

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

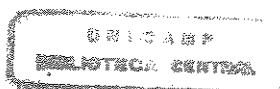
**Deslignificação Organossolve/Dióxido de Carbono
de *Eucalyptus urograndis*
em condições sub e supercríticas**

Tese de Doutorado

Luiz Henrique Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Nelson E. Duran Caballero

2.001



UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	F413d
V.	
TOMBO BC	46493
PROC.	16-392101
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	18/09/01
N.º CPD	

CM00159648-7

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

F413d

Ferreira, Luiz Henrique

Designificação organossolve/ dióxido de carbono de *Eucalyptus urograndis* em condições sub e supercríticas / Luiz Henrique Ferreira . -- Campinas, SP: [s.n], 2001.

Orientador: Nelson E. Durán Caballero.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Celulose. 2. Papel. 3. Lignina. I. Caballero, Nelson E. Durán. II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. III. Título.

*A
minha
esposa Edna
e a meus filhos,
Marcel e Marina,
motivos maiores de minha
luta, fontes de minha inspiração e
fiéis parceiros em todas as dificuldades*

RESUMO

O emprego de fluidos nas condições sub e supercríticas têm se mostrado muito eficiente para a extração de compostos orgânicos de baixa massa molar, a partir de matérias primas vegetais. No entanto, a utilização desta técnica para a deslignificação de materiais lignocelulósicos tem sido pouco explorada. Este trabalho, de caráter exploratório, descreve o uso de dióxido de carbono, em condições sub e supercríticas, e diferentes misturas co-solvente em processos de polpação da madeira de *Eucalyptus urograndis*.

Os experimentos foram realizados a partir de cavacos de madeira, empregando-se temperaturas no intervalo de 150 a 190°C e pressões de 25 a 290bar, por diferentes tempos de reação (30 a 150 minutos). Foram estudados dois sistemas de co-solvente (dioxano/água e etanol/água) em modos estático e dinâmico (a diferentes fluxos) com diferentes composições de co-solvente. As reações foram acompanhadas pela análise dos rendimentos e conteúdo de lignina residual das polpas obtidas. Amostras selecionadas de polpas foram também analisadas com relação à composição química, cristalinidade, espectroscopia no infravermelho e pela determinação de massas molares da lignina e da celulose obtidas. Realizaram-se também ensaios mecânicos em algumas das polpas obtidas.

As maiores extensões de deslignificação foram obtidas com as misturas co-solvente contendo 50% de água (em volume), temperatura de 170°C e pressão de 190bar. Para os dois sistemas de co-solvente, em modo dinâmico as melhores condições foram obtidas com fluxo de 2,5 mL/min e duas horas de reação. Em modo estático, a melhor polpa foi obtida com a relação massa de cavacos/co-solvente de 1g/5mL e trinta minutos de reação. Todas as polpas produzidas apresentaram baixos teores de polioses e aquelas produzidas com a utilização de etanol na mistura co-solvente apresentam elevado grau de cristalinidade. As duas misturas co-solvente mostraram-se eficientes na remoção de lignina, porém o uso de dioxano favoreceu a ocorrência de reações de condensação de lignina, produzindo maiores teores de lignina residual.

ABSTRACT

The utilization of carbon dioxide at sub and supercritical conditions has shown to be highly efficient in the extraction of low molar mass organic compounds from vegetal raw materials. However, there is very few published works dealing with the utilization of this technique in the delignification of lignocellulosic materials. This work describes the use of carbon dioxide at sub and supercritical conditions and different co-solvents in the pulping of *Eucalyptus urograndis* wood.

The experiments were carried out using wood chips at different temperatures (150 to 190°C), pressures (25 to 290bar) and reaction times (30 to 150 minutes). The reactor was operated at static and dynamic modes (at different flow rates). It was employed two co-solvent systems (dioxan/water and ethanol/water) using different organic solvent to water ratios. The reactions were evaluated from the pulp yields and residual lignin content of the obtained pulps. Selected samples were also analyzed with respect to chemical composition, infrared spectroscopy, crystallinity index and by determining the molar masses of the obtained lignins and cellulose. It was also determined the mechanical properties of laboratory papers produced from selected pulps.

