture of paper, we have investigated the possibility of pulping corn husks using different Organosolv processes. Chemical analysis gave the following results: 13% humidity, 1% ash, 7% extractives, 24% Klason lignin, 54% cellulose and 16% polyoses (by difference), with a total of 71% holocellulose. Microanalysis gave 45.5% C, 4.5% H, 0.75% N and 48.9% O (by difference).

The Acetosolv, the Formacell, the Acetona and the Acesolv processes were studied. Optimum values for yield and Kappa number of the pulps were determined by varying the cooking time, cooking temperature, solvent/husk ratio and solvent mixture. The Acetosolv process consists of cooking the corn husks with the 93% acetic acid under reflux and HCl as catalyst. The best result gave a 55% yield, a Kappa number of 18 and a viscosity of 14 cP (solvent/husk ratio 14/1 v/w, 120 min and 2% w/w of HCl, with respect to corn husks). The Formacell process consists of cooking the lignincellulosics in an autoclave, with 85% of a mixture of acetic acid and formic acid and 15% water. The best result gave a 43% yield, a Kappa number of 14 and a viscosity of 6 cP (solvent/husk ratio 7/1 v/w, 150°C and 30 min). The Acetona process uses a solvent mixture of acetone and formic acid and needs cooking in an autoclave. The best result gave a 37% yield, a kappa number of 22 and a viscosity of 10 cP (solvent/husk ratio 10/1 v/w, 165°C, 30 min). The Acesolv process uses a solvent mixture of acetic acid, ethyl acetate and water and needs cooking in an autoclave. The best result gave a 43% yield, a Kappa number of 15 and a viscosity of 9 cP (solvent/husk 7/1 v/w, 150°C and 60 min). These results show that the Acetona process is not efficient for corn husk pulping. The Acetosolv process is the best for high pulp yields and the Formacell and Acesolv processes give purer pulps. In the study of different pulp washings (different solvents, cold and hot) we observed that the Kappa number and viscosity are strongly affected but the pulp yields do not change. The best results were found for washing the pulp with hot solvent, using the same solvent with the used in the pulping process. In this case, we observed that the kappa number and the viscosity diminish approximately in 45% and 20%, respectively (related to cold washing). The relative crystallinities were determined for the best pulps by x-ray diffraction and were found to be between 35% and 52%. The IR analysis showed that the cellulose is acetylated in the Acetosolv, Formacell and Acesolv pulps. The Acetona pulps showed acetone incorporation. 84% to 98% of the solvents were recycled. The isolated lignins were obtained in 47% to 126% with respect to the initial lignin content of the corn husks and the Klason lignin content was 67% to 97%. The IR analysis showed that the lignin of the corn husks is predominantly guaiacylic. The correlation factors for the Kappa numbers and residual Klason lignin were determined for the Formacell (0.26), Acetona (0.30) and Acesolv (0.23) processes.



# Introdução

## 1. INTRODUÇÃO

De acordo com os dados da Associação Nacional dos Fabricantes de Papel e Celulose (ANFPC) somente no Brasil, em 1994, foram produzidas aproximadamente 5,5 milhões de toneladas de papel, 1% a mais que no ano anterior.<sup>[1]</sup> Em 1994 houve um consumo mundial de papel e papelão de cerca de 240 milhões de toneladas, que representa um aumento de 3% na demanda em relação ao ano anterior.<sup>[2]</sup> Existe uma estimativa de que no ano 2000 o consumo de papel e papelão supere as 289 milhões de toneladas.<sup>[3]</sup> Este grande aumento na demanda de papel, não só no Brasil, mas no mundo todo, vem fazendo com que grandes áreas de florestas sejam devastadas. Em alguns países isso tem resultado numa escassez de madeira.<sup>[4]</sup>

Além da falta de matéria prima para a produção de papel, atualmente existe uma grande preocupação com o meio ambiente, o que se agrava com o fato de que desde a década de 50 o processo de polpação mais utilizado no mundo é o Kraft, que emite grandes quantidades de poluentes no ar e na água.<sup>[5]</sup> Todos estes fatos mostram a necessidade do estudo de fontes alternativas de celulose e de novos processos de polpação para a produção de polpa.

### 1.1: Constituição Geral dos Materiais Lignocelulósicos

As fibras naturais utilizadas industrialmente provêm, em sua maioria, dos materiais lignocelulósicos. As fibras da madeira são as mais importantes economicamente, devido à grande produção de polpa para a fabricação de papel. Embora a maior parte das fibras seja proveniente do tronco das árvores (parte lenhosa), elas também podem vir das folhas e dos frutos, como o sisal e o algodão respectivamente. Os materiais lignocelulósicos são constituídos basicamente por celulose, lignina, polioses (hemicelulose) e constituintes menores (orgânicos e inorgânicos).<sup>[6a, 7a]</sup>

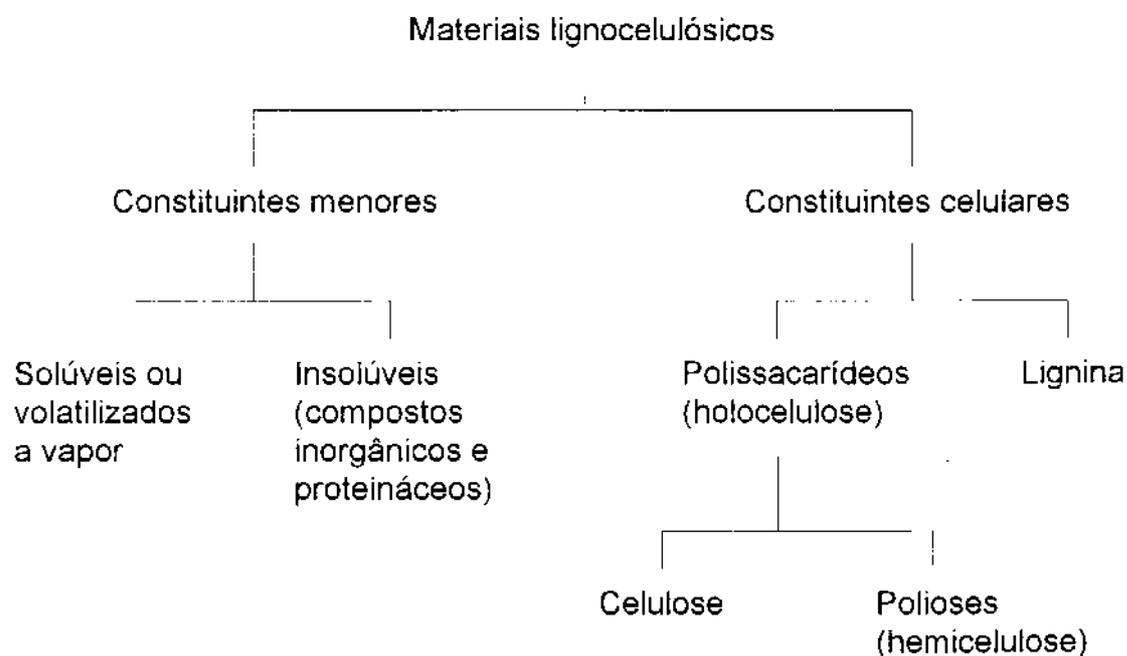


Figura 1.1: Constituição geral dos materiais lignocelulósicos<sup>[8]</sup>

A parede celular dos materiais lignocelulósicos (figura 1.2) é subdividida em parede primária (P) e parede secundária. A parede secundária é constituída por três camadas: S1, S2 e S3, que diferem entre si por sua estrutura e composição. A lamela média (ML) tem a função de ligar as células.<sup>[7a, 9]</sup>

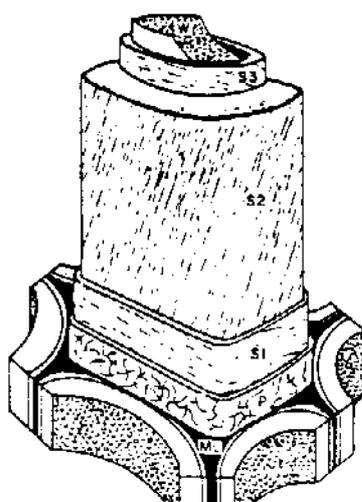


Figura 1.2: Estrutura simplificada da célula da madeira: P = parede primária, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> e S<sub>3</sub> = parede secundária, ML = lamela média, w = camada de verrugas.

A celulose é a matéria prima mais abundante e está presente na estrutura básica das células de todas as plantas. Ela é um polímero linear e pertence à função química dos hidratos, mais corretamente a dos glicídeos. A celulose deve ser descrita como um polissacarídeo formada por unidades do monossacarídeo  $\beta$ -D-glucose. Duas moléculas adjacentes de  $\beta$ -D-glucose são ligadas por eliminação de uma molécula de água entre seus grupos hidroxilas dos carbonos  $C_1$  e  $C_4$ , formando uma unidade celobiose (figura 1.3).<sup>[9, 10, 11]</sup>

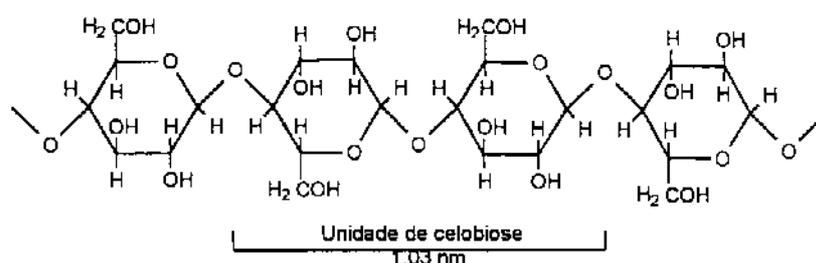


Figura 1.3: Estrutura da celobiose.<sup>[6b]</sup>

As moléculas de celulose tendem a formar pontes de hidrogênio intramoleculares (entre unidades de glucose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de glucose de moléculas adjacentes). O primeiro tipo de interação é responsável por uma certa rigidez das cadeias unitárias, e o segundo pela formação da fibra vegetal.<sup>[6b]</sup>

A estrutura da celulose é formada por duas fases, uma cristalina (ordenada) e uma amorfa (desordenada). Essas regiões não possuem fronteiras bem definidas, mas parece haver uma transição de um arranjo ordenado das cadeias de celulose para um estado desordenado ou amorfo, no qual estas cadeias apresentam uma orientação menor. Na região cristalina a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento e a solvatação. Na região amorfa a fibra tem maior flexibilidade.<sup>[6b]</sup> A cristalinidade pode ser estudada por várias técnicas, como por exemplo raios-X, espectroscopia no infravermelho, Raman e outros.<sup>[12a, 13]</sup>

A massa molecular da celulose varia amplamente ( $5,0 \times 10^3$  a  $2,5 \times 10^6$  u.m.a) dependendo da origem e do tratamento aos quais ela foi submetida. O tamanho da cadeia celulósica é normalmente dado pelo grau médio de polimerização ( $\overline{DP}$ ) que pode ser

determinado por métodos como viscosimetria ou osmometria.<sup>[7b]</sup> O grau de polimerização de uma molécula de celulose é o número de unidades de  $\beta$ -D-glucose presentes nesta.

A avaliação da qualidade da celulose do material a ser utilizado na produção de polpa é muito importante. Estudos sobre a estrutura da celulose possibilitam não só definir objetivamente as propriedades do produto final requerido mas também prever sua qualidade.<sup>[14]</sup>

Depois da celulose a lignina é a substância orgânica polimérica mais abundante nas plantas. Ela está presente principalmente na lamela média e na parede secundária. A lignina é a substância que confere rigidez à parede das células. Na madeira, age como um agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra. Além disso está envolvida também com o transporte interno de água, nutrientes e metabólitos.<sup>[6c, 12b]</sup>

A biossíntese da lignina é iniciada por enzimas e consiste na polimerização desidrogenativa de unidades monoméricas fenilpropânicas (álcool trans-para-cumárico, álcool trans-coniferílico e álcool trans-sinapílico), mostradas na figura 1.4.<sup>[7c, 12b]</sup>

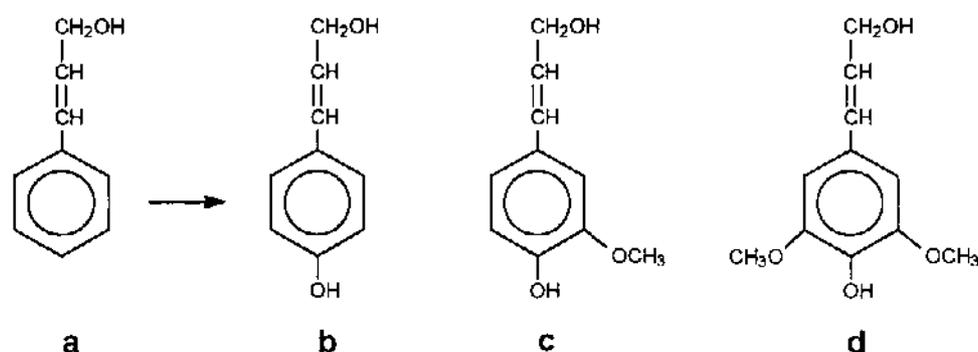


Figura 1.4: Derivados do álcool cinâmico (a): álcool trans-para-cumárico (b), álcool trans-coniferílico (c) e álcool trans-sinapílico (d), são os três precursores primários na formação da lignina no processo de polimerização desidrogenativa iniciada por enzimas.

A distribuição da lignina nas células e nas plantas não é uniforme, assim como sua constituição em cada espécie não é a mesma. Devido ao fato da lignina apresentar muitas destas variações (dependentes da espécie da planta, da parte da planta em que se encontra, da época do ano em que é sintetizada, do solo, do clima e outros) e a grande dificuldade de se isolar a macromolécula sem que esta sofra alterações em sua estrutura

original (degradação, condensação), não é possível formular sua estrutura química. A lignina é então estudada a partir de modelos.<sup>[7c, 15a]</sup> O primeiro modelo de lignina foi sugerido por Freudenberg, baseado no conceito da polimerização desidrogenativa e avaliação de vários dados analíticos feitos na época. Mais tarde, outros modelos foram propostos, como a estrutura apresentada por Nimz, em 1974, para lignina de faia, mostrada na figura 1.5.<sup>[7c]</sup>

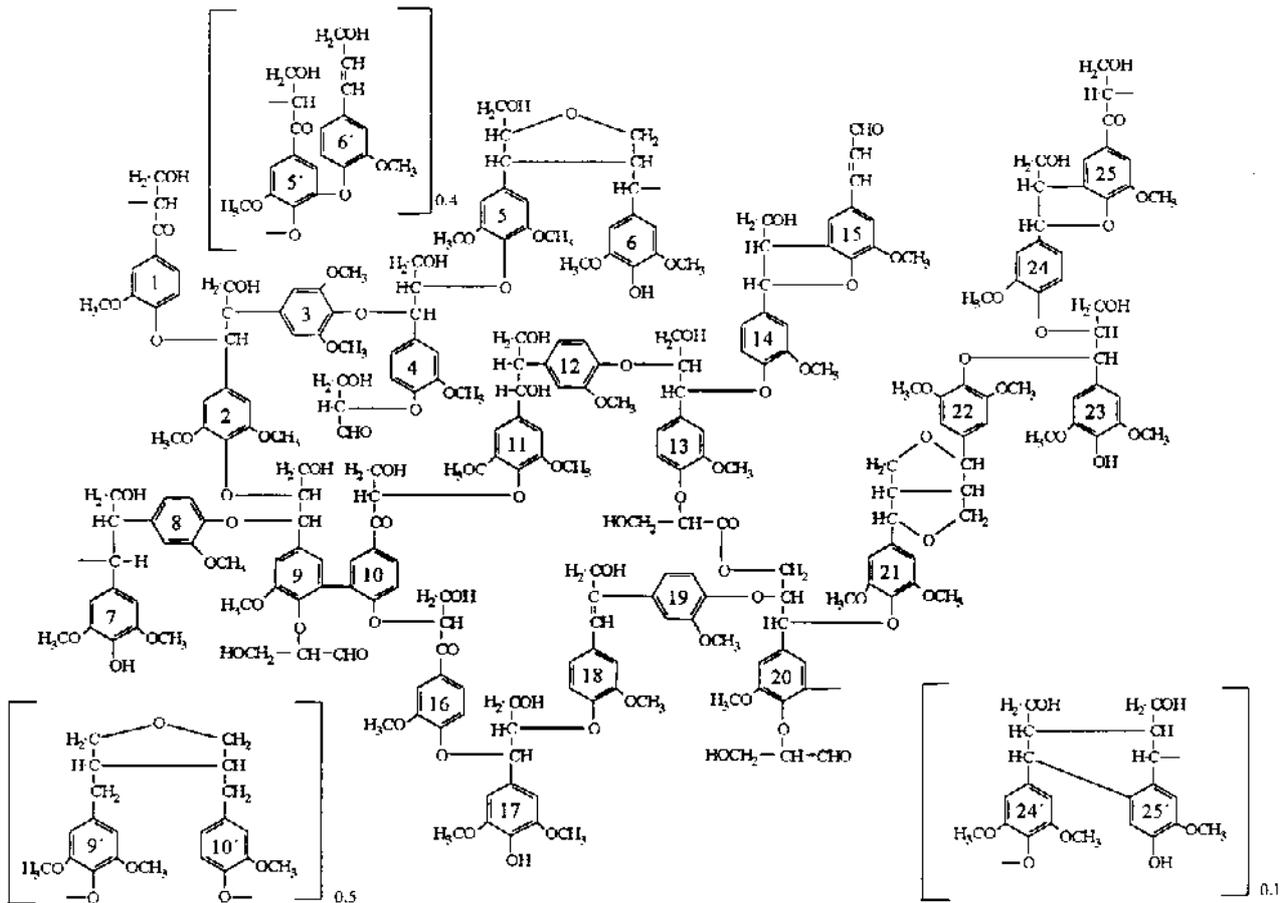


Figura 1.5: Modelo para lignina de faia, proposto por Nimz.<sup>[7c]</sup>

A estrutura da lignina é bastante heterogênea e consiste numa rede de anéis aromáticos unidos, principalmente, por ligações alquil-aryl-éter (ligação  $\beta$ -O-4, figura 1.6) formando uma estrutura amorfa. A alta quantidade de ligações cruzadas entre os anéis aromáticos indica que o sistema formado é pouco flexível.<sup>[12b]</sup> A figura 1.6 mostra as ligações  $\alpha$ -O-4 e  $\beta$ -O-4 presentes na macromolécula de lignina.

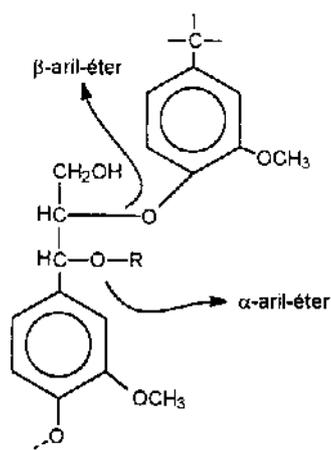


Figura 1.6: Ligações  $\alpha$ - e  $\beta$ -aril-éter da macromolécula de lignina.

Nos processos de polpação, que tem por objetivo a obtenção de pasta celulósica, a lignina é primeiramente degradada e depois dissolvida. A degradação da lignina por ácidos (acidólise) é causada principalmente pela quebra, por hidrólise, de ligações alquil-aril-éter. As ligações do tipo  $\beta$ -aril-éter (ligações  $\beta$ -O-4) são as mais abundantes na lignina e por isso sua quebra é de grande importância no processo de degradação. As ligações do tipo  $\alpha$ -aril-éter (ligações  $\alpha$ -O-4) são mais fracas e por isso rapidamente hidrolizadas.<sup>[16]</sup> Os produtos de degradação incluem, principalmente, fragmentos modificados da lignina. Ocorrem também reações de condensação de fragmentos da lignina formando moléculas de peso molecular mais altos.<sup>[16]</sup>

As ligninas não estão somente depositadas entre as paredes celulares, mas também estão associadas aos polissacarídeos presentes, não só através de interações físicas, como também de ligações químicas, como é mostrado na figura 1.7.<sup>[7c, 15b, 12b]</sup> A lignina isolada contém porções de polissacarídeos e estes não podem ser totalmente separados por tratamento químico ou técnicas de purificação.<sup>[14]</sup>



As polioses diferem da celulose pois são compostas por várias unidades de diferentes açúcares (figura 1.8), formando cadeias moleculares curtas e bastante ramificadas.<sup>[6c]</sup> A tabela 1.1 mostra algumas diferenças entre a celulose e as polioses.

Tabela 1.1: Diferenças entre celulose e polioses

<b>Celulose</b>	<b>Polioses</b>
Unidades de glucose ligadas entre si.	Unidades variadas de açúcares.
Grau de polimerização elevado.	Grau de polimerização baixo.
Forma arranjo fibroso.	Não forma arranjo fibroso.
Forma regiões amorfas e cristalinas.	Forma somente regiões amorfas.
É atacada lentamente por ácido mineral diluído a quente.	É atacada rapidamente por ácido mineral diluído a quente.
É insolúvel em álcali.	É solúvel em álcali.

Apesar de serem ambas constituídas por açúcares, existem importantes diferenças de comportamento reacional entre as polioses e a celulose, devido, principalmente, à estrutura física. As polioses são totalmente amorfas e portanto, menos resistentes ao ataque de agentes químicos. Embora não haja evidências de que a celulose e as polioses estejam ligadas quimicamente, as pontes de hidrogênio e a interpenetração física existente entre elas tornam a sua separação quantitativa impossível. A presença das polioses junto à celulose resulta em importantes propriedades para as fibras, contribuindo para o entumescimento, a mobilidade interna e o aumento da flexibilidade das fibras.<sup>[6c]</sup>

Os constituintes menores dos materiais lignocelulósicos incluem compostos orgânicos e inorgânicos. Os orgânicos pertencem a diferentes classes de compostos como ácidos graxos, ésteres, álcoois, esteróides, hidrocarbonetos de elevada massa molecular e outros.<sup>[7e]</sup> Esses compostos são responsáveis por diversas características das plantas, tais como cor, cheiro, sabor, resistência ao apodrecimento e outros. Sua quantidade e composição relativa dependem de diversos fatores como espécie, idade da planta e região de ocorrência. Os compostos orgânicos solúveis (em solventes orgânicos ou em água) ou volatilizados a vapor são normalmente denominados extraíveis. Os extraíveis podem exercer vários tipos de influência na fabricação de pasta celulósica, tais como redução no

rendimento (material com alto teor de extraíveis), aumento no consumo de reagentes (extraíveis que reagem com os agentes químicos do licor de cozimento), inibição da reação de deslignificação (impermeabilidade, solubilidade dos fragmentos de lignina, decomposição do licor), corrosão de equipamento, diminuição da qualidade da polpa, dificuldade de recuperação do licor e incrustação.<sup>[6d]</sup>

Os compostos inorgânicos, chamados de cinzas, estão presentes em quantidades que variam de 1% a 10%. São constituídos principalmente de sulfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, potássio e magnésio, além de outros sais em quantidades menores. Possuem funções associadas com o sistema fisiológico, exercendo importante papel no metabolismo da planta.<sup>[6d, 7e]</sup>

## 1.2: Polpas e Processos de Polpação

Os materiais lignocelulósicos são formados por múltiplas camadas de fibras, ligadas entre si por forças interfibrilares e pela lignina, que age como ligante. No processo de polpação as ligações  $\alpha$ - e  $\beta$ -aril-éter (ligações  $\alpha$ -O-4 e  $\beta$ -O-4, figura 1.6), predominantes na macromolécula de lignina, devem ser primeiramente clivadas para que a lignina possa ser fragmentada e posteriormente dissolvida, fazendo assim com que ocorra a separação das fibras.<sup>[3, 6e]</sup>

Para a separação destas fibras, unidas por forças coesivas intermoleculares, é necessário despendar uma certa quantidade de energia. A qualidade, as características e as utilizações das pastas produzidas, serão funções da quantidade de energia aplicada durante o processo de polpação. Deste modo pode-se definir o processo de polpação como sendo o processo de separação das fibras do material lignocelulósico mediante a utilização de energia química e/ou mecânica, sem que com isso, haja degradação excessiva da celulose.<sup>[6e]</sup> O material fibroso obtido deste processo é a polpa, utilizada como matéria prima na produção de papel e derivados. Ela é formada basicamente por celulose mas contém também porções de polioses e lignina, que conferem a esta algumas características bastante importantes. Na forma purificada a polpa é fonte de celulose na produção de rayon, ésteres de celulose e outros.<sup>[15a]</sup> A figura 1.9 mostra um esquema simplificado da separação das fibras durante o processo de polpação.

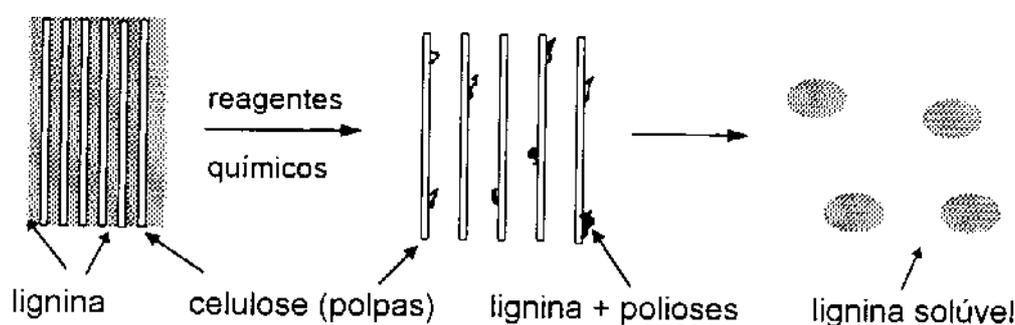


Figura 1.9: Representação esquemática da separação das fibras.

De um modo geral, os experimentos que envolvem a otimização de um processo de polpação são realizados com a finalidade de se determinar um tempo de cozimento mínimo no qual um máximo de lignina seja removida e um mínimo de celulose seja perdida ou degradada.<sup>[17]</sup> Atualmente, a preocupação com meio ambiente e o alto custo da energia fazem com que a otimização de um processo de polpação leve em conta vários outros fatores tais como:<sup>[7f]</sup>

- Melhoria dos rendimentos em polpa.
- Redução do consumo de energia.
- Redução da quantidade de produtos químicos requeridos na polpação e no branqueamento, incluindo melhoria na recuperação dos reagentes químicos utilizados.
- Redução da poluição ambiental.
- Desenvolvimento de processos de polpação livre de enxofre e processos de branqueamento sem cloro.
- Condições de processos que permitam a fácil recuperação de subprodutos.
- Redução da demanda de madeira e desenvolvimento de processos que utilizem matéria prima alternativa.

Os processos de polpação podem ser classificados de acordo com o rendimento em polpa obtido. Neste caso temos, de um modo geral, processos mecânicos, semiquímicos e químicos.<sup>[7f]</sup> Nos processos mecânicos de polpação os rendimentos são altos (95% a 98%), porém, a composição química da polpa é similar à da planta nativa, sendo a quantidade de lignina residual bastante elevada.<sup>[15a]</sup> A presença de grande quantidade de lignina resulta numa polpa sensível à luz e pouco resistente.<sup>[15a]</sup> Nos processos mecânicos aplica-se uma força de cisalhamento muito intensa ao material, fazendo com que as ligações entre as fibras se rompam.<sup>[18]</sup> Devido ao fato destas polpas tornarem-se amarelas com o tempo, em

razão da presença de grande quantidade de lignina, estas são utilizadas principalmente na fabricação de papéis temporários (papel para jornal, revistas, higiênico) e papelão. Os processos semiquímicos são realizados em dois estágios. No primeiro o material é tratado quimicamente para remover parcialmente as hemiceluloses e a lignina. No segundo estágio o material é submetido a um tratamento mecânico para separação das fibras. Estes processos apresentam rendimentos entre 60% e 85%, já que parte da lignina e das polioses são eliminadas. Em consequência da menor influência mecânica, as fibras apresentam-se melhor separadas e menos danificadas do que no processo mecânico convencional. Esse tipo de polpa é utilizado principalmente na confecção de ondulados (corrugados) para embalagens nas quais a rigidez conferida pela lignina e polioses é muito importante.<sup>[6e, 7f, 15a]</sup>

Nos processos químicos de polpação os rendimentos são mais baixos (40% a 50%) e as polpas são mais puras, pois são utilizados agentes químicos no licor e condições mais drásticas de cozimento.<sup>[15a, 18]</sup> Com isso obtemos alta taxa de deslignificação e de solubilização das polioses, acompanhada de alguma degradação da celulose.<sup>[6e]</sup> Entretanto, mesmo neste caso, não eliminamos totalmente a lignina do material utilizado. Pequenas quantidades de extrativos também continuam na polpa e, dependendo do uso que se dará ao papel, estes componentes tem que ser eliminados através do processo de branqueamento. No processo de branqueamento são aplicados reagentes que modificam quimicamente as substâncias contaminantes, descolorando-as. Os processos de polpação e branqueamento devem ser adaptados de acordo com o uso final que se dará ao papel.<sup>[3]</sup>

Os processos químicos de polpação mais importantes são o sulfato ou Kraft, o sulfito ácido e o processo soda. Mais de 80% da polpa produzida mundialmente utiliza o processo Kraft de polpação. A utilização do processo sulfito vem diminuindo, atualmente apenas 10% da polpa é produzida por este método. O processo soda é utilizado principalmente para a polpação de plantas anuais.<sup>[3]</sup>

O processo Kraft possui alta seletividade na deslignificação de vários materiais lignocelulósicos diferentes e, por esta razão, é o mais utilizado para a produção de polpa.<sup>[19]</sup> Neste processo o licor é constituído de  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{NaOH}$ , a temperatura de cozimento fica entre  $165^\circ\text{C}$  e  $175^\circ\text{C}$  em 2-3 h de cozimento.<sup>[18, 20]</sup> A polpa Kraft é barata, porém a implantação de uma unidade de produção de polpa que utilize este processo tem um alto custo devido,

principalmente, ao sofisticado equipamento utilizado nos estágios de branqueamento e lavagem, que é feito em diferentes valores de pH e temperatura.<sup>[20]</sup> A tabela 1.2 apresenta algumas vantagens e desvantagens do processo Kraft de polpação.<sup>[3, 20]</sup>

Tabela 1.2: Vantagens e desvantagem do processo Kraft de polpação.

Vantagens	Desvantagens
Qualquer tipo de matéria prima.	Baixos rendimentos para madeiras moles.
Rapidez do processo.	Elevado conteúdo de lignina residual (difícil branqueamento).
Alto rendimento para madeira dura.	Branqueamento necessita de grande quantidade de reagentes químicos.
Polpas resistentes.	Alto investimento inicial.
	Grande poluição da água e do ar.

Durante o processo Kraft de polpação alguns grupos metoxi dos anéis fenólicos são clivados e formam metilmercaptana ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) que é convertida subsequentemente a dimetilsulfeto ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) ou dimetildissulfeto ( $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ). Esses compostos são responsáveis pelo mal cheiro emitido pelas fábricas de polpa e papel. Além disso tem-se também a emissão de  $\text{SO}_2$  pela queima de combustível fóssil e gás natural para a produção de energia.<sup>[21]</sup> O branqueamento das polpas Kraft é baseado na tecnologia de multi-estágios que envolvem sequências de tratamento com cloro, hipoclorito e dióxido de cloro, emitindo compostos orgânicos clorados nos efluentes, sendo considerado a maior fonte de poluição de águas da indústria de celulose.<sup>[6e, 15a]</sup>

### 1.3: Propriedades das Polpas

As polpas podem ter diferentes classificações, como por exemplo, de acordo com a matéria prima utilizada (polpa de madeira mole, polpa de madeira dura, polpa de palhas etc). A morfologia dos vários materiais lignocelulósicos utilizados como matéria prima é consideravelmente diferente. As madeiras moles possuem fibras mais longas e são mais homogêneas, produzindo um papel bastante resistente. Já as madeiras duras possuem fibras mais curtas e são mais heterogêneas, produzindo folhas de papel mais uniformes. As dimensões celulares de plantas anuais são extremamente variáveis se comparadas às

madeiras e suas células são, em muitos casos, curtas e com paredes finas. Entretanto, estas polpas são geralmente adicionadas na produção de papel fino para dar a este certas características, como a suavidade.<sup>[3]</sup> A polpa também pode ser classificada de acordo com o processo de polpação utilizado (polpas mecânicas, polpas químicas, polpas Kraft, polpas sulfito, polpas Organosolv, etc).<sup>[3, 6e, 15a]</sup>

As propriedades das polpas dependem largamente da matéria prima empregada, do processo de polpação, da extensão da deslignificação e da sequência de branqueamento aplicada. As características das diferentes polpas determinam as suas aplicações e usos. A seguir são citados alguns dos inúmeros testes realizados em pastas celulósicas que nos dão indicações de algumas de suas propriedades químicas, físicas e ópticas.

O número Kappa é utilizado principalmente na indústria como uma ferramenta de controle, para maximizar o rendimento e minimizar o consumo de energia e a quantidade de produtos químicos utilizados no branqueamento. Na análise de número Kappa, a lignina residual é oxidada seletivamente por uma solução de  $\text{KMnO}_4$ . Posteriormente, faz-se uma titulação iodométrica do excesso de permanganato, e isso fornece uma indicação do teor de lignina residual na polpa. Quanto menor o número Kappa obtido, mais pura é a polpa pois contém menor quantidade de lignina residual. Com isso tem-se uma idéia do grau de cozimento efetuado e da quantidade de alvejante necessária no processo de branqueamento.<sup>[6d]</sup> No entanto, há a possibilidade de erros na condução da análise. O ponto final da titulação está sujeito a variações devido à falta de controle da temperatura, do tempo de reação e da quantidade de amostra utilizada. Neste caso pequenas alterações destes parâmetros levam a grandes variações no valor de Kappa. Para diminuir estes erros é possível fazer a análise de Kappa utilizando-se métodos espectroscópicos como infra-vermelho e medidas de absorbância na região do ultravioleta (205 nm) que nos dão uma idéia da extensão da deslignificação. Além disso pode-se também determinar o número Kappa através da análise elementar da polpa.<sup>[22]</sup>

A viscosidade de uma solução de polpa está relacionada com o tamanho da fibra (grau de polimerização), com a configuração das moléculas e com a massa molecular média da celulose. Com isso temos uma indicação relativa da extensão da degradação da celulose pois, quanto mais baixa a viscosidades, maior é a degradação do material. As soluções mais

empregadas para a preparação da solução de polpa são aquelas baseadas nos complexos de cobre-amina tais como hidróxido de cupramônio e cupraetilenodiamina.<sup>[23]</sup>

O grau de cristalinidade relativa de polpas é determinado, geralmente, por difração de raios-X. Este método é bastante rápido e não necessita o uso de padrões. Nos materiais celulósicos esta análise é utilizada como um método comparativo, podendo-se determinar a razão relativa entre as intensidades do pico correspondente à região cristalina e à região amorfa.<sup>[24]</sup>

Em certos processos industriais, como na produção de rayon, onde é necessário a obtenção de uma celulose mais pura, a polpa é tratada inicialmente com hidróxido de sódio para a retirada das polioses. Neste caso é necessário que se tenha uma idéia da quantidade de polioses retiradas e, conseqüentemente, do rendimento do produto final.<sup>[7f]</sup> Uma das análises utilizadas é a solubilidade em NaOH em diversas concentrações. Os solúveis são, posteriormente, determinados por oxidação com dicromato.<sup>[6d]</sup> Outras propriedades químicas das polpas são pH e o teor de cinzas

Além destas, devem ser consideradas também as propriedades físicas e ópticas das polpas. As propriedades físicas estão relacionadas com a resistência das folhas de papel, obtidas a partir das polpas (índice de tração, alongamento, arrebetamento-estouro, rasgo). Para polpas utilizadas na produção de papel e papelão para embalagem, a resistência é uma propriedade bastante importante. Dentre as propriedades ópticas temos cor, opacidade (propriedade relacionada com a quantidade de luz transmitida através do papel), brilho (propriedade da superfície do papel de refletir a luz) e alvura (fator de refletância no azul).<sup>[25]</sup>

#### **1.4: Fontes Alternativas de Celulose para a Produção de Polpas**

Atualmente os rejeitos industriais e agrícolas estão sendo amplamente estudados a fim de que se descubram maneiras vantajosas para a utilização destes materiais como matéria prima na indústria.<sup>[26]</sup>

Algumas das principais razões que levam a um grande interesse no estudo de fontes alternativas de celulose são:<sup>[3, 18, 27, 28]</sup>

- Grande aumento na demanda de papel e escassez de madeira.
- Utilizar matéria prima nativa na produção de papel para reduzir a quantidade de polpa importada.

- Criar empregos tanto na indústria como no campo pela implantação de pequenas fábricas de papel próximas às fontes de matéria prima, isto é, próximas aos campos, onde estão concentrados grandes quantidades de resíduos agrícolas.
- Recentes desenvolvimentos de processos alternativos de polpação, o que poderia, no futuro, melhorar a qualidade das polpas obtidas através de materiais não-madeira.

Vários tipos de materiais podem ser utilizados na produção de polpa, tais como, bagaço de cana, bambu, algodão, linho, sisal, juta, rami, abacá, crotalária, palha de cereais (trigo, milho, arroz, centeio e outras) e resíduos agrícolas em geral [4, 27, 29]

Alcaide *et alii* [4] estudaram a potencialidade do uso de rejeitos agrícolas (talo de girassol e de algodão, palhas de cereais, broto de ameixeira e outros), produzidos na região de Andaluzia na Espanha, na produção de papel e papelão. Eles observaram algumas características destes materiais como tamanho de fibras, solubilidade em água e NaOH, teor de celulose, teor de lignina, teor de holocelulose e outros. Chegaram à conclusão de que estes resíduos podem ser usados na fabricação de papel. Assim como estes materiais, muitos outros podem ser utilizados como matéria prima, levando-se em consideração as características do material, o tipo de processo que será utilizado e a finalidade que se dará ao papel.

O Japão também é um país bastante preocupado em estudar maneiras de se utilizar resíduos agrícolas e a biomassa em geral para que esta não seja desperdiçada como nos Estados Unidos ou no Brasil onde toneladas de rejeitos agrícolas podem ser encontrados totalmente abandonados nos campos. [28]

O processamento de plantas anuais na produção de papel acarreta um problema bastante específico: a entre-safra de produtos agrícolas. Neste período, não existiria matéria prima para a produção de polpa. Uma solução seria a estocagem do material, porém, devido à sua morfologia e estrutura química, muitas plantas anuais são atacadas rapidamente por microrganismos. Para minimizar este tipo de degradação estes materiais devem ser estocados em lugar seco. [3] Outra solução seria a diversidade das plantações para que fosse possível obter-se matéria prima durante todo o ano. [27]

Na produção de polpa a partir de matéria prima não-madeira utiliza-se, geralmente, o processo soda. A polpa obtida é utilizada na forma branqueada e não branqueada na

fabricação de papel e papelão. O rendimento em polpa para estes processos está entre 40% e 55%.<sup>[3, 6e]</sup>

Atualmente apenas 7% a 8% do total geral de fibras, utilizadas na fabricação do papel, é proveniente de vegetais não-madeira.<sup>[3]</sup> Entretanto elas representam, para muitos países em desenvolvimento ou mesmo industrializados, uma das principais fontes de fibras.<sup>[6a]</sup>

### **1.5: Processos de Polpação Organosolv**

Atualmente são cada vez mais fortes as restrições econômicas, energéticas e ambientais impostas às indústrias de celulose. Por isso tem sido crescente o interesse no estudo de novos processos de polpação menos poluentes.<sup>[30]</sup> Tais processos devem permitir a obtenção de polpas com aplicação de menor investimento, menor custo de produção e com qualidade igual ou superior as das polpas Kraft.<sup>[6e]</sup> O desenvolvimento de um novo processo químico de polpação vem acompanhado de velhos e novos problemas tais como matéria prima, método de preparação, qualidade da polpa, consumo e recuperação dos solventes, processamento e utilização de subprodutos e proteção do meio ambiente.<sup>[31]</sup>

Os processos Organosolv de polpação vêm sendo bastante estudados e são baseados no uso de solventes orgânicos em combinação com água. A finalidade do solvente no processo Organosolv não é apenas o de solubilizar os fragmentos de lignina, mas também, e não menos importante, promover a impregnação dos tecidos vegetais para permitir o transporte dos reagentes até a protolignina (lignina associada ao tecido da planta) através da matriz polissacarídea e remover os fragmentos formados no interior das células para a solução.<sup>[32, 33]</sup> Os solventes orgânicos levam a uma maior impregnação dos tecidos vegetais e dissolvem a lignina em maior extensão quando comparados à água.<sup>[34]</sup>

Estes processos de extração de lignina (ou processos de polpação) têm sido realizados utilizando-se uma grande variedade de solventes e catalisadores em diferentes condições experimentais, tais como: temperatura e tempo de cozimento. Os rendimentos obtidos nos processos Organosolv, em certos casos, alcançam valores iguais e até maiores (para mesmo número Kappa) que os obtidos pelos processos convencionais.<sup>[18]</sup> Esses processos possuem algumas vantagens e desvantagens sobre o processo Kraft que são apresentados na tabela 1.3.<sup>[32, 35]</sup>

Tabela 1.3: Vantagens e desvantagens dos processos Organosolv de polpação em relação ao processo Kraft.<sup>[32]</sup>

Vantagens	Desvantagens
Menores investimentos na implantação de unidades industriais para a produção de polpa.	A polpa não pode ser lavada com água devido à reprecipitação da lignina dissolvida.
Viabilidade de operação em escala de médio porte, permitindo a instalação de pequenas plantas regionais.	Necessita de um sistema extremamente controlado devido à volatilidade e ao baixo ponto de fugor da maioria dos solventes.
Menores problemas ambientais (ausência de enxofre e cloro).	Polpas obtidas a partir de misturas de materiais lignocelulósicos são menos homogêneas que as produzidas por métodos convencionais.
Fácil recuperação dos solventes utilizados.	Precisa de energia externa caso a ligninas não seja utilizada para este fim.
Fácil recuperação da lignina e polioses.	As fibras normalmente são mais degradadas.