The higher delignification extents were obtained with organic solvent: water ratio of 1:1 and temperature and pressure of 170°C and 190bar, respectively. For both co-solvents in the dynamic mode, the best conditions were obtained with flow rate of 2.5mL/min and two hours reaction time. In the static mode, the best pulp was obtained with wood chips mass to co-solvent ratio of 1g/5mL and thirty minutes reaction time. All the obtained pulps presented low polyoses content and that ones produced in ethanol/water mixtures showed higher crystallinity index. Both co-solvent mixtures showed high efficiency in the lignin removal, but the utilization of dioxan promoted the occurrence of lignin condensation and, as consequence, higher residual lignin contents.

CURRICULUM VITAE (RESUMIDO)

LUIZ HENRIQUE FERREIRA

Rua Candido de Arruda Botelho, 990 - Bairro Santa Felícia

13563-300 São Carlos - SP

Telefone: (016) 272.7746 - Residencial

e-mail: ferreira@iqsc.sc.usp.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA

- Curso de Pós-Graduação em Química Orgânica em Nível de Doutorado, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química da UNICAMP. Orientador: Prof. Dr. Nelson E. C. Duran.
- Curso de Pós-Graduação em Química Analítica em Nível de Mestrado, Departamento de Química Analítica do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. Título da Tese: "*Desenvolvimento de um novo sistema para extração com fluido supercrítico (SFE) e sua aplicação na análise de resíduos de clorotalonil em alimentos*". Orientador: Prof. Dr. Fernando Mauro Lanças.
- Curso de graduação de Bacharelado em Química. Instituto de Física e Química de São Carlos. Universidade de São Paulo (1985 - 1989)
- Curso Técnico em Química. Colégio São Judas Tadeu, São Paulo, SP (1976 - 1979)

ATIVIDADES PROFISSIONAIS

- Professor Assistente MS2, em RDIDP junto a Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto – USP, (maio/98 -).
- Químico, junto ao Centro de Divulgação Científica e Cultural (CDCC) da USP - Responsável pelo Setor de Química. (01/04/95 – maio/98).

TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

- FALJONI-ALARO, A.; ROSSI, A. V.; JORGE, R.A.; SILVA, A.B.F. da; OLIVEIRA, J.E. de; FERREIRA, L.H.; RODRIGUES, R.M.B. Proposta de diretrizes curriculares dos cursos superiores de química das universidades públicas paulistas. São Paulo, *Química Nova*, v.21, nº 5, p. 674-680, set/out., 1998.
- FERREIRA, L.H.; RODRIGUES, A.M.G.D.; HARTWIG, DÁCIO H.; DERISSO, C.R. Qualidade do leite e cola de caseína. São Paulo, *Química Nova na Escola*, nº 6, p.32-33, nov., 1997.
- FERREIRA, L.H.; HARTWIG, DÁCIO H.; ROCHA-FILHO, R.C. Algumas experiências simples envolvendo princípio de Le Chatelier. São Paulo, *Química Nova na Escola*, nº 5, p. 28-31, maio, 1997.