Além disso os processos Organosolv têm sido estudados também como um método de pré-tratamento na deslignificação de materiais lignocelulósicos.<sup>[32]</sup>

A química dos processos Organosolv envolve primeiramente a quebra ou fragmentação da lignina por clivagem das ligações  $\alpha$ - e  $\beta$ -aril-éter (figuras 1.10 e 1.12) e posterior dissolução. As ligações  $\alpha$ -aril-éter são mais facilmente hidrolizáveis, porém, as ligações  $\beta$ -aril-éter são mais frequentes e também quebradas, sob certas condições, nos processos Organosolv.<sup>[36, 37]</sup>

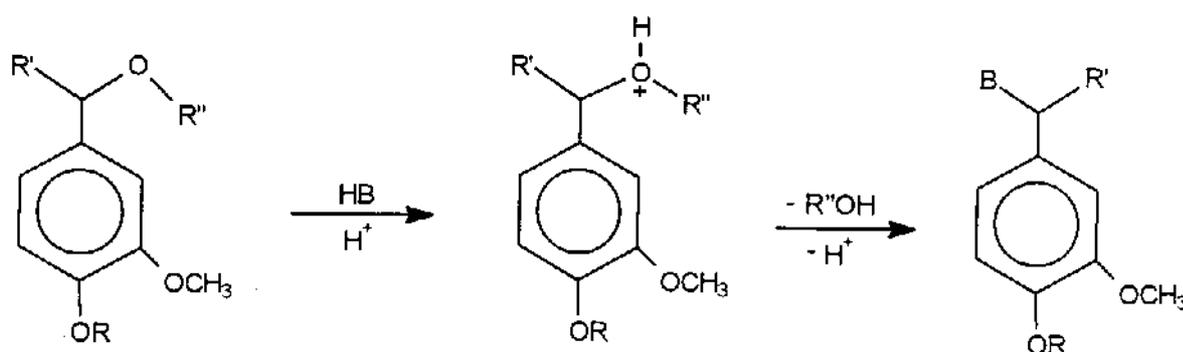


Figura 1.10: Clivagem da ligação  $\alpha$ -aril-éter em compostos modelo, através de uma reação de substituição nucleofílica onde  $R = H$  ou  $CH_3$  e  $B = OH, OCH_3$ , etc.

Quando ácido é adicionado, a hidrólise da ligação  $\alpha$ -aryl-éter é facilitada, *via* quebra direta da ligação éter, formando o carbocátion benzílico que é estabilizado por ressonância (figura 1.11).<sup>[36]</sup>

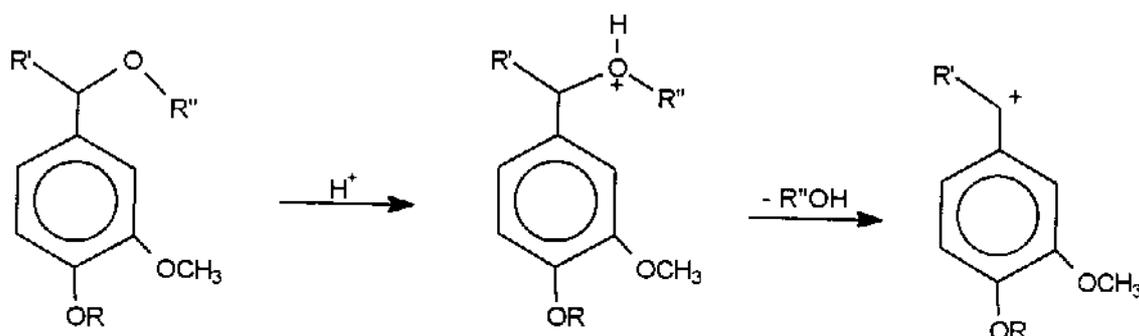


Figura 1.11: Formação do carbocátion benzílico, em compostos modelo de lignina, sob condições ácidas onde R = H ou CH<sub>3</sub>.

Em geral a quebra das ligações  $\beta$ -aryl-éter parece ser mais importante em processos onde as condições de reação são fortemente ácidas. A figura 1.12 mostra a clivagem de uma ligação  $\beta$ -aryl-éter.<sup>[38]</sup>

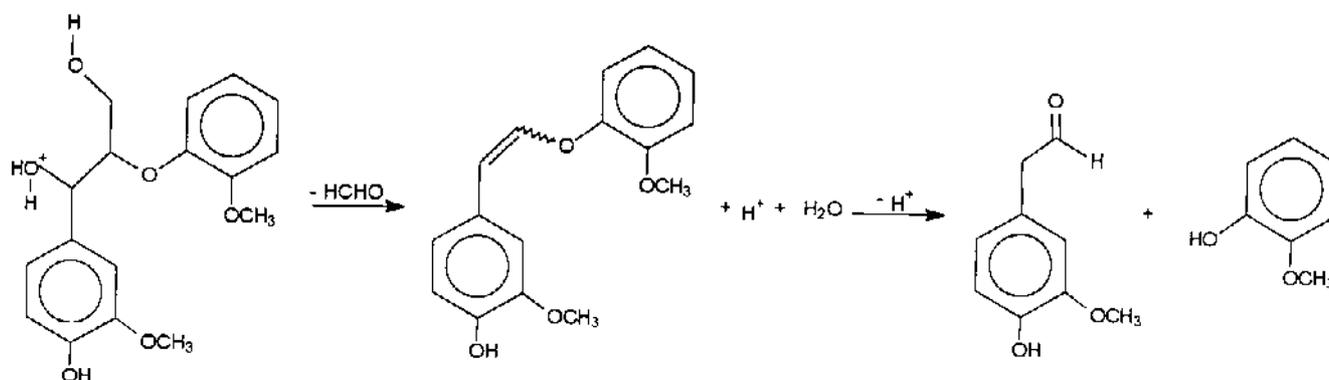


Figura 1.12: Hidrólise da ligação  $\beta$ -aryl-éter<sup>[36]</sup>

A formação de ligações intermoleculares entre os fragmentos da lignina pode causar o que é chamado de "condensação dos fragmentos solubilizados da lignina", fazendo com que ocorra a sua reprecipitação. Esta lignina reprecipita na superfície das fibras e não é eliminada somente por lavagem. As reações de condensação são mostradas na figura 1.13.<sup>[35, 36]</sup>

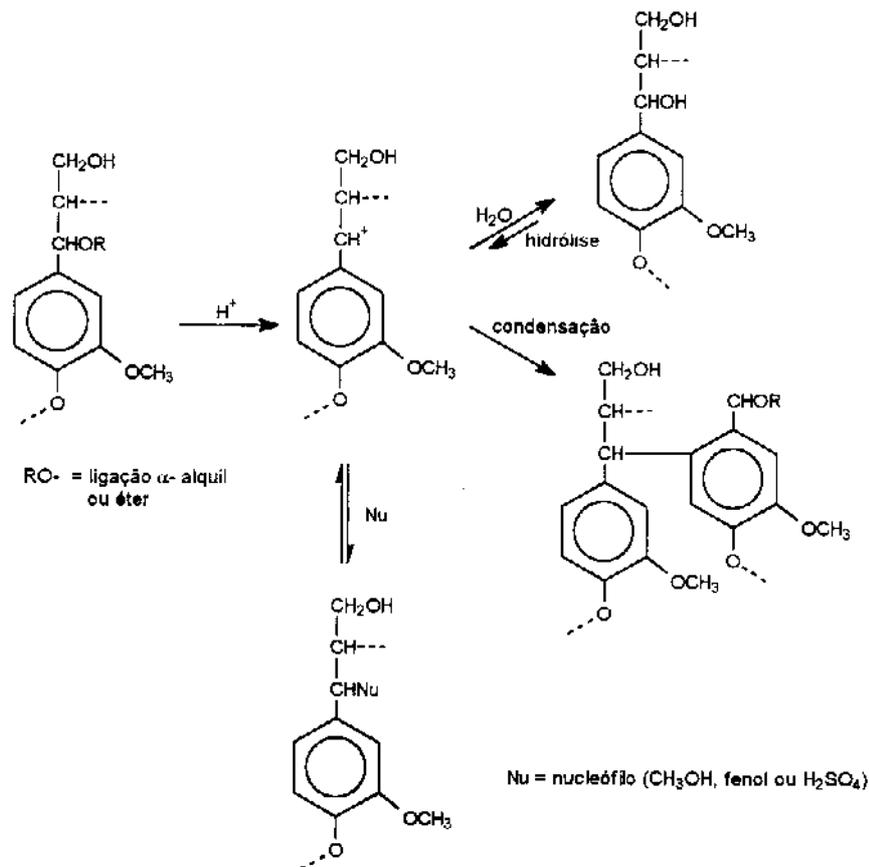


Figura 1.13: Reação de condensação entre os fragmentos solubilizados da lignina.

Segundo Aziz e Sarkanen<sup>[32]</sup>, os processos Organosolv podem ser divididos em dois grupos distintos: processos ácidos e processos alcalinos. Os processos ácidos podem ser operados sem a adição de catalisadores ácidos pois, em muitos casos, os ácidos orgânicos liberados do material lignocelulósico durante o processo de polpação são suficientes para promover uma deslignificação mais efetiva. Já os processos alcalinos, que não são catalíticos, utilizam agentes alcalinos de deslignificação, geralmente NaOH ou Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, em elevadas quantidades.

Os processos que utilizam solventes orgânicos no licor de polpação começaram a ser estudados na década de 30 por Kleinert e Tayenthal<sup>[39, 40, 41]</sup>, cozinhando cavacos em solução de etanol ou metanol 50% sem a adição de catalisadores em processos contínuos. Este processo possui duas limitações bastante importantes: os altos valores de Kappa (85-100) e a impossibilidade do uso de misturas de várias espécies de madeiras.<sup>[32]</sup>

Katzen<sup>[42]</sup> *et alii* melhoraram o processo de Kleinert utilizando processo de batelada ao invés de contínuo. A partir deste, surgiu outro processo de polpação, o ALCELL, desenvolvido pela Repap Technologies, no Canadá, adequado especialmente para madeiras duras.<sup>[43]</sup> Este processo consiste em vários estágios de cozimento e lavagem da polpa, utilizando-se uma mistura de água e etanol 1/1 a uma temperatura de aproximadamente 195°C. É a única planta comercial, em operação desde março de 1989 utilizando um processo Organosolv e produzindo cerca de 300 toneladas/dia de polpa a partir de madeira dura.<sup>[32, 44]</sup>

Outra modificação do processo de Kleinert levou ao processo MD Organocell, utilizado para madeiras moles.<sup>[45]</sup> Este processo possui dois estágios; no primeiro utiliza-se uma mistura de metanol/água 1/1 a 170°C e, no segundo, uma solução de NaOH 30% em metanol/água, à mesma temperatura.<sup>[19, 32]</sup>

Paszner *et alii*<sup>[33, 34]</sup>, descobriram que sais de metais alcalinos terrosos (cloretos, sulfatos e nitratos de cálcio e magnésio) são catalisadores eficientes em processos Organosolv onde são utilizados etanol ou metanol como solvente, fornecendo polpas com baixo teor de lignina residual. Este processo é chamado de NAEM (Neutral Alkali Earth Metal).<sup>[32, 33, 34]</sup> Schuchardt *et alii* observaram a eficiência do cloreto férrico como catalisador em polpações que utilizam etanol/água 1/1 a 170°C.<sup>[46]</sup>

Os ácidos carboxílicos têm sido aplicados efetivamente como solventes em processos Organosolv. Os ácidos mais utilizados são o ácido fórmico e o ácido acético que tem a vantagem de serem reagentes de baixo custo e permitirem o cozimento à baixas temperaturas e sem pressão adicional.<sup>[3]</sup>

O uso de ácidos orgânicos em combinação com ésteres na polpação de madeira está sendo bastante estudado, apesar de não ser um método totalmente novo. H. Dreyfus<sup>[47]</sup>, na década de 30, já sugeria a utilização destes solventes. Um estudo mais completo foi efetuado por Young<sup>[48]</sup> que utilizou diferentes razões ácido acético/éster/água na polpação de madeiras duras e moles, obtendo polpas de boa qualidade.<sup>[32, 48]</sup>

A polpação Acetosolv, patenteada por Nimz e Casten<sup>[49]</sup> em 1986, consiste no cozimento do material (madeira ou plantas anuais) em ácido acético 93% utilizando pequenas quantidades de ácidos inorgânicos fortes como catalisador, a uma temperatura de

110°C por 4h. Obtém-se polpas com até 47% de rendimento e número Kappa igual a 30 (5% de lignina residual na polpa).<sup>[50, 51]</sup> O ácido acético é recuperado no final por destilação.

Outro processo Organosolv, também desenvolvido por Nimz<sup>[20]</sup>, é o Formacell, que consiste no cozimento do material com uma mistura de 85% de ácidos orgânicos (ácidos acético e fórmico) e 15% de água, sem o uso de catalisadores, utilizando temperaturas entre 150°C e 180°C durante 1 a 2h. Por este processo obtém-se polpas com até 47% de rendimento e número Kappa igual a 4.

Polpações utilizando ácido acético e acetona como solventes mostraram alta capacidade de deslignificação tanto para madeiras moles como para madeiras duras. Este método foi estudado por Baeza *et alii*<sup>[52]</sup> que utilizou *Eucalyptus globulus* (madeira dura) e *Pinus radiata* (madeira mole) como matérias primas e obteve rendimentos em polpa de 52% e 46% com número Kappa igual a 7,4 e 16,1, respectivamente.

Mais recentemente, o Finnish Pulp and Paper Research Institute vem desenvolvendo um novo processo de polpação, baseado no uso de ácido peroxifórmico, formado espontaneamente pela mistura de ácido fórmico 80% e peróxido de hidrogênio.<sup>[32]</sup>

No processo Organosolv de polpação utiliza-se também solventes de alto ponto de ebulição, por exemplo a combinação de trietilenoglicol com quantidades catalíticas de cloreto de alumínio ou mesmo etilenoglicol e pequenas quantidades de ácido salicílico.<sup>[32, 53]</sup> A polpação utilizando-se fenol, originalmente proposta por Schweers<sup>[32]</sup>, é um dos processos mais conhecidos em se tratando da utilização de solventes de alto ponto de ebulição.

Dentre os processos Organosolv alcalinos podemos citar o que utiliza etanol e soda no cozimento. O processo MD Organocell, citado anteriormente, pode ser descrito como um processo híbrido, combinando um estágio ácido e um alcalino.<sup>[32]</sup>

O processo ASAM (alkaline sulfite-anthraquinone pulping), usa basicamente uma mistura de sulfito alcalino com antraquinona e metanol.<sup>[5]</sup> Alguns pesquisadores afirmam que o processo ASAM não está incluído nos processos Organosolv de polpação, porque, o metanol, assim como a antraquinona, agem somente como aditivos, sendo o sulfito alcalino o responsável pela deslignificação. Existe também o processo NS-AQ (neutral sulfite-anthraquinone) que não utiliza NaOH na polpação.<sup>[38, 54]</sup>

Os processos Organosolv que utilizam sais de amônio ou aminas têm uma característica em comum, todos produzem polpas com altos rendimentos causados pela não retirada das polioses. Polpações utilizando 1,6-hexametilenodiamina (HMDA) como solvente produzem polpas com alto teor de polissacarídeos.<sup>[29]</sup>

Os processos Organosolv alcalinos produzem polpas mais resistentes e com rendimentos maiores, porém, a quantidade de álcali utilizada é grande e a recuperação do solvente necessita de um sistema bastante complexo.<sup>[32]</sup>

Apesar de todos os estudos envolvendo os processos Organosolv e a procura de novos materiais que substituam a madeira na fabricação de papel, ainda existem dificuldades técnicas a serem superadas, como por exemplo, a adaptação destas novas fontes de celulose à polpação Organosolv e a entre-safra de produtos agrícolas que diminui a disponibilidade de matéria prima.<sup>[4, 5]</sup> Porém, em alguns casos, a utilização de rejeitos como matéria prima, associada a um processo de polpação adequado, produz polpas cujas propriedades são compatíveis com o produto requerido e, neste caso, podem facilmente satisfazer as necessidades de algumas áreas da indústria papeleira.<sup>[4, 26]</sup>



# Objektiv

## 2. OBJETIVOS

O aumento na demanda de papel em todo o mundo e a escassez de madeira levaram ao estudo da utilização de um resíduo agrícola, a palha de milho, como fonte alternativa de celulose na produção de polpa. A palha de milho é bastante abundante no Brasil e, geralmente, esta é queimada a céu aberto ou abandonada nos campos, sem aproveitamento algum.

Outro problema que surge com o grande consumo de papel e papelão é o da poluição ambiental, já que o processo mais utilizado atualmente na produção de polpa é bastante poluente. Por isso tem sido crescente o interesse no desenvolvimento de novos processos de polpação livre de enxofre e cloro. Os processos Organosolv de polpação têm sido bastante estudados e são baseados no uso de solventes orgânicos em combinação com água. Desta forma, o estudo da utilização de processos alternativos de polpação que utilizem matérias primas não-madeira na produção de polpa é de grande importância pois, com o desenvolvimento destes processos seria possível diminuir a demanda de madeira e a poluição ambiental.

O objetivo deste trabalho é o estudo da polpação de palha de milho empregando-se diferentes processos Organosolv. Para isso pretende-se fazer vários experimentos na tentativa de se adequar o processo Organosolv à polpação da palha de milho e verificar a eficiência dos diferentes processos frente à matéria prima alternativa, estudando algumas das propriedades das polpas obtidas.



Dante

Commentarij

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

A palha de milho foi fornecida pela Faculdade de Engenharia Agrícola da UNICAMP. O material foi seco ao sol por alguns dias e depois picado com uma tesoura para facilitar o manuseio. Todas as análises citadas foram feitas em duplicata.

#### 3.1: Análise Imediata da Palha de Milho

##### 3.1.1: Determinação do teor de umidade.<sup>[55]</sup>

Pesou-se cerca de 1 g com precisão de 0,1 mg do material em um pesa-filtro previamente tarado, que foi colocado em estufa a  $105\pm 5^{\circ}\text{C}$  até peso constante.

##### 3.1.2: Determinação do teor de cinzas.<sup>[55]</sup>

Pesou-se cerca de 1 g com precisão de 0,1 mg do material em um cadinho de porcelana previamente tarado. O material foi carbonizado em mufla a  $800^{\circ}\text{C}$  por 20 min. Após resfriamento e pesagem do material, a calcinação foi repetida por mais 15 min para se verificar a constância do peso.

##### 3.1.3: Determinação do teor de extraíveis.<sup>[55]</sup>

Pesou-se cerca de 3 g com precisão de 0,1 mg do material, que foi acondicionado em um cartucho de papel de filtro e extraído em Soxhlet utilizando 100 mL de uma mistura ciclohexano/etanol 1/1, até que a mistura de solventes ficasse incolor (aproximadamente 8 h). Após secagem do material em estufa a  $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ , pesagem e determinação do teor de extraíveis em solvente orgânico, ele foi extraído com 100 mL de água a  $60^{\circ}\text{C}$  em um Erlenmeyer sob agitação, filtrado em funil de Büchner, lavado com porções de água a  $60^{\circ}\text{C}$  e novamente colocado em estufa até peso constante.

##### 3.1.4: Determinação do teor de lignina Klason.<sup>[55]</sup>

Pesou-se em um tubo de ensaio de 30 mL cerca de 0,3 g com precisão de 0,1 mg da palha de milho seca em estufa e adicionou-se 3,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  72%. O recipiente foi mantido em banho termostaticado a  $30\pm 2^{\circ}\text{C}$  sob constante agitação com um bastão de vidro durante

90 min. Em seguida seu conteúdo foi transferido para uma ampola de vidro de 150 mL junto com 84,0 mL de H<sub>2</sub>O. A ampola fechada foi colocada em estufa a 120±5°C por 60 min e, após resfriamento sob água corrente, seu conteúdo foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado previamente tarado.

O filtrado foi coletado para a determinação do teor de lignina solúvel no ácido e a fração insolúvel foi lavada exaustivamente com água a 60°C. Após secagem em estufa a 105±5°C até peso constante, calculou-se a porcentagem de lignina insolúvel em ácido (lignina Klason).

Uma alíquota de 2,00 mL do filtrado foi diluída a 25,00 mL em balão volumétrico e o espectro na região do ultravioleta foi registrado entre 200 e 300 nm utilizando uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,024 molL<sup>-1</sup> como referência. A concentração de lignina solúvel no ácido foi calculada por:

$$C_l = \frac{4,53 (A_{215} - A_{280})}{299,1} \quad (\text{equação 3.1})$$

sendo C<sub>l</sub>: concentração de lignina em g/L na solução diluída

A<sub>215</sub> valor da absorvância a 215 nm

A<sub>280</sub> valor da absorvância a 280 nm

Esta equação foi obtida pela resolução simultânea de

$$A_{215} = 0,15 C_d + 70 C_l \quad (\text{equação 3.2})$$

$$A_{280} = 0,68 C_d + 18 C_l \quad (\text{equação 3.3})$$

sendo: 0,15 e 0,68 as absorvâncias dos produtos de degradação dos carboidratos a 215 e 280 nm, respectivamente,

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

C<sub>d</sub> a concentração dos produtos de degradação dos carboidratos em g/L.

A partir do valor de  $C_1$  calcula-se a concentração de lignina solúvel no filtrado e sua porcentagem no material.

### 3.1.5: Determinação do teor de holocelulose.<sup>[56]</sup>

Pesou-se cerca de 3 g com precisão de 0,1 mg do material seco em estufa em um Erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 120 mL de água, 1 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. O Erlenmeyer foi tampado com um outro de 25 mL invertido e o conjunto foi colocado em banho termostatizado a  $70 \pm 2^\circ\text{C}$ . A adição de ácido acético glacial e clorito de sódio foi repetida após 60 e 120 min. Ao final (3 h), a mistura foi resfriada lentamente até  $5^\circ\text{C}$  e filtrada em cadinho de vidro sinterizado previamente tarado. O resíduo sólido (holocelulose) foi lavado com uma porção de água fria e com três porções de metanol, sendo posteriormente seco em estufa a  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  até peso constante.

### 3.1.6: Determinação do teor de celulose.<sup>[57]</sup>

Pesou-se cerca de 1 g com precisão de 0,1 mg da holocelulose seca obtida no item 3.1.5 e adicionou-se 15 mL de KOH 24%. A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente durante 15 h e, em seguida, filtrada em cadinho de vidro sinterizado previamente tarado. O resíduo sólido (celulose) foi lavado com água até a neutralidade do filtrado, com duas porções de ácido acético 1% e, por último, lavado exaustivamente com etanol comercial. A celulose foi então seca em estufa a  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  até peso constante.

## 3.2: Processos de Polpação Organosolv

### 3.2.1: Polpação de palha de milho pelo processo Acetosolv.

Nos experimentos utilizou-se 10 g de palha de milho seca ao ar, ácido acético 93% (m/m) como solvente e HCl como catalisador. O ácido acético 93% foi preparado considerando-se a umidade presente na palha e no catalisador. A quantidade de HCl foi determinada como a porcentagem em massa em relação à palha de milho livre de umidade (% m/m HCl/palha de milho).

O material foi pesado diretamente em um balão de fundo redondo de 1000 mL. Após a adição da mistura ácido acético/água/HCl, conectou-se o balão ao condensador de refluxo e ligou-se o aquecimento e a agitação magnética. A temperatura de refluxo ( $110^\circ\text{C}$ ) era

atingida em 24 min e o banho de óleo mantido a  $125 \pm 2^\circ\text{C}$  durante todo o experimento. Utilizaram-se tempos de cozimento de 2, 3 e 4 h e razão solvente/palha de 7/1 e 14/1 (v/m).

Depois de completado o cozimento, o balão foi retirado do banho, resfriado sob água corrente e seu conteúdo filtrado em funil de Büchner. A polpa foi lavada com ácido acético até que este não apresentasse mais coloração.

Após lavagem com ácido acético, a polpa foi lavada exaustivamente com água, prensada com uma placa de vidro e seca ao ar por 48 h, seu teor de umidade foi determinado e calculou-se o rendimento em relação à massa inicial de palha de milho livre de umidade. Após o cálculo do rendimento a polpa foi embalada ainda úmida em saco plástico selado e guardada em geladeira para análises posteriores.

### 3.2.2: Polpação de palha de milho pelo processo Formacell.

Nos experimentos utilizou-se 20 g de palha de milho seca ao ar e uma mistura de ácido acético, ácido fórmico (86%) e água em diferentes proporções (v/v/v). A palha de milho foi pesada e colocada em uma autoclave de 500 mL juntamente com a mistura de solventes. A autoclave (figura 3.1a) foi colocada em uma mesa oscilante (figura 3.1b) e foram ligados o aquecimento e a agitação.

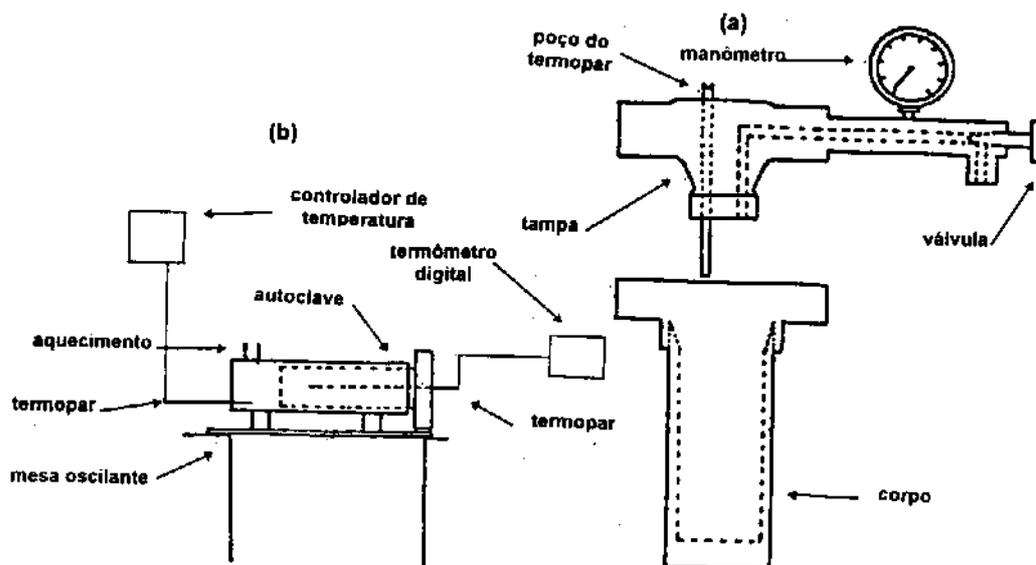


Fig. 3.1: Equipamento para cozimento em sistema fechado: (a): Autoclave; (b): Sistema de agitação e aquecimento

A temperatura desejada era atingida entre 15 e 20 min e esta era mantida até o final do experimento. Utilizaram-se temperaturas de cozimento de 130°C, 140°C e 150°C, tempos de cozimento de 30 e 60 min e razão solvente/palha de 5/1 e 7/1 (v/m).

Depois de completado o cozimento a autoclave foi resfriada sob água corrente até chegar à temperatura ambiente. Os gases foram liberados ao ar e a polpa foi filtrada em funil de Büchner, lavada com ácido acético e com água. Após a lavagem da polpa seguiu-se o mesmo procedimento descrito no item 3.2.1.,

### 3.2.3: Polpação de palha de milho pelo processo Acetona.

Nos experimentos utilizou-se aproximadamente 20 g de palha de milho seca ao ar e uma mistura acetona/ácido fórmico 86%/água a uma razão de 30/60/10 e 45/45/10 (v/v/v). Para estas polpações utilizaram-se temperaturas de 120°C, 135°C e 165°C, tempos de cozimento de 30 e 60 min e razão solvente/palha de 7/1 e 10/1 (v/m). O procedimento utilizado para a obtenção de polpa foi o mesmo descrito no item 3.2.2.

### 3.2.4: Polpação de palha de milho pelo processo Acesolv.

Nos experimentos utilizou-se aproximadamente 20 g de palha de milho seca ao ar e uma mistura ácido acético/acetato de etila/água em diferentes proporções (v/v/v). Para estas polpações utilizaram-se temperaturas de 130°C, 150°C e 170°C, tempos de cozimento de 30 e 60 min e razão solvente/palha de 7/1 (v/m). O procedimento utilizado para a obtenção de polpa foi o mesmo descrito no item 3.2.2.

## 3.3: Análise da Polpa

Inicialmente foram retirados os rejeitos, presentes em algumas polpas. A polpa (livre de rejeitos), seca ao ar, foi pesada e seu teor de umidade descontado. Foram feitas análises de lignina Klason residual na polpa,<sup>[55]</sup> número Kappa<sup>[58]</sup> e viscosidade<sup>[23]</sup>. Para a análise de número Kappa fez-se algumas modificações no procedimento padrão descrito pela TAPPI<sup>[58]</sup> para que fosse possível a realização da análise. Nos procedimentos de análise do número Kappa e da viscosidade as equações descritas na literatura utilizam a Normalidade (eq.L<sup>-1</sup>) e não a Molaridade (mol.L<sup>-1</sup>) como unidade de concentração, por isso foi utilizada a unidade

Normalidade em toda a descrição do procedimento, pois, sua alteração provocaria um erro nos valores obtidos.

### 3.3.1: Teor de rejeitos

Para algumas polpas, a determinação do teor de umidade e o cálculo do rendimento somente foram feitos depois da retirada dos rejeitos. Após secagem (ao ar) da polpa por 48h, retirou-se os rejeitos manualmente com a ajuda de uma pinça e estes foram secos em estufa a  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  até peso constante. A polpa foi novamente pesada, seu teor de umidade foi determinado e calculou-se o rendimento. O teor de rejeito foi determinado em relação à quantidade total de polpa livre de umidade.

### 3.3.2: Número Kappa.<sup>[58]</sup>

Pesou-se uma amostra de 1,0 a 1,5 g com precisão de 0,1 mg, massa suficiente para um consumo de 30% a 70% da solução de permanganato de potássio utilizada. A amostra foi colocada em um liquidificador juntamente com 250 mL de água para a separação das fibras. A suspensão de fibras foi transferida para um béquer de 1000 mL junto com 150 mL de água. O béquer foi mantido em um banho termostatizado a  $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$  e a velocidade de agitação (mecânica) foi mantida constante. Em outro recipiente misturou-se 50,0 mL de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 N e 50,0 mL de solução de  $\text{KMnO}_4$   $0,100 \pm 0,001$  N previamente padronizada.<sup>[59a]</sup> Adicionou-se a mistura imediatamente à suspensão de fibras, acionando-se o cronômetro no momento exato da adição. Ao final de exatamente 10,0 min, a reação foi interrompida pela adição de 10 mL de solução de KI 1N. Em seguida titulou-se o iodo livre com uma solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,2 N, previamente padronizada com precisão de 0,0001 N,<sup>[59a]</sup> adicionando-se 2 mL do indicador de amido próximo ao ponto final da titulação. A determinação do branco foi realizada seguindo-se o mesmo procedimento, porém na ausência de polpa.

O número Kappa foi calculado pelas equações 3.4 e 3.5.

$$K = \frac{p \times f}{w} \quad (\text{equação 3.4}) \quad p = \frac{2(b - a) \times N}{0,1} \quad (\text{equação 3.5})$$

sendo K = número Kappa

p = volume da solução de  $\text{KMnO}_4$  consumida pela amostra (mL)

f = fator de correção para um consumo de 50% da solução de  $\text{KMnO}_4$ , dependente do valor de p (tabela 3.1)

w = massa de amostra de polpa livre de umidade (g)

b = volume da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  consumida na determinação do branco (mL)

a = volume da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  consumida pela amostra (mL)

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

Tabela 3.1: Fatores f para correção de diferentes porcentagens de solução de  $\text{KMnO}_4$

f	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0.958	0.960	0.962	0.964	0.966	0.968	0.970	0.973	0.975	0.977
40	0.979	0.981	0.983	0.985	0.987	0.989	0.991	0.994	0.996	0.998
50	1.000	1.002	1.004	1.006	1.009	1.011	1.013	1.015	1.017	1.019
60	1.022	1.024	1.026	1.028	1.030	1.033	1.035	1.037	1.039	1.042
70	1,044									

### 3.3.3: Análise de lignina Klason

Para a determinação do teor de lignina Klason pesou-se a quantidade necessária de polpa ainda úmida (descontando-se o teor de umidade) Esta foi picada e seca em estufa por 2 h a 60°C. O procedimento utilizado foi o mesmo descrito no item 3.1.4.

### 3.3.4: Viscosidade <sup>[23]</sup>

A determinação da viscosidade de uma solução de polpa em etilenodiamina cúprica [bis(etilenodiamina)di-hidroxi-cobre(II)] foi feita seguindo-se um método padrão. Utilizou-se uma solução de etilenodiamina cúprica da Nuclear.

#### 3.3.4.1: Padronização da solução de etilenodiamina cúprica.

Diluiu-se uma alíquota de 25,00 mL da solução a 250,0 mL em balão volumétrico.

Para a padronização em relação aos íons  $\text{Cu(II)}$ , tomou-se uma alíquota de 25,00 mL da solução diluída, adicionou-se 3,0 g de KI e 50 mL de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 N. Titulou-se

com uma solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $0,1 \pm 0,0001$  N previamente padronizada.<sup>[59a]</sup> Próximo ao final da titulação utilizou-se amido como indicador. O ponto final foi intensificado pela adição de 10 mL de solução de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  20%.

Para a padronização em relação à etilenodiamina, tomou-se outra alíquota de 25,00 mL da solução diluída, adicionou-se 75 mL de água destilada e titulou-se potenciométricamente com uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \pm 0,0001$  N previamente padronizada.<sup>[59b]</sup>

A razão etilenodiamina/íons cobre (R), calculada pela equação 3.6 deve ser próxima de 2.

$$R = \frac{X}{Y} \quad (\text{equação 3.6})$$

$$X = \frac{(N_1 \times a) - (2N_2 \times b)}{2V_1 \times V_2/V_3} \quad (\text{equação 3.7}) \quad Y = \frac{N_2 \times b}{V_1 \times V_2/V_3} \quad (\text{equações 3.8})$$

sendo a: volume da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N consumida (mL)

b: volume da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 N consumida (mL)

$V_1$ : volume da alíquota da solução original (mL)

$V_2$ : volume da alíquota da solução diluída titulada (mL)

$V_3$ : volume total da amostra diluída

$N_1$ : normalidade da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (N)

$N_2$ : normalidade da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (N)

X : número de moles de etilenodiamina por 1000 mL de solução

Y: número de moles de íons cobre por 1000 mL de solução

#### 3.3.4.2: Determinação da viscosidade

Pesou-se uma amostra de cerca de 0,125 g com precisão de 0,1 mg de polpa (descontando-se o teor de umidade) e colocou-se em um tubo de dissolução com 6,5 mL de água. Agitou-se a suspensão até a desagregação dos feixes de fibras. Adicionou-se 18,5 mL

da solução de etilenodiamina cúprica e dissolveu-se a polpa pelo método do bastão de cobre (figura 3.2). A mistura foi agitada durante cerca de 20 min, até completa dissolução da polpa.

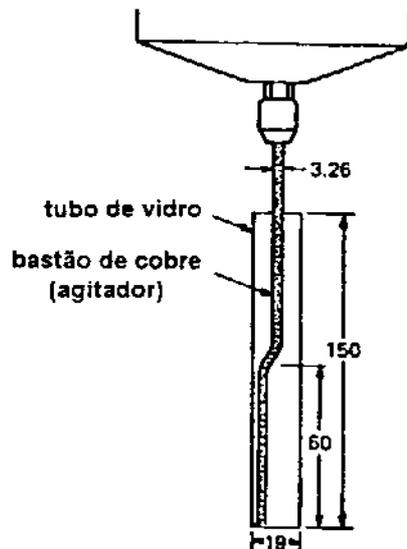


Figura.3.2: Tubo de dissolução para medidas de viscosidade

Determinou-se o tempo de escoamento da solução de polpa em um viscosímetro Cannon-Fenske (com um capilar de 1,1 mm de diâmetro), mantido em um banho termostaticado à  $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . A viscosidade foi determinada pela equação 3.9

$$V = C \times t \times d \quad (\text{equação 3.9})$$

sendo V: viscosidade da solução de polpa em etilenodiamina cúprica a  $25,0^\circ\text{C}$  ( $\text{mPa}\cdot\text{s} = \text{cP}$ )

C: constante do viscosímetro ( $\text{mPa}\cdot\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ )

t: tempo médio de escoamento (s)

d: densidade da solução de polpa ( $\approx 1,052 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )

A constante do viscosímetro foi determinada utilizando-se  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado como padrão, de acordo com a equação 3.9, sendo:

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  = viscosidade do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado a  $25,0^\circ\text{C} = 19,25 \text{ cP}$  [60]

$d_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  = densidade do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado a  $25,0^\circ\text{C} = 1,84 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

$t_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  = tempo de escoamento do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado = 88 s

### 3.3.5: Cristalinidade

A palha de milho foi analisada em sua forma original. As amostras de polpa foram desagregadas em 200 mL de água utilizando-se um bastão de vidro, filtradas em funil de vidro sinterizado, lavadas com metanol e secas em estufa. A cristalinidade foi determinada por difração de raios-X em um difratômetro Shimadzu 3XDA. Os difratogramas foram obtidos com fonte de radiação de Cu ( $K\alpha$ ),  $2\theta$  entre  $50^\circ$  e  $5^\circ$  e velocidade de registro de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ .

### 3.3.6: Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

As amostras de polpas foram preparadas utilizando-se o mesmo procedimento descrito no item 3.3.5. Foram feitas pastilhas de KBr utilizando-se aproximadamente 10% do material a ser analisado. Os espectros na região do IV foram determinados em um espectrômetro Perkin Elmer 1600 série FTIR.

## 3.4: Recuperação e Caracterização da Lignina do Licor de Polpação

### 3.4.1: Evaporação e recuperação do solvente

Os licores de cozimento e os solventes utilizados na lavagem da polpa de cada experimento foram combinados e concentrados em evaporador rotativo sob pressão reduzida e com banho aquecido. Determinou-se o volume de solvente evaporado e sua porcentagem de recuperação em relação ao volume total de solvente utilizado na polpação e lavagem da polpa. Os solventes evaporados foram então destilados e reutilizados em experimentos posteriores.

### 3.4.2: Precipitação da lignina

Ao licor concentrado, obtido após evaporação do solvente, adicionou-se lentamente e sob agitação, água a  $80^\circ\text{C}$  (cerca de dez vezes o volume do licor) para precipitação da lignina. O precipitado foi então filtrado em funil de Büchner e lavado exaustivamente com água a  $80^\circ\text{C}$ . Após secagem ao ar por 24 h, o precipitado foi seco em estufa a  $105\pm 5^\circ\text{C}$  até peso constante. Determinou-se a quantidade de lignina recuperada nas polpações.

#### 3.4.3: Análise de lignina Klason

Para algumas ligninas recuperadas fez-se a análise de lignina Klason, utilizando-se o mesmo procedimento descrito no item 3.1.4.

#### 3.4.4: Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

As amostras de lignina foram secas e peneiradas em peneira de malha (100 mesh). Foram feitas pastilhas de KBr utilizando-se aproximadamente 10% de lignina. Os espectros na região do IV foram determinados em um espectrômetro Perkin Elmer 1600 série FTIR.

*Results*

*&*

*Discussion*

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1: Análise da Palha de Milho

Foi feita a análise elementar da palha de milho onde encontrou-se 45,8% de C, 4,5% de H, 0,75% de N e 48,9% de O (por diferença). Foi feita também a análise imediata da palha de milho cujos resultados são mostrados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Análise imediata da palha de milho.

Teor	(%)
Umidade	12,5
Cinzas <sup>1</sup>	1,3
Extraíveis <sup>1</sup> (cicloexano/etanol 1/1)	6,7
Lignina Klason <sup>1</sup> (insolúvel em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	23,7
Lignina solúvel em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>1</sup>	<0,1
Holocelulose <sup>1</sup>	70,6
Celulose <sup>1</sup>	54,4
Polioses (por diferença)	16,2

(1) = Base seca.

Os valores obtidos na análise imediata da palha de milho estão dentro da faixa de valores encontrados para palha de cereais em geral.<sup>(4, 28)</sup> Normalmente não são encontrados valores fixos para cada análise, mas sim, uma faixa de valores. Isso ocorre porque a constituição final de cada planta sofre vários tipos de influência, como por exemplo clima (temperatura, umidade), constituição do solo, infecções e pragas, método de plantio, época de colheita e outros, fazendo com que plantas de uma mesma espécie apresentem composições diferentes.

Foi feita também a análise de cristalinidade da palha de milho por difração de raios-X, obtendo-se 40% de cristalinidade para a palha de milho em sua forma original.

Para os processos de polpação a seguir são comparados os valores de rendimento, número Kappa e viscosidade das polpas obtidas, verificando a eficiência ou não dos diferentes processos utilizados. O rendimento em polpa ótimo para a palha de milho deveria ficar em torno de 65% pois, neste caso, teríamos uma polpa constituída de celulose e ainda uma porção de polioses. Para uma polpa de boa qualidade o número Kappa deve ficar abaixo de 20 e, a viscosidade, acima de 8.

**4.2: Polpações Organosolv**

4.2.1: Processo Acetosolv

Foram realizadas polpações pelo processo Acetosolv variando-se a quantidade de HCl, o tempo de cozimento e a razão solvente/palha. Os resultados são mostrados na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Estudo da influência do tempo de cozimento, razão solvente/palha e quantidade de HCl na polpação Acetosolv da palha de milho.

Polpação	HCl (%)	Coz. (h)	S/P (v/m)	Rend. (%)	Kappa	Vis. (cP)
1 <sup>1</sup>	0	4	14/1	---	---	---
2 <sup>1</sup>	0,5	4	14/1	---	---	---
3	1,0	4	14/1	50,8	18,7	6,0
4	1,0	3	14/1	55,8	21,7	nd
5	1,0	3	7/1	66,2	27,2	nd
6	1,0	2	14/1	58,6	24,2	12,3
7	2,0	2	14/1	54,9	18,4	13,6

(1) = não obtém-se polpa.

HCl = porcentagem em massa de HCl em relação à massa de palha de milho livre de umidade.

Coz. = tempo de cozimento.

S/P = razão volume de solvente/massa de palha de milho livre de umidade.

Rend. = rendimento em polpa em relação à palha de milho livre de umidade.

Vis. = viscosidade da polpa.

nd = não determinado.

Para as polpas obtidas pelo processo Acetosolv não foram observados rejeitos e a coloração é bastante clara.

Verificamos que, com a ausência de catalisador ou quando este está em quantidades muito pequenas (0,5%) não obtém-se polpa mesmo com longos períodos de cozimento. Já com a utilização de 1% de HCl obtém-se polpa. Diminuindo-se o tempo de cozimento de 4 para 2 h e utilizando-se uma razão solvente/palha de 14/1 (v/m) (experimentos 3, 4 e 6), observamos um aumento no rendimento em polpa, porém, este vem acompanhado por um aumento bastante significativo do número Kappa de cerca de 30% (5,5 unidades). Isso significa um aumento no teor de lignina residual na polpa, o que piora a qualidade da mesma.

A viscosidade da polpa aumenta significativamente com a diminuição do tempo de cozimento (experimentos 3 e 6). Isso ocorre porque um longo período de cozimento além de melhorar a fragmentação da macromolécula de lignina, provoca também uma maior degradação da celulose e das polioses.

A diminuição da razão solvente/palha de 14/1 para 7/1 (v/m) (experimentos 4 e 5) provoca um aumento de aproximadamente 20% no rendimento em polpa (10 pontos percentuais), entretanto tem-se também um aumento no número Kappa de cerca de 25% (6 unidades). Isso ocorre possivelmente porque a lignina que é mais facilmente fragmentada [lignina situada na parte mais externa (lamela média)] e removida durante a polpação, não se solubiliza completamente, devido à pequena quantidade de solvente, mas se condensa e reprecipita, deixando a polpa com alto teor de lignina residual. Além disso a utilização de pouco solvente faz com que o licor fique saturado, dificultando a remoção dos fragmentos formados no interior das células [lignina situada na parte mais interna (parede secundária)]. A fragmentação da lignina no processo Acetosolv de polpação (condições ácidas) se dá principalmente por quebra de ligações do tipo éter da macromolécula de lignina. Nestas condições pode haver a formação do carbocátion benzílico (figura 1.11), que seria responsável pelas reações de condensação (figuras 1.13).