COMUNICAÇÕES INTERNACIONAIS

- FERREIRA, L.H.; CURVELO, A.A.S.; DURAN, N.E.C. Polpação de *Eucalyptus urograndis* com CO₂ em condições supercríticas: uso de dioxano-água como solvente. In: LATIN AMERICAN SYMPOSIUM ON POLYMERS, VII/ IBERO AMERICAN CONGRESS ON POLYMERS, VI/ LATIN AMERICAN SYMPOSIUM ON CHITIN AND CHITOSAN, I., 2000, Havana (Cuba). *Resumos...* Havana (Cuba): IMPE/Havana University, 2000. p.256, ref.6-04
- FALJONI-ALARIO, A.; SILVA, A.B.F da; ROSSI, A.V.; OLIVEIRA, J.E. de; FERREIRA, L.H.; JORGE, R.A.; BONFÁ-RODRIGUES, R.M. Propuesta de las directrices curriculares des los cursos superiores de Química de las Universidades Públicas Paulistas. In: JORNADAS NACIONALES DE ENSEÑANZA UNIVERSITÁRIA DE LA QUÍMICA, 4/ ERAS INTERNACIONALES DE ENSEÑANZA UNIVERSITÁRIA DE LA QUÍMICA, I., 1999, Santa Fé(Argentina). *Resumos...* Santa Fé(Argentina): IUPAC/CTC, 2000. p.7
- FALJONI-ALARIO, A.; ROSSI, A.V.; SILVA, A.B.F.; VIEIRA, E.M.; OLIVEIRA, J.E. DE; ARAKI, K.; FERREIRA, L.H.; LOPES, M.N.; GAMBARDELLA, M.T.P.; JORGE, R. A.; RODRIGUES, R.M.B.; IAMAMOTO, Y. La integracion de los cursos de Química de algunas Universidades Publicas de Brasil. In: TALLER INTERNACIONAL DE PEDAGOGÍA DE LA QUÍMICA, IV., 2000, Matanzas(Cuba). *Resumos...* Matanzas(Cuba): Universidad de Matanzas "Camilo Cienfuegos", 2000. p.6-7.