Comparando-se as reações 6 e 7 podemos observar que, um aumento na quantidade de HCl de 1% para 2% utilizando-se razão solvente/palha de 14/1 (v/m) e 2 h de cozimento, leva a uma diminuição do rendimento em polpa de apenas 6% (3,5 pontos percentuais), porém, ocorre uma diminuição bastante significativa no valor de Kappa de aproximadamente

24% (6 unidades). Este aumento na quantidade de HCl melhora a fragmentação da lignina (figura 1.10 e 1.12) tornando a deslignificação mais efetiva, sem que com isso ocorra uma maior degradação da celulose, pois, ao contrário do que seria esperado, observamos um aumento no valor de viscosidade.

Aumentando-se a quantidade de HCl de 1% para 2% e diminuindo-se o tempo de cozimento de 4 para 2 h (experimentos 3 e 7) utilizando-se uma razão solvente/palha de 14/1 (v/m), conseguimos um aumento bastante significativo na viscosidade de cerca de 105% e um aumento de cerca de 10% (4 pontos percentuais) no rendimento em polpa, porém com valores de Kappa bastante próximos, 18,7 e 18,4 respectivamente. Isso indica que, o tempo de cozimento é o fator que mais influencia o valor de viscosidade da polpa, conseqüentemente, a degradação de celulose.

Aumentando-se ainda a quantidade HCl de 1% para 2% e diminuindo-se o tempo de cozimento de 3 para 2 h (experimentos 4 e 7), observamos que o número Kappa tem um decréscimo de aproximadamente 15%, entretanto o rendimento em polpa não se altera significativamente. Estes resultados mostram que utilizando-se uma quantidade maior de catalisador podemos trabalhar com um tempo de cozimento menor, conseguindo bons rendimentos e diminuindo a quantidade de lignina residual na polpa. Isso ocorre porque longos períodos de cozimento favorecem a degradação da celulose e polioses, o que diminui o rendimento, além de induzir a condensação e reprecipitação dos fragmentos solubilizados da lignina sobre as fibras celulósicas, o que aumenta o valor de Kappa.

Comparando-se os resultados obtidos na polpação Acetosolv de palha de milho com os resultados obtidos por Benar<sup>[50]</sup> na polpação Acetosolv de bagaço de cana, observamos resultados semelhantes para o tempo de cozimento e a razão solvente/material lignocelulósico, que foram fixados em 2 h e 14/1 (v/m), respectivamente. Já a quantidade de HCl necessária para a polpação de palha de milho é maior, (1% a 2% HCl m/m) que a utilizada por Benar (<1% HCl m/m).

## 4.2.2: Processo Formacell

Foram realizadas várias polpações utilizando-se este processo variando-se parâmetros como: quantidade de ácido fórmico, tempo e temperatura de cozimento, razão solvente/palha e quantidade de água.

Esta primeira série de reações foi feita utilizando-se os parâmetros propostos por Nimz <sup>[20]</sup> para a polpação de madeira mole pelo processo Formacell. Foi utilizada uma razão ácido fórmico/ácido acético/água de 10/75/15 (v/v/v) e variou-se a razão solvente/palha, a temperatura e o tempo de cozimento como mostra a tabela 4.3.

Tabela 4.3: Estudo da influência da temperatura e tempo de cozimento e razão solvente/palha na polpação Formacell de palha de milho utilizando-se uma razão ácido fórmico/ácido acético/água de 10/75/15 (v/v/v).

Polpação	S/P (v/m)	T (°C)	Coz. (min)	Rend. (%)	Kappa	L.P. (%)	Rej. (%)
8 <sup>1</sup>	5/1	150	60	—	—	—	—
9 <sup>1</sup>	5/1	130	60	—	—	—	—
10	5/1	140	30	46,2	42,6	11,2	5,8
11	7/1	150	60	51,5	31,4	8,7	0
12	7/1	150	30	43,1	14,4	3,8	0
13	7/1	140	30	43,3	15,1	4,3	1,6
14	7/1	140	60	41,5	17,4	5,1	0
15	10/1	140	60	46,7	17,7	4,7	0

(1) = não obtém-se polpa (degradação do material).

S/P = razão volume de solvente/massa de palha de milho livre de umidade.

T = temperatura de cozimento.

Coz. = tempo de cozimento.

Rend. = rendimento em polpa em relação à palha livre de umidade.

L.P. = lignina Klason residual na polpa.

Rej. = rejeito em relação à quantidade total de polpa obtida.

Nos experimentos 8 e 9 ocorre a degradação da palha de milho, com a obtenção de uma pequena quantidade de um sólido bastante escuro. Isso ocorre, possivelmente, devido ao longo tempo de cozimento pois, utilizando-se uma temperatura intermediária, 140°C, e

um tempo de cozimento menor, 30 min (experimento 10) obtém-se polpa, mesmo com razão solvente/palha baixa. Porém, neste caso, a polpa obtida tem um alto teor de lignina residual (Kappa alto) e grande quantidade de rejeito. Aumentando-se a razão solvente/palha de 5/1 para 7/1 (v/m) a 150°C e 60 min (experimentos 8 e 11), obtém-se polpa, indicando que a degradação da palha de milho se deve, também, à pequena quantidade de solvente. Porém, neste caso, o número Kappa ainda é alto. Aumentando-se ainda a razão solvente/palha de 5/1 para 7/1 (v/m) a 140°C e 30 min (experimentos 10 e 13) observamos que um pequeno aumento na quantidade de solvente utilizado provoca uma diminuição de aproximadamente 65% (27 unidades) no número Kappa e diminuição da quantidade de rejeito com um decréscimo de apenas 6% (3 pontos percentuais) no rendimento em polpa.

Utilizando-se agora uma razão solvente/palha de 7/1 e 150°C observamos que um aumento no tempo de cozimento de 30 para 60 min (experimentos 12 e 11) provoca um aumento bastante significativo tanto no rendimento em polpa como no número Kappa. Isso ocorre devido à condensação e reprecipitação de fragmentos de lignina sobre as fibras celulósicas, quando são utilizados períodos de cozimento mais longos. Nestes casos não foram obtidos rejeitos.

Comparando-se os experimentos 13 e 14, temos que o aumento do tempo de cozimento de 30 para 60 min utilizando-se uma razão solvente/palha de 7/1 (v/m) e 140°C provoca uma pequena diminuição no rendimento em polpa, indicando degradação da celulose, acompanhado de um pequeno aumento no número Kappa. Neste caso, ao contrário do anterior (experimentos 11 e 12), o aumento do tempo de cozimento de 30 para 60 min não provocou um aumento acentuado no valor de Kappa, indicando que temperaturas mais altas favorecem as reações de condensação. Utilizando-se razão solvente/palha de 7/1 (v/m), 30 min de cozimento e diminuindo-se em apenas 10°C a temperatura de cozimento (150°C para 140°C, experimentos 12 e 13), observa-se a presença de rejeitos na polpa, mas não ocorrem alterações significativas de rendimento e número Kappa. Utilizando-se um tempo de cozimento de 60 min o aumento da temperatura de cozimento de 140°C para 150°C (experimentos 14 e 11) provoca um aumento no

rendimento e no número Kappa, indicando condensação e reprecipitação dos fragmentos solubilizados de lignina.

Aumentando-se a razão solvente/palha de 7/1 (v/m) para 10/1 (v/m) a 140°C e 60 min (experimentos 14 e 15), observamos um aumento significativo no rendimento em polpa sendo que o número Kappa praticamente não se altera.

Os melhores resultados da polpação Formacell da palha de milho foram obtidos utilizando-se as condições dos experimentos 12 e 15.

A próxima série de experimentos foi realizada utilizando-se as condições do experimento 12 e variando-se a quantidade de ácido fórmico.

Tabela 4.4: Estudo da influência da razão ác. fórmico/ác. acético na polpação Formacell de palha de milho utilizando-se uma razão solvente/palha de 7/1 v/m, 150°C, 30 min de cozimento e 15% de água.

Polpação	HCOOH/HOAc/H <sub>2</sub> O	Rend.	Kappa	L.P.	Vis.
	(v/v/v)	(%)		(%)	(cP)
16	0/85/15	44,5	33,2	8,8	7,2
17	5/80/15	42,6	16,4	4,6	6,8
12	10/75/15	43,1	14,4	3,8	6,4
18	15/70/15	39,4	21,3	5,7	6,3
19	20/65/15	41,2	69,8	18,1	5,8

HCOOH/HOAc/H<sub>2</sub>O = razão ácido fórmico/ácido acético/água.

Rend. = rendimento em polpa em relação à palha de milho livre de umidade.

L.P. = lignina Klason residual na polpa.

Vis. = viscosidade da polpa.

A não-utilização de ácido fórmico no licor de cozimento (experimento 16) produz polpa com bom rendimento e maior viscosidade se comparado às demais reações, porém com uma quantidade de lignina residual bastante alta. Comparando-se os experimentos 1 (processo Acetosolv) e 16, observamos que a mistura de solventes utilizada nestas polpações é similar, porém, obtém-se polpa somente no segundo caso. Isso ocorre devido ao uso do sistema fechado onde, a pressão resultante do aquecimento da mistura de solventes, resulta na produção de polpa, mesmo na ausência de catalisador. O gráfico 4.1 mostra a influência da quantidade de ácido fórmico nos valores de Kappa e viscosidade.

Observamos que a 150°C e 30 min, a adição de até 10% de ácido fórmico provoca uma diminuição bastante significativa nos valores de Kappa de até 57% (19 unidades). Com a adição de 15% de ácido fórmico o número Kappa começa a subir novamente e com a utilização de 20% do ácido, atinge o valor mais alto. A não utilização de ácido fórmico prejudica a eficiência da deslignificação, entretanto, uma grande quantidade do ácido faz com que ocorram reações de condensação dos fragmentos da lignina. Em polpações Organosolv em que são utilizados ácido fórmico, ácido acético ou ácido propiônico como solvente, verificou-se que o grau de condensação dos fragmentos da lignina diminui com a diminuição da acidez do meio.<sup>[36]</sup>

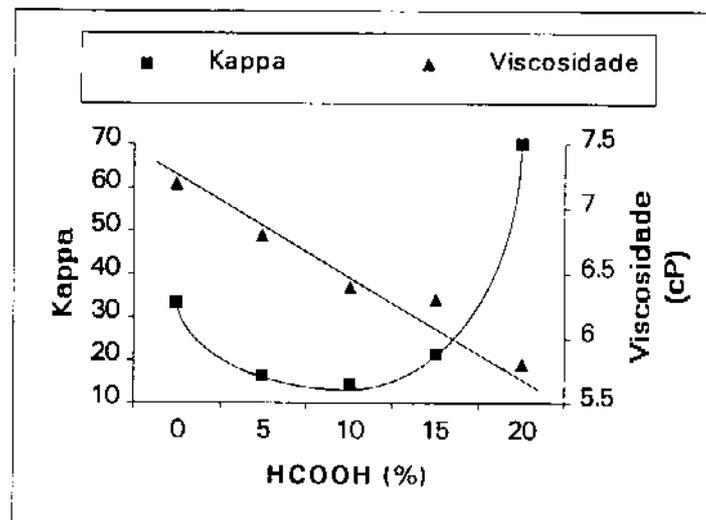


Gráfico 4.1: Influência da quantidade de ácido fórmico no número Kappa e na viscosidade de polpas Formacell de palha de milho utilizando-se uma razão solvente/palha de 7/1 (v/m), 150°C, 30 min de reação e 15% de água.

De maneira geral, com a variação da proporção ácido fórmico/ácido acético não ocorreram grandes variações nos valores de rendimento em polpa, que ficaram em torno de 42%. Os valores de viscosidade tendem a diminuir com o aumento da quantidade de ácido fórmico utilizada, indicando maior degradação da fração celulósica, como mostra o gráfico 4.1.

A próxima série de experimentos foi realizada utilizando-se as condições do experimento 15, variando-se apenas a quantidade de ácido fórmico. Os resultados são mostrados na tabela 4.5 e no gráfico 4.2.

Tabela 4.5: Estudo da influência da razão ác. fórmico/ác. acético na polpação Formacell de palha de milho utilizando-se uma razão solvente/palha de 10/1 v/m, 140°C, 60 min de cozimento e 15% de água.

Polpação	HCOOH/HOAc/H <sub>2</sub> O	Rend.	Kappa	L.P.	Visc.
	(v/v/v)	(%)		(%)	(cP)
20	0/85/15	49,6	50,5	13,3	8,7
21	5/80/15	48,3	49,0	12,9	8,1
15	10/75/15	46,2	17,7	4,7	7,2
22	15/70/15	45,1	33,6	9,2	6,5
23	20/65/15	43,2	51,7	13,6	6,1

HCOOH/HOAc/H<sub>2</sub>O = razão ácido fórmico/ácido acético/água.

Rend. = rendimento em polpa em relação à palha de milho livre de umidade.

L.P. = lignina Klason residual na polpa.

Vis. = viscosidade da polpa.

Aqui também observamos que a adição de até 10% de ácido fórmico provoca uma diminuição nos valores de Kappa (gráfico 4.2), porém, neste caso, o decréscimo é mais acentuado, aproximadamente 65%, se comparado aos resultados anteriores (tabela 4.4). Com a utilização de mais de 10% de ácido fórmico temos um aumento nos valores de Kappa que, apesar de ser menos acentuado que no caso anterior (tabela 4.4), é ainda bastante significativo.

Neste caso também o aumento da quantidade de ácido fórmico utilizada diminui a viscosidade da polpa, como mostra o gráfico 4.2.

Comparando-se os resultados mostrados nas tabelas 4.4 e 4.5 observamos que, a 140°C e 60 min os valores de rendimento em polpa além de sofrerem uma variação maior, possuem valores superiores aos obtidos a 150°C e 30 min. Os valores de viscosidade sofrem decréscimo com o aumento da quantidade de ácido fórmico, em ambas as séries de polpações, sendo que os valores são um pouco superiores para as polpações a 140°C, 60 min e razão solvente/palha de 10/1 (v/m).

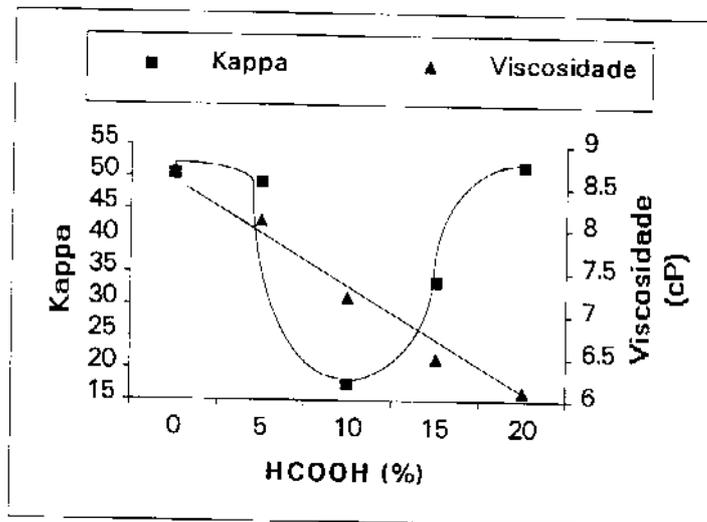


Gráfico 4.2: Influência da quantidade de ácido fórmico no número Kappa e na viscosidade de polpas Formacell de palha de milho utilizando-se uma razão solvente/palha de 10/1 (v/m), 140°C, 60 min de reação e 15% de água.

O valor de Kappa mais elevado das polpas obtidas com maior quantidade de ácido fórmico pode ser explicado pela esterificação da hidroxila na posição  $\gamma$  (figura 4.1), o que causa a sua proteção, bloqueando a degradação *via* cátion benzílico, intermediário da reação (figura 1.11).<sup>[36, 61]</sup> Com isso, uma quantidade maior de ácido fórmico dificultaria a degradação da macromolécula de lignina, deixando a polpa com um valor de Kappa elevado.

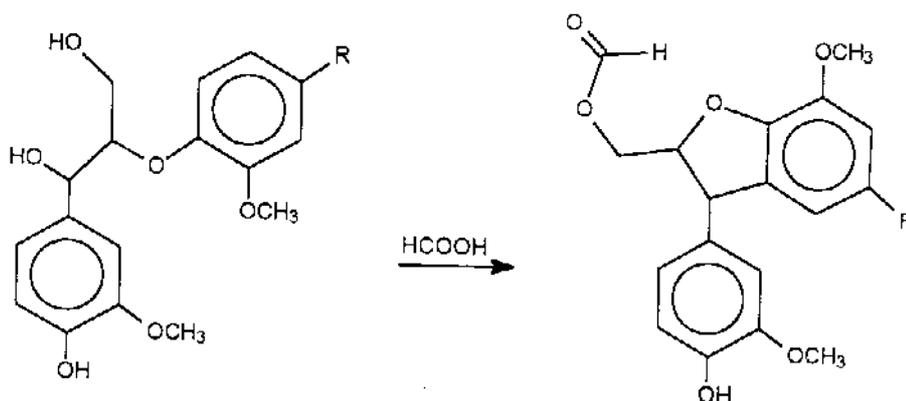


Figura 4.1: Esterificação da hidroxila na posição  $\gamma$  e ciclização intramolecular de compostos modelo de lignina de tipo guaiacil  $\beta$ -aril-éter. R = H ou CH<sub>3</sub>

A próxima série mostra o estudo da influência da quantidade de água nas reações de polpação utilizando-se as condições do experimento 12. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 4.6 e gráfico 4.3.

Tabela 4.6: Estudo da influência da razão ác. acético/água nas reações de polpação Formacell de palha de milho utilizando-se uma razão solvente/palha de 7/1 v/m, 150°C, 30 min de cozimento e 10% de ácido fórmico.

Polpação	HCOOH/HOAc/H <sub>2</sub> O (v/v/v)	Rend. (%)	Kappa	L.P. (%)	Vis. (cP)
24	10/85/05	45,9	41,4	10,8	7,9
25	10/80/10	44,5	19,0	4,9	6,2
12	10/75/15	43,1	14,4	3,8	6,4
26	10/70/20	41,2	12,8	3,5	6,7
27	10/65/25	42,8	17,5	4,6	7,3

HCOOH/HOAc/H<sub>2</sub>O = razão ácido fórmico/ácido acético/água.

Rend. = rendimento em polpa em relação à palha de milho livre de umidade.

L.P. = lignina Klason residual na polpa.

Vis. = viscosidade da polpa.

Observamos que o aumento da quantidade de água leva a um decréscimo inicial de viscosidade, que mantém-se em um patamar constante, voltando a aumentar com a utilização de 25% de água. Pelo gráfico 4.3 e tabela 4.6 verificamos que o aumento na quantidade de água de 5% até 20% provoca um decréscimo bastante acentuado nos valores de Kappa, até 70% (29 unidades), e também a diminuição no rendimento em polpa. A adição de 25% da água provoca o aumento do rendimento, porém o número Kappa também aumenta, indicando que quantidades de água acima de 20% diminuem a eficiência do sistema de polpação.

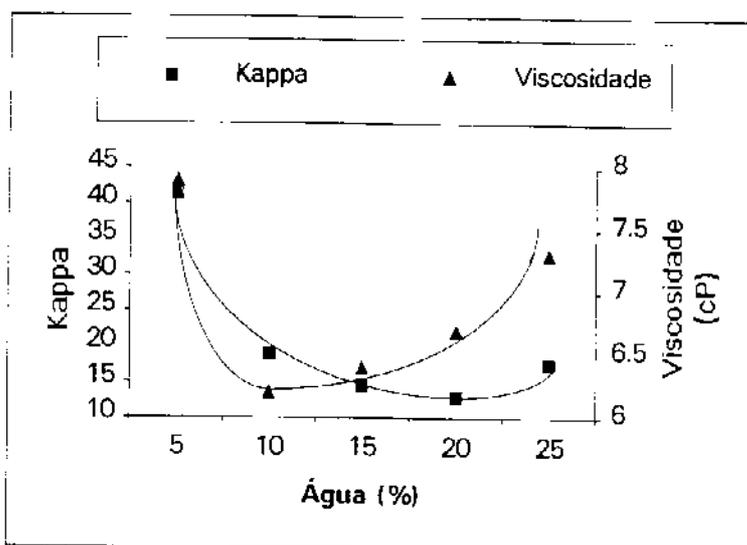


Gráfico 4.3: Influência da quantidade de água no número Kappa e na viscosidade de polpas Formacell de palha de milho utilizando-se uma razão solvente/palha de 7/1 (v/m), 150°C, 30 min e 10% de ácido fórmico.

Herdle *et alii* <sup>[62]</sup> realizaram um estudo da influência da água em polpações Organosolv utilizando ácido acético como solvente e ácido sulfúrico como catalisador e observaram que a utilização de mais de 20% de água no licor provoca um aumento do rendimento em polpa e da viscosidade, porém com aumento também na quantidade de lignina residual. A função da água no licor de cozimento seria a de evitar a repolimerização (condensação) radicalar da lignina, pela solvatação dos radicais livres formados no processo. Entretanto uma quantidade elevada de água piora o solvente, diminuindo a capacidade de solubilização dos fragmentos de lignina, que não são solúveis em água

Comparando-se estes resultados com os obtidos por Nimz <sup>[20]</sup> para a polpação Formacell de *Picea excelsa* observamos que as condições ótimas de temperatura e tempo cozimento para a palha de milho são de 150°C e 30 min respectivamente, mais brandas que as encontradas por Nimz, 170°C e 120 min. Os resultados mostram também que 15% de água e 10% de ácido fórmico são as quantidades mais adequadas para a polpação de palha de milho, mesmas porcentagens citada por Nimz para a polpação de *Picea excelsa*.

Determinou-se a correlação entre o número Kappa e o teor de lignina Klason residual para as polpas obtidas pelo processo Formacell em diferentes condições de polpação. A

partir dos valores de Kappa e lignina Klason residual traçou-se o gráfico 4.4 e obteve-se a equação 4.1.

$$\text{L.P.} = 0,26 \text{ Kappa} + 0,29 \quad (\text{equação 4.1})$$

onde L.P. = teor de lignina Klason residual na polpa.

Observa-se uma boa linearidade do gráfico. O fato dos valores de Kappa e lignina residual não se interceptarem no zero e sim acima, indica que uma fração da lignina residual contida na polpa não é oxidada pelo permanganato nas condições de reação utilizadas na determinação do número Kappa.<sup>[17]</sup>

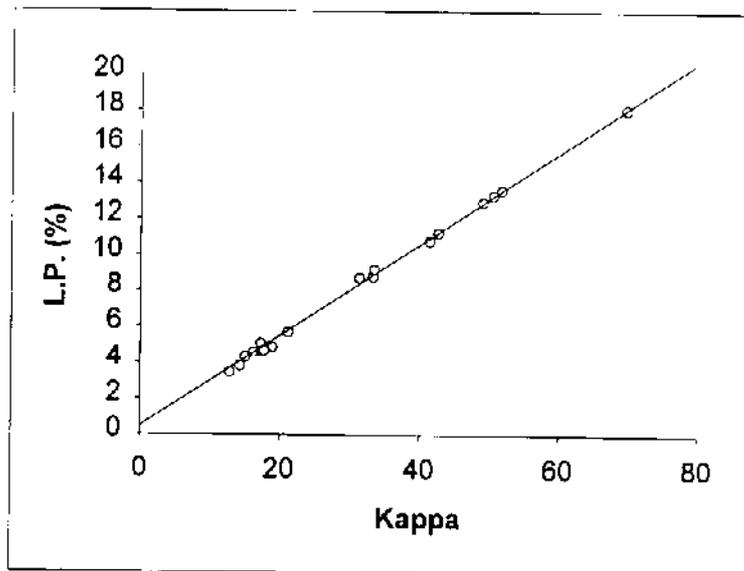


Gráfico. 4.4: Correlação entre a quantidade de lignina Klason residual na polpa e o número Kappa em polpas Formacell de palha de milho em diferentes condições de polpação.

O fator de conversão, que correlaciona a quantidade de lignina Klason residual na polpa e o número Kappa, ficou em 0,26. Para polpas Kraft é de 0,15<sup>[6e]</sup>, para polpas Acetosolv de bagaço de cana este valor é de 0,30<sup>[50]</sup> e para polpas Acetosolv de madeira de eucalipto temos 0,36<sup>[50]</sup>. A diferença destes fatores de conversão está relacionada principalmente à variação na quantidade de  $\text{KMnO}_4$  consumido na oxidação da lignina residual, que depende da natureza da lignina, do processo de polpação e da matéria prima utilizada.<sup>[6d]</sup>

4.2.3: Processo Acetona

Inicialmente fez-se uma reação utilizando-se as mesmas condições propostas por Baeza *et alii* [52] para a polpação de madeira dura e madeira mole, ou seja, razão acetona/ácido fórmico/água de 30/60/10 (v/v/v), 165°C e 30 min (experimento 30). Observou-se que estas condições eram totalmente desfavoráveis para a polpação de palha de milho por produzirem polpas com alto teor de lignina residual e baixo rendimento.

Os próximos experimentos foram realizados variando-se a razão solvente/palha, a razão acetona/ácido fórmico, a temperatura e o tempo de cozimento. A tabela 4.7 mostra os resultados obtidos

Tabela 4.7: Estudo da influência da razão acetona/ácido fórmico, razão solvente/palha, temperatura e tempo de cozimento na polpação de palha de milho pelo processo Acetona utilizando-se 10% de água.

Polpação	S/P (v/m)	Ona/HCOOH/H <sub>2</sub> O (v/v/v)	Coz. (min)	T (°C)	Rend. (%)	Kappa	L.P. (%)	Vis. (cP)
28	7/1	30/60/10	30	120	41,4	38,7	11,8	nd
29	7/1	30/60/10	30	135	37,2	33,5	10,5	nd
30	7/1	30/60/10	30	165	34,0	43,9	13,3	nd
31 <sup>1</sup>	7/1	45/45/10	30	135	41,1	37,8	11,1	nd
32	7/1	45/45/10	60	135	44,3	54,2	16,8	7,4
33	10/1	30/60/10	30	135	36,8	23,7	7,7	11,3
34	10/1	45/45/10	60	135	38,7	30,4	8,9	10,4
35	10/1	45/45/10	30	165	37,4	22,4	7,0	9,6
36	10/1	45/45/10	60	165	42,0	32,0	9,9 <sup>2</sup>	8,1

(1) = 0,8% de rejeito presente na polpa.

(2) = valor calculado a partir da equação 4.2.

S/P = razão volume de solvente/massa de palha livre de umidade.

Ona/HCOOH/H<sub>2</sub>O = razão acetona/ácido fórmico/água.

Coz. = tempo de cozimento.

T = temperatura de cozimento.

Rend. = rendimento em polpa em relação à palha de milho livre de umidade.

L.P. = lignina Klason residual na polpa.

Vis. = viscosidade da polpa.

nd = não determinado.

Utilizando-se uma razão solvente/palha de 7/1 (v/m), razão acetona/ácido fórmico/água 30/60/10 e 30 min de cozimento, o aumento da temperatura de cozimento de 120°C para 135°C (experimentos 28 e 29) provoca uma diminuição tanto no rendimento em polpa como no número Kappa, indicando uma melhora na eficiência da deslignificação. Entretanto, o aumento da temperatura para 165°C (experimento 30) provoca a diminuição do rendimento e o aumento do número Kappa, indicando a ocorrência de reação de condensação da lignina e degradação da celulose. Estes resultados estão de acordo com a análise da quantidade de lignina Klason encontrada nas polpas.

Variando-se a razão acetona/ácido fórmico de 30/60/10 para 45/45/10 (v/v/v) (experimentos 29 e 31) utilizando-se razão solvente/palha 7/1 (v/m), 135°C e 30 min de cozimento, observamos um aumento no rendimento em polpa e no valor de número Kappa. Porém, com a diminuição da quantidade de ácido utilizada, temos a ocorrência de uma pequena quantidade de rejeitos (0,8%). Neste caso a diminuição da quantidade de ácido fórmico utilizada diminui a eficiência da deslignificação. Utilizando-se uma razão solvente/palha 7/1 (v/m), razão acetona/ácido fórmico 45/45/10 (v/v/v), 135°C e aumentando-se o tempo de cozimento de 30 para 60 min (experimentos 31 e 32) observamos um aumento bastante significativo tanto no rendimento em polpa (8%) como no número Kappa (44%), indicando a ocorrência de condensação e reprecipitação dos fragmentos da lignina sobre as fibras celulósicas.

Aumentando-se a razão solvente/palha de 7/1 para 10/1 (v/m) e utilizando-se razão acetona/ácido fórmico/água de 30/60/10, 135°C e 30 min de cozimento (experimentos 29 e 33) verificamos que ocorre uma pequena diminuição no rendimento e uma diminuição mais significativa na quantidade de lignina residual na polpa. O mesmo ocorre se compararmos os experimentos 32 e 34, onde um aumento na quantidade de solvente utilizado diminui o rendimento e o número Kappa, sendo que, neste caso, observamos também um aumento no valor da viscosidade. O aumento da quantidade de solvente utilizado leva a uma melhor dissolução dos fragmentos de lignina e a uma menor degradação da celulose.

Utilizando-se uma razão solvente/palha de 10/1 (v/m) a 165°C, razão acetona/ácido fórmico/água de 45/45/10 (v/v/v) e 30 min (experimento 35), obtém-se polpa com número

Kappa baixo (22,4) se comparado aos demais resultados. No entanto, o rendimento também é baixo.

Nas polpações onde são utilizados razão solvente/palha 10/1 (v/m), razão acetona/ácido fórmico/água de 45/45/10 (v/v/v) e 60 min de cozimento (experimentos 34 e 36) verificamos que um aumento na temperatura de cozimento de 135°C para 165°C provoca um aumento tanto no rendimento em polpa, como na quantidade de lignina residual, além da diminuição da viscosidade. Utilizando-se razão solvente/palha de 10/1 (v/m), razão acetona/ácido fórmico/água de 45/45/10 (v/v/v) e 165°C observamos que um aumento do tempo de cozimento de 30 para 60 min (experimentos 35 e 36) leva a um aumento no rendimento em polpa e no número Kappa, indicando que, tanto o aumento da temperatura, como o aumento do tempo de cozimento, promovem a condensação dos fragmentos da lignina e maior degradação da celulose, como também foi observado nos processos discutidos anteriormente.

Determinou-se a correlação entre o teor de lignina Klason contida na polpa e o número Kappa. Com os dados da tabela 4.7 construiu-se o gráfico 4.5 e determinou-se a equação 4.2.

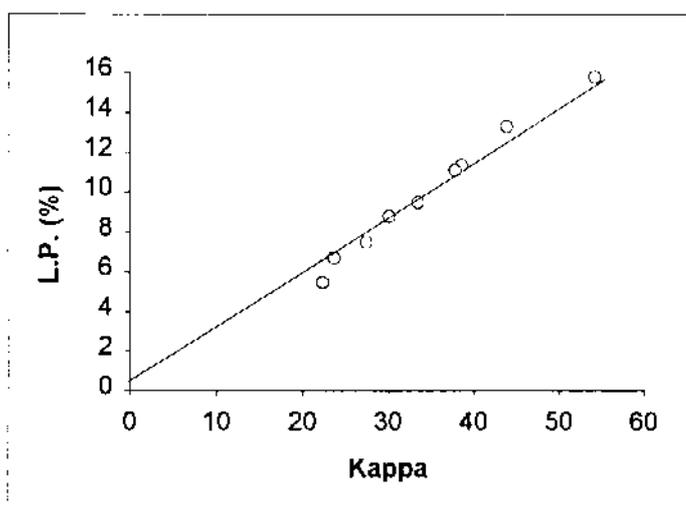


Gráfico 4.5: Correlação entre a quantidade de lignina Klason residual na polpa e o número Kappa em polpas Acetona de palha de milho em diferentes condições de polpação.

$$L.P. = 0,30 \text{ Kappa} + 0,20 \quad (\text{equação 4.2})$$

onde: L.P. = lignina Klason residual na polpa.

#### 4.2.4: Processo Acesolv

Inicialmente foram realizadas algumas reações preliminares, variando-se a proporção entre ácido acético/acetato de etila/água. O experimento 38 foi repetido para se determinar o desvio na medida do rendimento.

Tabela 4.8: Influência da razão ácido acético/acetato de etila/água na polpação Acesolv de palha de milho utilizando-se uma razão solvente/palha de 7/1 (v/m), 150°C e 60 min de cozimento.

Polpação	HOAc/EtOAc/H <sub>2</sub> O (v/v/v)	Rend. (%)	Kappa	L.P. (%)	Vis. (cP)	Rej. (%)
37	60/20/20	41,7	22,1	5,1	10,7	1,2
38	33/33/33	42,7	15,0	3,3	9,4	0
38'	33/33/33	43,0	15,8	3,9	9,1	0
39	10/50/40	38,7	30,7	7,5	8,8	6,3

HOAc/EtOAc/H<sub>2</sub>O = razão ácido acético/acetato de etila/água.

Rend. = rendimento em polpa em relação à palha de milho livre de umidade.

L.P. = lignina Klason residual na polpa.

Vis. = viscosidade da polpa.

Rej. = rejeito em relação à quantidade total de polpa obtida.

Observamos que a utilização de quantidades iguais de ácido acético, acetato de etila e água (experimentos 38 e 38') apresentou melhores resultados, produzindo polpas com menor número Kappa, maior rendimento e ausência de rejeitos. Em relação ao experimento 38, um aumento na quantidade de ácido acético e diminuição nas quantidades de acetato de etila e água (experimento 37) provoca um aumento na viscosidade da polpa. Porém ocorre uma pequena diminuição no rendimento e um aumento de aproximadamente 50% no número Kappa, além da ocorrência de rejeitos. A diminuição no rendimento deve-se à ocorrência de rejeitos. Nota-se que um aumento da quantidade de ácido acético utilizada, promove a condensação dos fragmentos da lignina. Diminuindo-se a quantidade de ácido

acético e aumentando-se as quantidades de acetato de etila e água (experimento 39) ocorre um aumento de aproximadamente 100% (15 unidades) no número Kappa, além da diminuição do rendimento em polpa e da viscosidade, o que indica maior degradação da fração celulósica sem melhora na dissolução dos fragmentos da lignina (devido ao aumento da quantidade de água, o que piora a eficiência do solvente). Neste caso a polpa apresenta grande quantidade de rejeitos.

Para as próximas polpações utilizou-se razão ácido acético/acetato de etila/água de 33/33/33 (v/v/v), que apresentou os melhores resultados, e variou-se o tempo e a temperatura de cozimento. A tabela 4.9 e o gráfico 4.6 mostram os resultados obtidos.

Tabela 4.9: Influência da temperatura e tempo de cozimento na polpação Acesolv de palha de milho utilizando-se uma razão solvente/palha de 7/1 (v/m) e razão ác. acético/acetato de etila/água de 33/33/33 (v/v/v).

Polpação	Coz. (min)	T (°C)	Rend. (%)	Kappa	L.P. (%)	Vis. (cP)	Rej. (%)
40	30	130	47,2	62,5	13,9	19,3	6,1
41	60	130	47,8	50,4	12,0	11,3	2,3
42	30	150	41,9	24,3	5,9	11,9	2,1
38	60	150	42,7	15,0	3,3	9,4	0
43	30	170	42,1	19,3	5,1	6,2	0
44	60	170	39,2	14,2	3,5	6,4	0

Coz. = tempo de cozimento.

T = temperatura de cozimento.

Rend. = rendimento em polpa em relação à palha de milho livre de umidade.

L.P. = lignina Klason residual na polpa.

Vis. = viscosidade da polpa.

Rej. = rejeito em relação à quantidade total de polpa obtida.

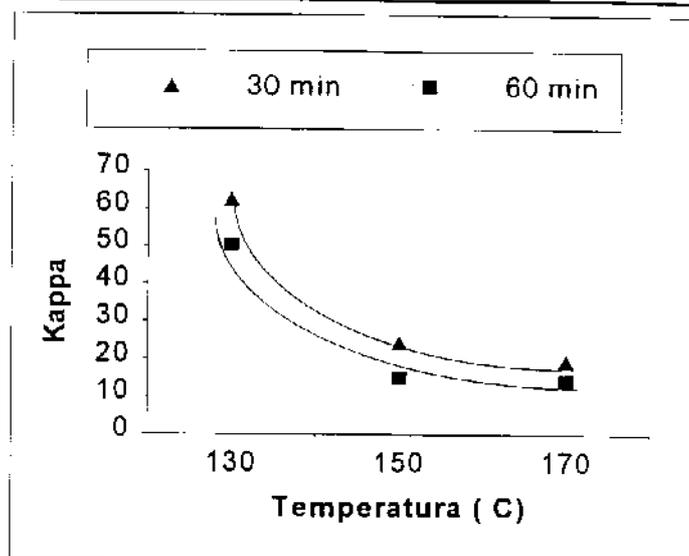


Gráfico 4.6: Influência da temperatura e tempo de cozimento na polpação Acesolv de palha de milho utilizando-se uma razão solvente/palha de 7/1 (v/m) e razão HOAc/EtOAc/H<sub>2</sub>O 33/33/33 v/v/v.

Observamos que utilizando-se uma temperatura de 130°C e aumentando-se o tempo de cozimento de 30 para 60 min (experimentos 40 e 41) o rendimento se altera pouco, porém, o número Kappa sofre um decréscimo de cerca de 20% e a viscosidade também tem um decréscimo bastante significativo. Além disso, a quantidade de rejeito obtida diminui de aproximadamente 60%. O mesmo ocorre se compararmos os experimentos 42 e 38, onde a temperatura de cozimento é de 150°C e o tempo é aumentado de 30 para 60 min sendo que no experimento 38 não observa-se mais a ocorrência de rejeitos. Neste caso o número Kappa tem um decréscimo de aproximadamente 40%. Nas polpações realizadas a 170°C (experimentos 43 e 44), o aumento do tempo de cozimento não altera significativamente os valores de rendimento em polpa e viscosidade, porém, o número Kappa ainda sofre um decréscimo acentuado de cerca de 25%. Em todos os casos o aumento do tempo de cozimento provoca uma diminuição no número Kappa, sendo que o decréscimo mais significativo ocorre a 150°C. Para a viscosidade observa-se um decréscimo mais significativo quando o tempo de cozimento é aumentada de 30 para 60 min à 130°C.

Utilizando-se 30 min de cozimento e aumentando-se a temperatura de 130°C para 150°C (experimentos 40 e 42) observamos uma diminuição nos valores de rendimento em polpa, número Kappa, viscosidade e quantidade de rejeito. Aumentando-se ainda a temperatura de 150°C para 170°C (experimentos 42 e 43) o rendimento praticamente não se altera, mas, o número Kappa e a viscosidade ainda diminuem significativamente e não observamos mais a presença de rejeitos. Um maior decréscimo no número Kappa (60%) é obtido, portanto, quando a temperatura é elevada de 130°C para 150°C utilizando-se 30 min de cozimento. Este aumento na temperatura leva a um decréscimo ainda mais intenso no Kappa (70%) quando utiliza-se 60 min de cozimento (experimentos 41 e 38). Nestas polpações observamos também a diminuição no rendimento e na viscosidade e ausência de rejeitos nas polpas. Aumentando-se ainda a temperatura de 150°C para 170°C observamos uma pequena diminuição no rendimento em polpa e no número Kappa e uma diminuição bastante significativa nos valores de viscosidade (aproximadamente 30%). Estes resultados mostram que o aumento da temperatura de cozimento promove uma deslignificação mais efetiva, porém, com maior grau de degradação da celulose.

Para este processo de polpação foram realizados experimentos para verificar a influência da lavagem da polpa na quantidade de lignina residual, no rendimento e nos valores de viscosidade.

O experimento escolhido foi o 37, por apresentar um Kappa não muito baixo. A tabela 4.10 mostra os resultados obtidos.

Podemos observar pela tabela 4.10 que o método de lavagem da polpa tem uma influência bastante acentuada na quantidade de lignina Klason residual e nos valores de viscosidade. Já os valores de rendimento são pouco alterados. Em comparação com a lavagem da polpa a frio (experimento 37) observamos que, quando a polpa é continuamente lavada com HOAc em extrator Soxhlet (experimento 45) temos uma pequena diminuição no rendimento, devido, possivelmente, à perda de material. O número Kappa tem um decréscimo de aproximadamente 7% e a viscosidade decai cerca de 30%.

Tabela 4.10: Influência da lavagem da polpa nos valores de número Kappa, rendimento e viscosidade em polpações Acesolv de palha de milho utilizando-se uma razão ácido acético/acetato de etila/água de 60/20/20 (v/v/v), razão solvente/palha de 7/1 (v/m), 150°C e 60 min de cozimento.

Polpação	Lavagem	Rend. (%)	Kappa	L.P. (%)	Vis. (cP)
37	a frio 1 <sup>o</sup> HOAc (500 mL) 2 <sup>o</sup> H <sub>2</sub> O (500 mL)	41,7	22,1	5,1	10,7
45	Soxhlet (10 h) 1 <sup>o</sup> HOAc (250 mL) 2 <sup>o</sup> H <sub>2</sub> O 80°C (500 mL)	39,6	20,6	4,8	7,1
46	a quente 1 <sup>o</sup> RP 80°C (500 mL) 2 <sup>o</sup> H <sub>2</sub> O 80°C (500 mL)	41,3	12,3	2,8	8,4
47	a quente 1 <sup>o</sup> HOAc 80°C (500 mL) 2 <sup>o</sup> H <sub>2</sub> O 80°C (500 mL)	40,6	7,7	1,7	6,0

RP = mesma razão de solventes utilizada na polpação.

Rend. = rendimento em polpa em relação à palha de milho livre de umidade.

L.P. = lignina Klason residual na polpa.

Vis. = viscosidade da polpa.

A utilização de RP (ácido acético/acetato de etila/água 60/20/20 v/v/v) a quente na lavagem da polpa (experimento 46) diminui o valor de número Kappa em cerca de 45% em relação ao valor encontrado no experimento 37. A diminuição da viscosidade (20%) é menor neste caso e o rendimento em polpa praticamente não se altera.

Lavando-se a polpa a quente com HOAc (experimento 47) conseguimos um decréscimo do número Kappa de 65% em relação ao experimento 37, porém ocorre também uma diminuição bastante significativa na viscosidade da polpa de cerca de 45%, tendo em vista que o HOAc a quente ataca a celulose. Neste caso também o rendimento não se altera.

Por esses resultados conclui-se que o uso de solventes a quente, em funil de Büchner ou no Soxhlet, não se limita a um processo de lavagem, mas é mais uma etapa de extração dos fragmentos da lignina que, embora degradados, não são removidos quando a quantidade de solvente é pequena ou este é usado a frio.