COMUNICAÇÕES NACIONAIS

- FERREIRA, L.H.; CURVELO, A.A.S.; DURAN, N.E.C. High pressure CO₂ – organosolv pulping of *Eucalyptus urograndis*. 1. Utilization of dioxan/water as co-solvent. In: 7TH BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 2001, Belo Horizonte (Brazil), (aceito para apresentação).
- PASQUINI, D.; PIMENTA, M.T.B.; FERREIRA, L.H.; CURVELO, A.A.S. High pressure CO₂ – organosolv pulping of *Sugar cane bagasse*. 1. Utilization of ethanol/water as co-solvent. In: 7TH BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 2001, Belo Horizonte (Brazil), (aceito para apresentação).
- PIMENTA, M.T.B.; PASQUINI, D.; FERREIRA, L.H.; CURVELO, A.A.S. High pressure CO₂ – organosolv pulping of *Pinus taeda*. 1. Utilization of ethanol/water as co-solvent. In: 7TH BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 2001, Belo Horizonte (Brazil), (aceito para apresentação).
- ABREU, D.G.; FERREIRA, L.H.; IAMAMOTO, Y.; ANDRADE, J.F. Experimento em sala de aula e meio-ambiente: determinação de oxigênio dissolvido em água. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE ENSINO DE QUÍMICA, II/ ENCONTRO NACIONAL DE ENSINO DE QUÍMICA, X/ ENCONTRO DE DEBATES SOBRE O ENSINO DE QUÍMICA NO RGS, XX., 2000, Rio Grande do Sul. *Resumos...* Rio Grande do Sul: Pontifícia Universidade Católica, 2000. p.47-48, ref. RP003-5M0900-809.
- FALJONI-ALÁRIO, A.; ROSSI, A.V.; SILVA, A.B.F. da; VIEIRA, E.M.; OLIVEIRA, J.E. de; ARAKI, K.; FERREIRA, L.H.; LOPES, M.N. Graduação em Química – flexibilidade curricular. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE ENSINO DE QUÍMICA, II/ ENCONTRO NACIONAL DE ENSINO DE QUÍMICA, X/ ENCONTRO DE DEBATES SOBRE O ENSINO DE QUÍMICA NO RGS, XX., 2000, Rio Grande do Sul. *Resumos...* Rio Grande do Sul: Pontifícia Universidade Católica, 2000. p.46-47, ref. RP002-5M0930-713.
- ROSSI, A.V.; VIEIRA, E.M.; OLIVEIRA, J.E. de; LOPES, M.N.; GAMBARDELLA, M.T. do P.; IAMAMOTO, Y.; JORGE, R.A.; SILVA, A.B.F.; NÓBREGA, J. de A.; ARAKI, K.; FERREIRA, L.H.; BONFÁ-RODRIGUES, R.M.; FALJONI-ALARIO, A. Articulação coletiva de esforços para o aperfeiçoamento do ensino de graduação: a experiência das Universidades Públicas Paulistas. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 23., 2000, Poços de Caldas. *Resumos...* Poços de Caldas: Sociedade Brasileira de Química, 2000. p.ref. ED-025.
- FALJONI-ALARIO, A.; ROSSI, A.V.; SILVA, A.B.F. da; VIEIRA, E.M.; NÓBREGA, J. de A.; OLIVEIRA, J.E. de; FERREIRA, L.H.; ARAKI, K.; GAMBARDELLA, M.T. do P.; JORGE, R.A.; RODRIGUES, R.M.B.; IAMAMOTO, Y. Disciplinas intersemestrais e a integração das Universidades Públicas Paulistas. In: ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA, 12., 1999, Ribeirão Preto. *Resumos...* Ribeirão Preto: SBQ/FCFRP/FFCLRP, 1999. p.186, ref. ED7.
- FALJONI-ALARIO, A.; ROSSI, A.B.F.; BORGES, A.F.; VIEIRA, E.M.V.; OLIVEIRA, J.E. de.; NÓBREGA, J. de A.; ARAKI, K.; FERREIRA, L.H.; GAMBARDELLA, M.T. do P.; JORGE, R.A.; BONFÁ-RODRIGUES, R.M.; YAMAMOTO, Y. As Universidades Públicas Paulistas e a reestruturação curricular. In: ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA, 12., 1999, Ribeirão Preto. *Resumos...* Ribeirão Preto: SBQ/FCFRP/FFCLRP, 1999. p.185, ref. ED6.
- FALJONI-ALARIO, A.; SILVA, A.B.F.; ROSSI, A.V.; OLIVEIRA, J.E. de; FERREIRA, L.H.; JORGE, R.A.; BONFÁ-RODRIGUES, R.M. Competências e habilidades do profissional Químico de nível superior – uma visão de currículo. In: ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA, 12., 1999, Ribeirão Preto. *Resumos...* Ribeirão Preto: SBQ/FCFRP/FFCLRP, 1999. p.184, ref. ED5.

TRABALHOS PUBLICADOS EM LIVROS

- FERREIRA, L.H. Produção de material didático em poliéster para ciências e matemática. In: HAMBURGER, E.W. & MATOS, C. orgs. *O desafio de ensinar ciências no século XXI*. São Paulo: Edusp/Estação Ciência, 2000. p. 85-90
- SCHIEL, D.; FERREIRA, L.H.; TOMAZELLO, M.G.C.; SANTOS ROSA, M.I.F.P. Como a matéria se apresenta no ambiente. In: TOMAZELLO, M.G.C. & SCHIEL, D., org. *O livro da experimentoteca: educação para as ciências da natureza através de práticas experimentais*. Piracicaba: UNIMEP/USP, 2000. cap.3, p. 27-60
- SCHIEL, D.; PERUZZI, H.B.V.; FERREIRA, L.H.; TOMAZELLO, M.G.C.; SANTOS ROSA, M.I.F.P.; GAZETTA, M.G.; CERRI, Y.L.N.S. Fenômenos relacionados com o ciclo energético. In: TOMAZELLO, M.G.C. & SCHIEL, D., org. *O livro da experimentoteca: educação para as ciências da natureza através de práticas experimentais*. Piracicaba: UNIMEP/USP, 2000. cap.4, p. 61-79

FERREIRA, L.H.; SCHIEL, D.; SANTOS ROSA, M.I.F.P. A ação do homem no ambiente. In: TOMAZELLO, M.G.C. & SCHIEL, D., org. *O livro da experimentoteca: educação para as ciências da natureza através de práticas experimentais*. Piracicaba: UNIMEP/USP, 2000. cap.6, p. 121-144

MONOGRAFIA

FERREIRA, L.H. & HARTWIG, D. R. Interpretando os conceitos químicos no ensino médio: um curso para professores em exercício: texto de experimentos. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 22., 1999, Poços de Caldas. *Anais...* Poços de Caldas: SBQ, 1999. 75 p.