A correlação entre o número Kappa e a quantidade de lignina Klason residual na polpa Acesolv é dada pela equação 4.3 e gráfico 4.7.

$$\text{L.P.} = 0,23 \text{ Kappa} + 0,23 \quad (\text{equação 4.3})$$

onde L.P. = lignina Klason residual na polpa

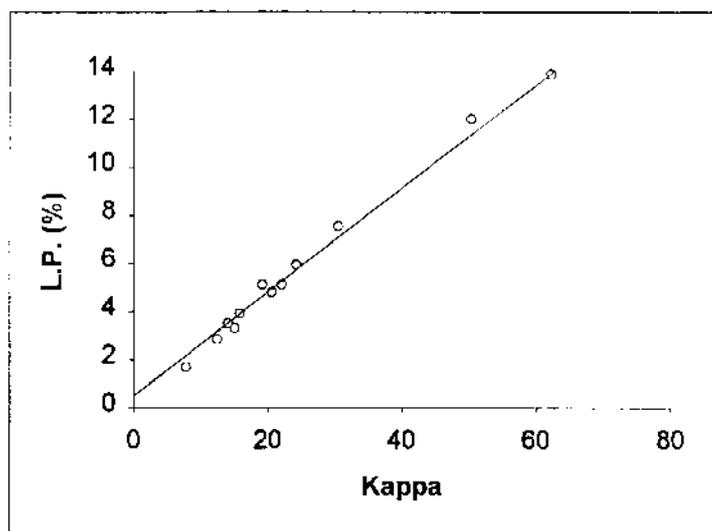


Gráfico 4.7: Correlação entre a quantidade de lignina Klason residual na polpa e o número Kappa em polpas Acesolv de palha de milho em diferentes condições de polpação.

### **4.3. Recuperação dos Solventes e Isolamento da Lignina**

Os licores de cozimento e de lavagem de algumas polpas foram concentrados a baixa pressão para evitar a condensação da lignina, tornando-a mais reticulada. As tabelas a seguir mostram os valores de porcentagem de solvente recuperado em relação à quantidade total de solvente utilizado no cozimento e na lavagem da polpa, a porcentagem de lignina recuperada a partir dos licores concentrados e o conteúdo de lignina Klason nas ligninas precipitadas nos diferentes processos de polpação utilizados.

#### 4.3.1: Processo Acetosolv

A tabela 4.11 mostra os resultados obtidos na recuperação do solvente e da lignina no processo Acetosolv de polpação.

Tabela 4.11: Porcentagem de solvente e de lignina recuperados a partir dos licores da polpação Acetosolv e teor de lignina Klason nas ligninas recuperadas.

Polpação	Sol. Rec. (%)	Lig. Rec. (%)	Lig. Klason (%)
3	87,2	53,7	93,1
4	92,1	61,2	94,3
5	85,4	48,1	93,8
6	91,7	47,3	91,4
7	88,7	61,6	95,6

**Sol. Rec.** = porcentagem de solvente recuperado em relação à quantidade total de solvente utilizado na polpação e lavagem da polpa.

**Lig.Rec.** = porcentagem de lignina precipitada em relação à quantidade de lignina na palha de milho utilizada em cada polpação.

**Lig.Klason** = porcentagem de lignina Klason na lignina precipitada.

Os resultados apresentados na tabela 4.11 mostram que a quantidade de solvente recuperado em relação à quantidade total de solvente utilizado ficou na faixa entre 85% e 92%, e a quantidade de lignina total recuperada do licor de polpação ficou numa faixa entre 47 e 62% em relação à quantidade total de lignina da palha de milho utilizada em cada polpação. O total de lignina Klason das ligninas recuperadas ficou entre 91 e 96%.

#### 4.3.2: Processo Formacell

A tabela 4.12 mostra os resultados obtidos na recuperação do solvente e da lignina no processo Formacell de polpação.

A quantidade de solvente recuperado em cada experimento ficou entre 93% e 98%. O solvente recuperado é redistilado à pressão normal e contém cerca de 5% de ácido fórmico e 10% de água, sendo utilizado em experimentos posteriores. Determinou-se a quantidade de lignina precipitada e observou-se que esta quantidade aumenta com o aumento da quantidade de ácido fórmico utilizada sendo que, em vários experimentos, a quantidade de lignina precipitada é maior que 100% (em relação à quantidade total de lignina na palha de

milho utilizada em cada experimento). Isso indica que ocorre a incorporação de acetatos e formiatos na estrutura da lignina, aumentando sua massa.

Tabela 4.12: Porcentagem de solvente e de lignina recuperados a partir dos licores da polpação Formacell e teor de lignina Klason nas ligninas recuperadas.

Polpação	Sol. Rec. (%)	Lig. Rec. (%)	Lig. Klason (%)
10	93,3	107,4	78,0
11	92,8	126,0	77,9
12	98,0	109,7	79,4
13	93,8	120,0	80,8
14	92,8	122,1	78,6
16	97,9	99,4	81,5
17	96,3	107,0	79,3
18	97,5	113,1	76,5
19	96,4	121,2	73,9
24	95,3	108,1	88,3
25	97,1	102,6	87,6
26	96,2	109,4	88,7
27	93,0	102,5	84,5

**Sol. Rec.** = porcentagem de solvente recuperado em relação à quantidade total de solvente utilizado na polpação e lavagem da polpa.

**Lig.Rec.** = porcentagem de lignina precipitada em relação à quantidade de lignina na palha de milho utilizada em cada polpação.

**Lig.Klason** = porcentagem de lignina Klason na lignina precipitada.

É possível que ocorra a incorporação de ácido fórmico (figura 4.2) numa reação análoga à reação de lignina com formaldeído em que os grupos aromáticos da lignina agem com nucleófilos e, o carbono do formaldeído, como eletrófilo, formando resinas.<sup>[63]</sup> Pode ocorrer também a reprecipitação das polioses que estariam ligadas à lignina.

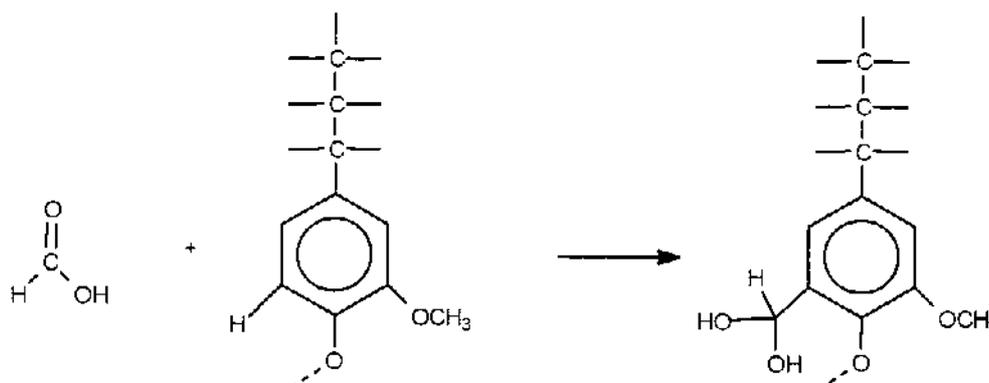


Figura 4.2: Incorporação de ácido fórmico pela lignina

O teor de lignina Klason das ligninas reprecipitadas diminui com o aumento da quantidade de ácido fórmico utilizada, provavelmente porque os grupos incorporados pela lignina são retirados da estrutura pelo  $H_2SO_4$  utilizado na determinação da lignina Klason. As ligninas recuperadas apresentam um teor de lignina Klason entre 74% e 89%.

#### 4.3.3: Processo Acetona

A tabela 4.13 mostra os resultados obtidos na recuperação do solvente e da lignina no processo Acetona de polpação.

Tabela 4.13: Porcentagem de solvente e de lignina recuperados a partir dos licores da polpação Acetona e teor de lignina Klason nas ligninas recuperadas.

Polpação	Sol. Rec. (%)	Lig. Rec. (%)	Lig. Klason (%)
30	84,0	123,3	80,9
32	88,7	110,7	88,5
33	86,2	113,5	86,2

**Sol. Rec.** = porcentagem de solvente recuperado em relação à quantidade total de solvente utilizado na polpação e lavagem da polpa.

**Lig.Rec.** = porcentagem de lignina precipitada em relação à quantidade de lignina na palha de milho utilizada em cada polpação.

**Lig.Klason** = porcentagem de lignina Klason na lignina precipitada.

A quantidade de solvente recuperado ficou numa faixa entre 84% e 89%. Para as polpações utilizando-se o processo Acetona a quantidade de lignina recuperada ficou sempre acima de 100% e é maior no experimento 30, onde se utiliza uma quantidade maior

de ácido fórmico. Neste caso é possível que tenhamos, além da incorporação de ácido fórmico, a incorporação de acetona, fazendo com que ocorra um aumento da massa da lignina. A figura 4.3 mostra a incorporação da acetona, também análoga à reação de lignina com formaldeído.

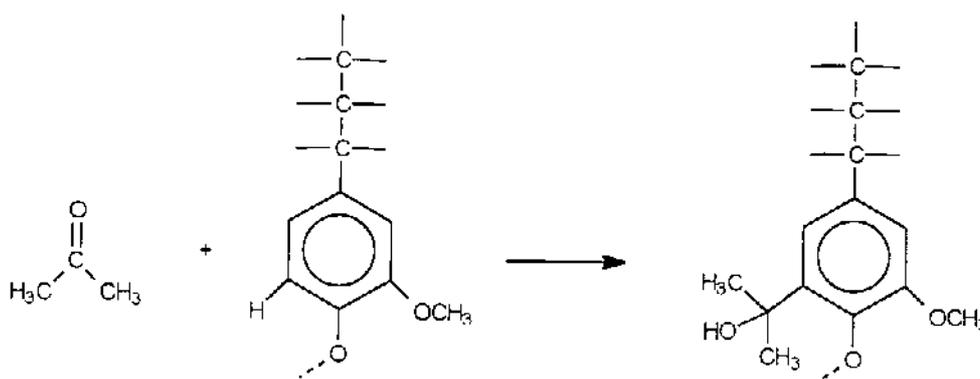


Figura 4.3: Incorporação de acetona pela lignina.modificar a figura

Se compararmos o experimento 30 aos experimentos 32 e 33 observamos que, neste caso, assim como no processo Formacell, o teor de lignina Klason da lignina recuperada aumenta com a diminuição da quantidade de ácido fórmico utilizada na polpação.

#### 4.3.4: Processo Acesolv

A tabela 4.14 mostra os resultados obtidos na recuperação do solvente e da lignina no processo Acesolv de polpação.

Tabela 4.14: Porcentagem de solvente e de lignina recuperados a partir dos licores da polpação Acesolv e teor de lignina Klason nas ligninas recuperadas.

Polpação	Sol. Rec. (%)	Lig. Rec. (%)	Lig. Klason (%)
38	84,5	111,4	71,3
40	87,5	64,7	66,8
41	90,7	77,1	69,6
43	91,0	107,9	76,6

**Sol. Rec.** = porcentagem de solvente recuperado em relação à quantidade total de solvente utilizado na polpação e lavagem da polpa.

**Lig.Rec.** = porcentagem de lignina precipitada em relação à quantidade de lignina na palha de milho utilizada em cada polpação.

**Lig.Klason** = porcentagem de lignina Klason na lignina precipitada.

A quantidade de solvente recuperado ficou numa faixa entre 88% e 91%. A quantidade de lignina recuperada e o teor de lignina Klason encontrados são menores quando a polpação é realizada a temperaturas mais baixas (experimentos 40 e 41, tabela 4.9).

#### **4.4: Determinação da Cristalinidade Relativa da Palha de Milho e das Polpas por Difração de Raios-X.**

A determinação quantitativa da cristalinidade da celulose em materiais lignocelulósicos é dificultada pela presença de regiões amorfas. Uma medida relativa da porcentagem de cristalinidade é obtida pela relação entre a intensidade do pico correspondente à região cristalina (22 - 23°, altura máxima a partir da linha base) e a altura da linha base até a curva do difratograma em 18°. <sup>[24]</sup> A porcentagem relativa de cristalinidade é obtida a partir da equação 4.4.

$$\% \text{ Cristalinidade} = \frac{I(22-23^\circ) - I(18^\circ)}{I(22-23^\circ)} \times 100 \quad (\text{equação 4.4})^{[24]}$$

sendo  $I(22-23^\circ)$  a altura máxima do pico presente a 22-23° a partir da linha base,

$I(18^\circ)$  a altura entre a linha base e a curva do difratograma em 18°

O grau de cristalinidade da palha de milho em sua forma original e das melhores polpas obtidas a partir dos diferentes processo de polpação, são apresentados na tabela 4.15.

Esperava-se que o processo de polpação causasse a diminuição da cristalinidade da celulose, já que a polpação separa as fibras, tirando-as de seu arranjo ordenado. Isso ocorre somente para a polpa Acetona. Por outro lado o processo de polpação remove as ligninas e as polioses que são amorfas, causando um aumento da cristalinidade relativa dos materiais. A cristalinidade das polpas obtidas a partir de madeira são mais altas, 60% a 70% <sup>[7b]</sup> que as obtidas a partir da palha de milho.

Tabela 4.15: Valores de porcentagens de cristalinidades relativas para a palha de milho e para as melhores polpa obtidas em cada processo de polpação

Material	Cristalinidade (%)
palha de milho	40
polpa Formacell (experimento 12, tabela 4.3)	52
polpa Acetosolv (experimento 7, tabela 4.2)	50
polpa Acesolv (experimento 38, tabela 4.8)	48
polpa Acetona (experimento 35, tabela 4.7)	35

#### 4.5: Espectroscopia no IV das Polpas e Ligninas.

Foram feitos espectros de IV para a palha de milho, para as melhores polpas obtidas e para uma lignina de cada processo de polpação. Foram utilizadas as polpas e as ligninas obtidas das polpações citadas na tabela 4.15. Inicialmente comparou-se os espectros de IV da palha de milho, da polpa e da lignina obtidas a partir do processo Acesolv. Os espectros são mostrados na figura 4.4.

No espectro da palha de milho (a) observamos uma banda entre 1730 e 1740  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde à carbonila da estrutura da lignina. No espectro (b) observamos uma banda em aproximadamente 1700  $\text{cm}^{-1}$  que não aparece em (a) e (c), que corresponde, provavelmente, a polifenóis formados durante a degradação da lignina e aos grupos acetil, incorporados durante o processo de polpação. No espectro da polpa (c), a banda correspondente à carbonila incorporada aparece em 1727  $\text{cm}^{-1}$ .

A celulose apresenta uma banda significativa em aproximadamente 900  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[50]</sup> Ela está presente nos espectros da palha de milho (a) e da polpa (c) e é inexistente no espectro da lignina (b). Já as bandas correspondentes à deformação e estiramento do anel aromático são observadas em 830  $\text{cm}^{-1}$  e 1515  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, no espectro da lignina. Elas são pouco intensas no espectro da palha de milho e são inexistentes no espectro da polpa.

Podemos observar uma banda bastante intensa entre 1000 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros da palha e da polpa, que indicam a presença de polissacarídeos (celulose e

polioses). Esta banda aparece também no espectro da lignina, porém, com uma intensidade bem menor.

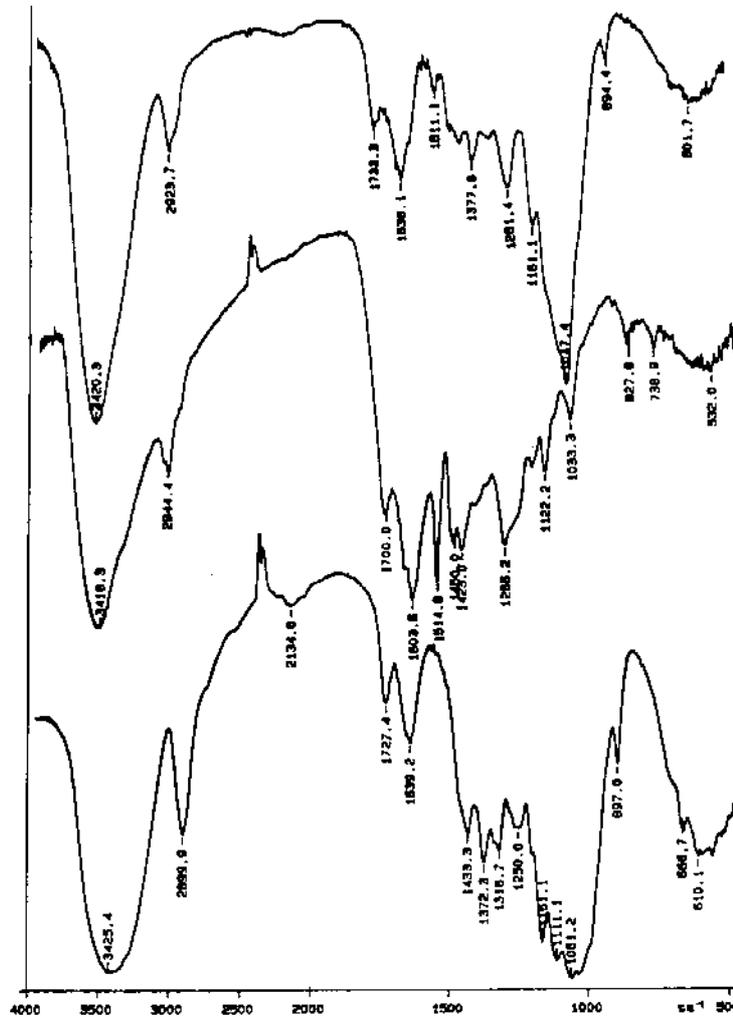


Figura 4.4: Espectros de IV: (a) palha de milho, (b): lignina (processo Acesolv, experimento 38), (c) polpa (processo Acesolv, experimento 38).

A seguir são comparados os espectros das ligninas obtidas a partir dos diferentes processo Organosolv de polpação (figura 4.5). Os espectros mostram poucas diferenças indicando que as amostras obtidas são semelhantes com respeito à distribuição de grupos funcionais.

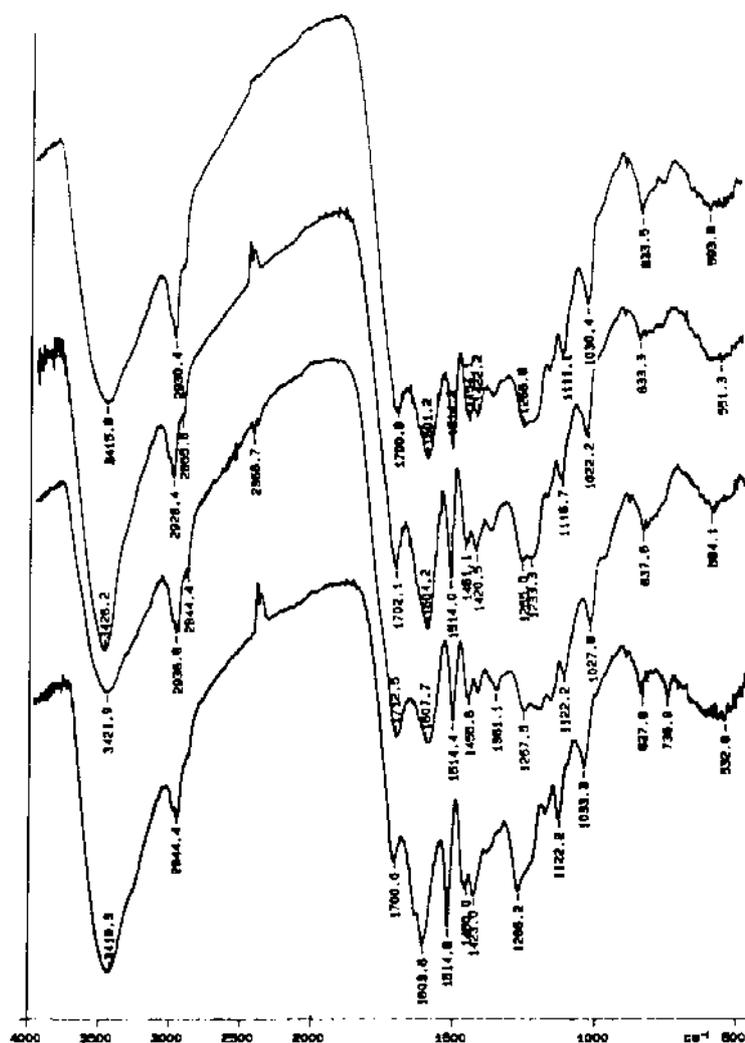


Figura 4.5: Espectros de IV das ligninas obtidas de cada processo de polpação (a) Acetosolv (experimento 7, tabela 4.2), (b) Formacell (experimento 12, tabela 4.3), (c) Acetona (experimento 35, tabela 4.7), (d) Acesolv (experimento 38, tabela 4.8).

Foram encontradas pequenas diferenças nas regiões entre  $1600$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$ , indicando que a fragmentação da lignina e a incorporação dos diferentes grupos (carbonilas, carboxilatos) à sua estrutura foram realizados de modos diferentes e em proporções diferentes para cada tipo de polpação. Nos espectros das ligninas nota-se a presença de três bandas de absorção em aproximadamente  $1605\text{ cm}^{-1}$ ,  $1515\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas correspondem à vibração do anel aromático e são específicas de anéis do tipo guaiacila.<sup>[64]</sup> Além disso encontramos também as bandas em aproximadamente  $1270\text{ cm}^{-1}$  e  $1230\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas a estiramento C-O em compostos guaiacólicos.<sup>[63]</sup> Com isso

podemos dizer que a lignina da palha de milho é predominantemente guaiacólica, o que faz com que esta seja similar a ligninas de madeiras moles. Em madeiras moles observa-se que a banda em aproximadamente  $1270\text{ cm}^{-1}$  é mais intensa que a banda em  $1230\text{ cm}^{-1}$  [63], o mesmo se observa para a lignina da palha de milho.

A figura 4.6 mostra os espectros das polpas obtidas a partir dos diferentes processos Organosolv.

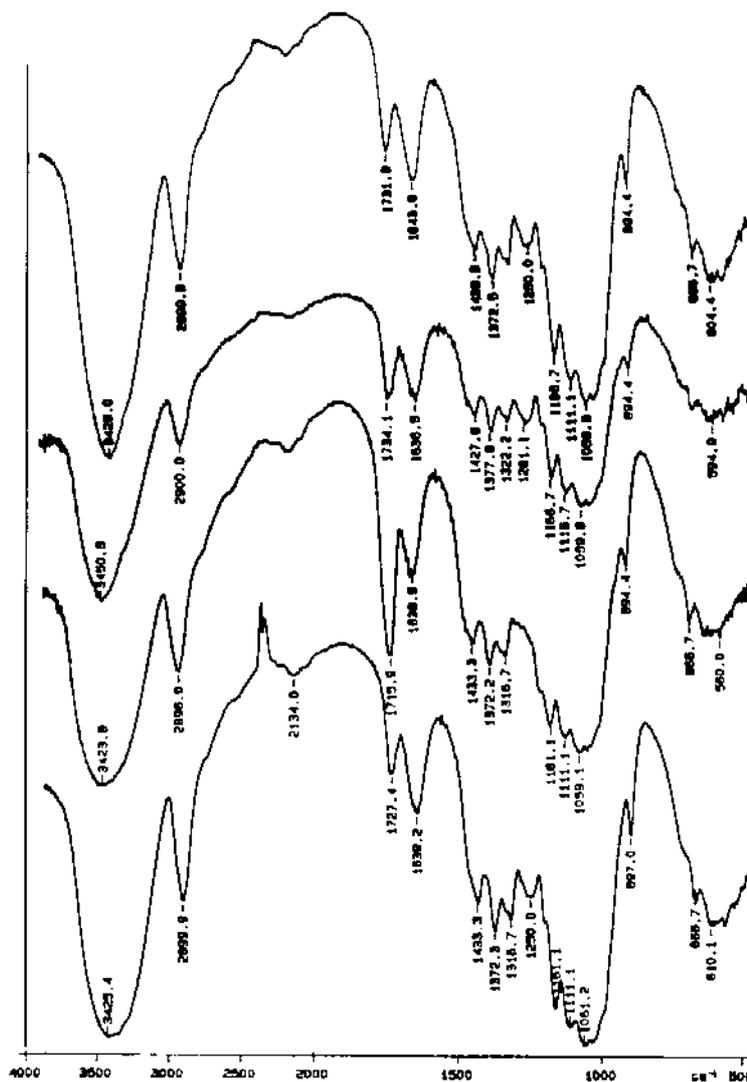
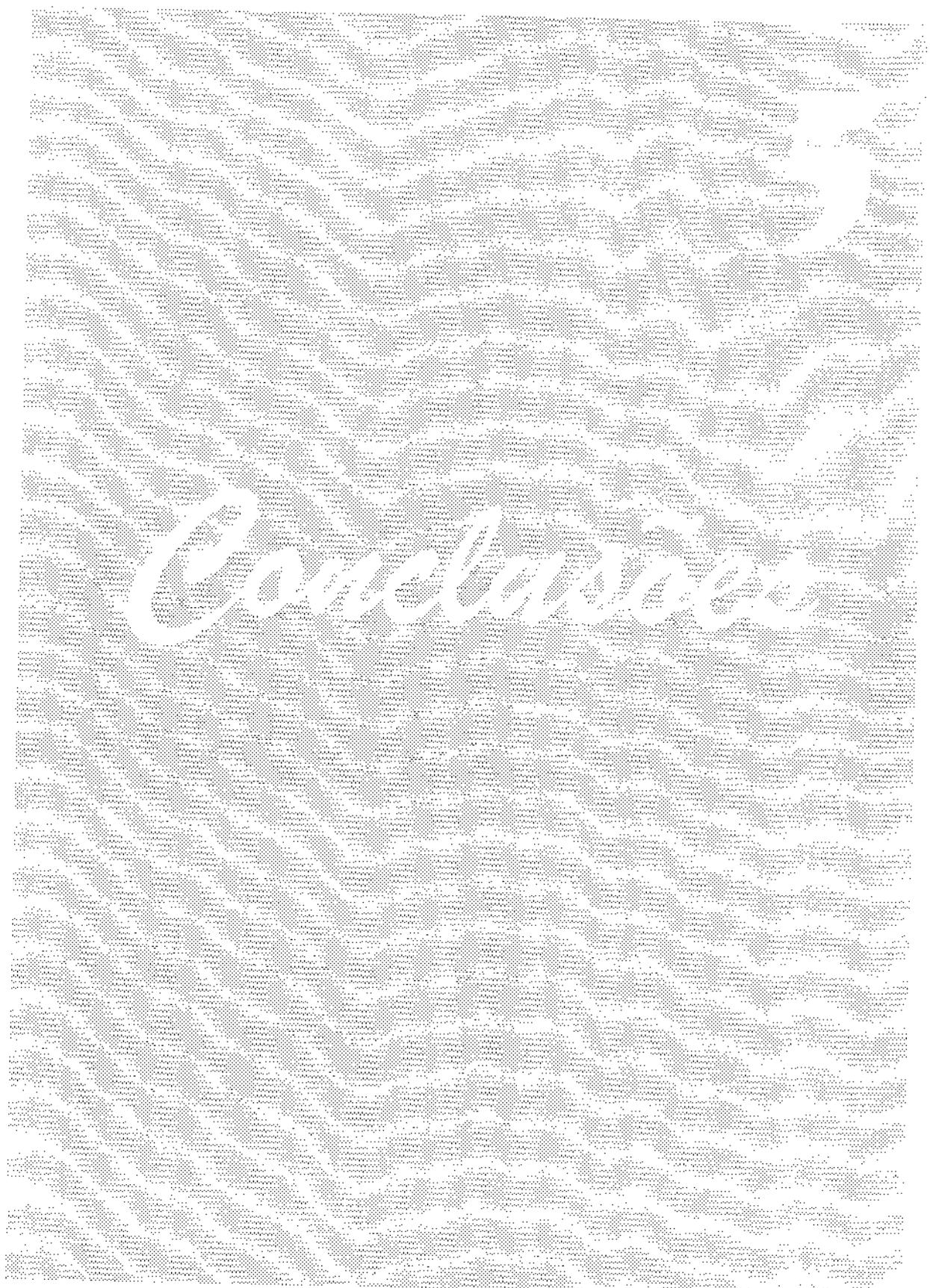


Figura 4.6: Espectros de IV das polpas obtidas de cada processo de polpação a) Acetosolv (experimento 7, tabela 4.2), b) Formacell (experimento 12, tabela 4.3), c) Acetona (experimento 35, tabela 4.7), d) Acesolv (experimento 38, tabela 4.8).

Também não observamos muitas diferenças entre os espectros. Todas apresentam a banda de celulose em aproximadamente  $900\text{ cm}^{-1}$ . As bandas em  $1500\text{ cm}^{-1}$  correspondentes a estiramento C-H aromático desaparecem. As maiores diferenças estão nas regiões de absorções relativas a grupos carbonila entre  $1600$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$ . As bandas em aproximadamente  $1730\text{ cm}^{-1}$  que aparecem nos espectros (a), (b) e (d), correspondem à celulose acetilada (incorporação de grupos acetila durante o processo de polpação). A banda em  $1715\text{ cm}^{-1}$  que aparece no espectro (c) da polpa Acetona e também no espectro da lignina Acetona, corresponde ao estiramento C=O de acetona incorporada.



# Conclusions

## 5. CONCLUSÕES

A utilização dos diferentes processos Organosolv na polpação da palha de milho mostrou que existem algumas vantagens e desvantagens no uso de cada um.

As vantagens do processo Acetosolv em relação aos outros processos Organosolv utilizados são os altos rendimentos, a alta viscosidade da polpa, a baixa temperatura de cozimento e a alta porcentagem de recuperação do solvente utilizado, além da obtenção de polpas bastante claras. Entretanto o processo Acetosolv necessita de períodos prolongados de cozimento, grandes quantidades de solvente e o uso de HCl, o que faz com que o cozimento tenha que ser realizado em recipientes de vidro, cerâmica ou aço Inconel.

O processo Formacell tem a vantagem de fornecer polpas mais puras em menos tempo de cozimento e utilizando-se uma quantidade menor de solvente. Porém as polpas obtidas tem baixa viscosidade, baixo rendimento e são bastante escuras.

O processo Acetona não se mostrou muito eficiente na polpação de palha de milho pois os rendimentos em polpa são baixos e os valores de Kappa relativamente altos. O processo necessita temperaturas de cozimento mais altas e maior quantidade de solvente que no processo Formacell. Entretanto o processo Acetona produz polpas com viscosidade maior que o Formacell e de coloração mais clara.

O processo Acesolv também produz polpas bastante puras, utilizando menor quantidade de solvente (como no Formacell). Além disso, a polpa obtida possui viscosidade maior e é bem mais clara que as polpas Formacell.

Dentre os processos Organosolv estudados os melhores resultados foram obtidos nas polpações Acetosolv e Acesolv. No primeiro caso obtivemos melhores rendimentos e, no segundo, polpas mais puras com viscosidades mais altas.

Os diferentes tipos de lavagem da polpa mostrou uma grande influência nos valores de número Kappa e de viscosidade, sendo que os rendimentos em polpa praticamente não se alteram. Em relação à lavagem a frio, a lavagem em extrator Soxhlet não se mostrou eficiente pois, ocorre uma diminuição significativa na viscosidade para uma pequena

diminuição no número Kappa. A lavagem com ácido acético a quente produz polpas muito puras porém, com baixa viscosidade. Os melhores resultados foram obtidos utilizando-se lavagem a quente da polpa, com a mesma razão de solventes utilizada na polpação.

Os fatores que correlacionam o número Kappa com o teor de lignina Klason residual nas polpas para o processo Formacell, Acetona e Acesolv possuem valores próximos, 0,26, 0,30 e 0,23 respectivamente. A boa linearidade e as diferenças apresentadas por cada curva de correlação lignina residual/número Kappa confirma que o número Kappa depende não só da quantidade de lignina residual na polpa, mas também das características individuais de cada sistema de polpação.

A cristalinidade relativa das polpas Acetosolv (50%), Formacell (52%) e Acesolv (48%) são maiores que a da palha de milho (40%). Já a polpa Acetona (35%) tem cristalinidade relativa menor, mostrando mais uma vez, que este processo não é apropriado para a polpação de palha de milho. A cristalinidade relativa das polpas obtidas são baixas se comparadas aos valores encontrados para polpas de madeira (60% a 70%).

Os espectros de IV das ligninas obtidas a partir das polpações Organosolv da palha de milho mostram bandas específicas de anéis do tipo guaiacila, indicando que estas ligninas são predominantemente guaiacílica, como em madeiras moles. Estas ligninas são mais puras que as ligninas Kraft, pois não possuem enxofre em sua constituição. As bandas em aproximadamente  $1730\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de IV das polpas Acetosolv, Formacell e Acesolv mostram a ocorrência de acetilação da celulose. Por outro lado, nas polpas Acetona, observa-se uma banda em  $1715\text{ cm}^{-1}$  devido à incorporação de acetona.

Com a utilização da palha de milho na produção de polpa seria interessante a implantação de pequenas unidades de produção em lugares onde a concentração de resíduos agrícolas fosse grande, ou seja, no campo, havendo assim, a necessidade do uso de processos alternativos de polpação, pois, as plantas Kraft são de grande porte. Desta forma, parte da demanda regional de papel e papelão poderia ser suprida empregando-se as polpas obtidas na fabricação de embalagens para transporte da produção hortifrutigranjeira. As ligninas obtidas a partir da polpação Organosolv poderiam ser aproveitadas como suporte na formulação de pesticidas.<sup>[64]</sup>

Dos processos Organosolv estudados o mais adequado, neste caso, seria o processo de polpação Acetosolv pois ele utiliza um sistema aberto e baixas temperaturas de cozimento. A polpa obtida, apesar da quantidade de lignina residual presente, é de boa qualidade e seria útil na obtenção de embalagens. Além disso este processo tem a vantagem de utilizar basicamente ácido acético no licor de cozimento, que é um solvente bastante barato e pode ser facilmente obtido (no mesmo local) através da fermentação da cana de açúcar, barateando ainda mais o processo.

Se existir a necessidade de uma polpa mais pura, o processo Acesolv seria bastante propício. Porém, neste caso, seria necessária a utilização de sistemas fechados.



# Bibliografia

## 6. BIBLIOGRAFIA

- 1) Associação Nacional dos Fabricantes de Papel e Celulose (ANFPC), O Papel, Julho, 1994, 77.
- 2) G. L. Stanley, Tappi J., 77(1), 1994, 51.
- 3) "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Vol. 18, 5ª ed., B. Elvers e S. Hawkins (eds), Gail Schulz, New York, 1991, pp. 545-691.
- 4) L. J. Alcaide, I. S. Parra e F. L. Baldovin, Tappi J., 73(8), 1990, 173.
- 5) P. Stockburger, Tappi J., 76(6), 1993, 71.
- 6) M. E. T. Koga em "Celulose e Papel", P. Philipp e M. L. O. D'Almeida (eds), IPT/SENAI, Vol. 1, 2ª ed., São Paulo, 1988, a) pp. 15-36, b) pp. 46-68 c) pp. 76-95 d) pp. 68-76, e) pp. 95-113, f) pp. 169-311.
- 7) D. Fengel e G. Wegener, "Wood Chemistry, Ultrastructure, Reaction", Walter de Gruyter, Berlin, 1989, a) pp. 15-27, b) pp. 66-105, c) pp. 133-174, d) pp. 106-127, e) pp. 183-220, f) pp. 414-473.
- 8) "Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard", R. E. Mark (ed), Marcel Dekker, New York, 1983, Vol. 1, p. 459.
- 9) E. Sjöström, "Wood Chemistry, Fundamentals and Applications", Academic Press, New York, 1981, pp. 1-20.
- 10) L. Rodés, O Papel, Julho 1994, 11.
- 11) R. L. Whistler e C. L. Smart, "Polysaccharide Chemistry", Academic Press, New York, 1953, Cap. III.
- 12) J. A. Bristow e P. Kolseth, "Paper, Structure and Properties", M. Dekker, New York, 1986, a) pp 6-17, b) pp.17-23.
- 13) G. B. Mitra e P. S. Mukherjee, Polymer, 21(12), 1980, 1403.
- 14) D. A. Sukhov, A. N. Zhilkin, P. M. Valov e O. A. Terentiev, Tappi J., 74(3), 1991, 201.

- 15) "Encyclopedia of Chemical Technology", 3<sup>a</sup> ed., Wiley Interscience, New York, 1981, a) Vol. 19, pp. 379-395, b) Vol. 14, pp. 294-311.
- 16) D. T. Balogh, "Efeito de Solvente na Obtenção de Ligninas pelo Processo Organosolv", Tese de Mestrado, Instituto de Química e Física de São Carlos, São Carlos, 1989.
- 17) N. M. Erisman, J. Freer, J. Baeza e N. Durán, *Bioresour. Technol.*, 47, 1994, 247.
- 18) L. Oxlede, *Chem. Brit.*, 27, 1991, 687.
- 19) G. Dahlmann e M. C. Schroeter, *Tappi J.*, 73(4), 1990, 237.
- 20) H. H. Nimz, "Non - Waste Pulping and Bleaching by the Formacell Procedure", Third Brazilian Symposium on the Chem. of Lignin and other Wood Comp., Belo Horizonte, 1993, p. 38.
- 21) A. V. Someshwar, J. E. Pinkerton e A. L. Caron, *Tappi J.*, 74(4), 1991, 133.
- 22) M. D. Birkett e M. J. Gambino, *Tappi J.*, 72(9), 1989, 193.
- 23) Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI Standard Methods T 230, om-82.
- 24) A. I. Solenzal e R. L. Planes, "Hidrolisis y tratamientos químicos a los materiales celulósicos", Ed. Científico-Técnica, Havana, 1987, pp. 9-32.
- 25) M. E. T. Koga em "Celulose e Papel", P. Philipp e M. L. O. D'A Almeida (eds), IPT/SENAI, Vol. 2, 2<sup>a</sup> ed., São Paulo, 1988, pp. 797-842.
- 26) E. Pinela, *O Papel*, Julho 1994, 8.
- 27) L. J. Alcaide, F. L. Baldovin e I. S. Parra, *Tappi J.*, 74(1), 1991, 217.
- 28) S. Borman, *Science/Technology*, Setembro 1990, 19.
- 29) A. A. S. Curvelo, J. Alaburda, V. R. Botaro, J. R. Lechat e R. A. M. C. De Groote, *Tappi J.*, 73(11), 1990, 217.
- 30) B. J. Demuner, J. L. Gomide e E. C. da Silva Jr., "Polpação Etanol/Soda de Madeira de Eucalipto", *Anais do XIX Congresso Anual da ABCP*, São Paulo, 1986, p. 145.

- 31) N. Duran, J. Baeza e J. Freer, "Solvolysis Pulping with Organic Acids: A Critical Review and its Perspectives", a ser publicado na revista Bioresour. Technol.
- 32) S. Aziz e K. V. Sarkanen, Tappi J., 72(3), 1989, 169.
- 33) L. Paszner e H. J. Cho, Tappi J., 72(2), 1989, 135.
- 34) L. Paszner e N. C. Bahera, Holzforschung, 43, 1989, 159.
- 35) K. V. Sarkanen, Tappi J., 73(10), 1990, 215.
- 36) T. J. McDonough, Tappi J., 76(8), 1993, 186.
- 37) T. J. Fullerton e L. J. Wright, Tappi J., 67(3), 1984, 78.
- 38) J. M. MacLeod e B. I. Fleming, Tappi J., 66(12), 1983, 81.
- 39) T. N. Kleinert e K. Tayenthal, U.S. Pat 1,856,567 (1931) C.A. 25:4704.
- 40) T. N. Kleinert, U. S. Pat 3,585,104 (1971) C.A. 75:65442.
- 41) T. N. Kleinert, Tappi J., 57(8), 1974, 99.
- 42) R. Katzen, R. E. Fredrickson e B. F. Brush, Pulp Pap., 54(8), 1980, 144.
- 43) S. Aziz e J. Lora, Tappi J., 68(8), 1985, 94.
- 44) E. K. Pye e J. H. Lora, Tappi J., 74(3), 1991, 113.
- 45) E. Edel, Dtsch. Papierwirtsch., (1), 1984, 39, C.A. 101:40032.
- 46) U. Schuchardt, J. A. R. Rodrigues, H. C. Duarte e R. G. Stade, "Ácidos de Lewis como Catalisadores na Dissolução de Biomassa", Anais X Simp. Iberoameric. Catálise, Mérida, Venezuela, 1986, p. 1087.
- 47) H. Dreyfus, U. S. Pat. 2,070,585 (1937) C.A. 31:2429.
- 48) R. A. Young, Tappi J., 72(4), 1989, 195.
- 49) H. H. Nimz e R. Casten, Ger. Offen. D.E. 3,445,132 (1986), C.A. 105:81033
- 50) P. Benar, "Polpação Acetosolv de Bagaço de Cana e Madeira de Eucalipto", Tese de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP, Campinas, 1992.

- 51) P. Benar e U. Schuchardt, "Eucalyptus Acetosolv Pulping. Optimization of the Cooking Condition and Characterization of the Pulp and Lignin", Second Brazilian Symposium on the Chem. of Lignin and other Wood Comp., Campinas, 1991, pp. 144-148.
- 52) S. Urizar, O. Faix, J. Freer, J. Baeza e J. Rodrigues, "Organosolv Pulping of *Eucalyptus globulus* and *Pinus radiata*", Third Brazilian Symposium on the Chem. of Lignin and other Wood Comp., Belo Horizonte, 1993, p. 83.
- 53) B. L. Grondal e P. Zenczak, U. S. Pat. 2,772,968 (1950) CA: 4709.
- 54) D. R. Dimmel e J. J. Bozell, Tappi J., 74(3), 1991, 239.
- 55) M. F. B. Souza, "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.
- 56) B. L. Browing, "The Chemistry of Wood", Interscience, New York, 1963, p. 574.
- 57) F. Kennedy, G. O. Phillips e P. A. Williams, "Wood and Cellulosics", Ellis Horwood, 1987.
- 58) Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Tappi Standard Methods T 236, cm-85.
- 59) N. Baccan, J. C. de Andrade, O. E. S. Godinho e J. S. Barone, "Química Analítica Quantitativa", Edgard Blücher, 2ª ed., São Paulo, 1985, a) pp. 192-201, b) pp. 177-185.
- 60) R. C. Weast (ed.), "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 67ª ed., Boca Raton, 1986, p. F-41.
- 61) N. M. Erismann, "Processos Alternativos de Deslignificação de *Eucalyptus grandis*", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.
- 62) L. E. Herdle, L. H. Pancoast e R. H. Macclaren, Tappi J., 47(10), 1964, 617.

- 63) P. C. Muller, S. S. Kelley e W. G. Glasser, *J. Adhesion*, vol. 17, 1984, 185.
- 64) H. L. Hergert em, "Lignins - Occurrence, Formation, Structure and Reactions", K. V. Sarkanen e C. H. Ludwing (eds.), *J. Wiley and Sons*, New York, 1971, Cap. 7.
- 65) F. T. da Silva e R. M. Wilkins, "Use of Lignin as Support for Herbicides in Controlled Release Formulation", *Second Brazilian Synposium on the Chem. of Lignin and other Wood Comp.*, Campinas, 1991, pp. 165-172.