_____. Interpretando os conceitos químicos no ensino médio: um curso para professores em exercício: texto do professor. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 22., 1999, Poços de Caldas. *Anais*. Poços de Caldas: SBQ, 1999. 105 p.

OUTROS

FERREIRA, L.H. *Utilização de fluido supercrítico para a extração de ligninas*. Monografia (Qualificação de Área Doutorado) - Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

FERREIRA, L.H. *Cristais de enzimas com ligações cruzadas: métodos preparativos, atividade e aplicações*. Monografia (Qualificação Geral Doutorado) - Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

PATENTE

USP. Centro de Divulgação Científica e Cultural (São Carlos). Luiz Henrique Ferreira. Disposição Introduzida em Bico Queimador de Gás. M.U. 7.302.014, 22 out. 1993, 20 jun. 1995.

PARTICIPAÇÃO EM PROJETOS DE PESQUISA

- FAPESP – Projeto de Pesquisa: *Utilização de Fluido Supercrítico para extração de Ligninas. Uso de solventes orgânicos como modificadores*. Processo nº 99/0728-5. Coordenação: Antonio Aprigio da Silva Curvelo. Valor R\$ 59.800,00 e US\$ 69.047,00
- FAPESP - Programa de Pesquisas Aplicadas sobre a Melhoria do Ensino de Ensino Público do Estado de São Paulo. Projeto: *“Educação Ambiental através da Visão Integrada de Bacia Hidrográfica e Resíduos Sólidos”* (01/04/97 a 30/03/99). Coordenação: Prof. Dr. Valdir Schalch. Processo nº 1996/8394-0. Valor: 189.500,00

PARTICIPAÇÃO EM BANCA EXAMINADORA

- Membro Titular da Comissão de Seleção para escolha de um docente, referência MS-2 em RTP, para o Departamento de Física e Matemática da FFCLRP, na área de Matemática, conforme Edital FFCLRP nº 31/2000, publicado no D.O.E de 9.8.2000.
- Integrante da Banca Examinadora para o Concurso de contratação de um Tecnologista Pleno 2, para a FIOCRUZ - Fundação Oswaldo Cruz - RJ, Janeiro de 1996.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CONGRESSOS, SIMPÓSIOS, ETC

- Workshop de Treinamento referente a Avaliação das Condições de Oferta dos Cursos de Química, realizado em 27 de setembro de 2000 na Pontifícia Universidade Católica de São Paulo (SP).
- II Encontro Latino-Americano de Ensino de Química, X Encontro Nacional de Ensino de Química e XX Encontro de Debates sobre o Ensino de Química no Rio Grande do Sul, realizado pela Faculdade de Química e pela Sociedade Brasileira de Química no período de 12 a 15 de julho de 2000, Porto Alegre (RS).
- XIX EDEQ – Encontro de Debates sobre o Ensino de Química, no período de 21 a 23 de outubro de 1999, na Universidade Federal de Pelotas – RS. Apresentação na forma oral, na Sessão Especial o trabalho intitulado: Estrutura Curricular dos Cursos de graduação em Química.
- 12º Encontro Regional de Química, nos dias 10, 11 e 12 de outubro de 1999, no Campus da USP de Ribeirão Preto. Coordenação da Sessão Coordenada IV – Educação em Química.
- Mesa Redonda “O Mercado Profissional do Químico, situação atual e perspectiva futura”. Programação do Dia Nacional do Químico, realizada no dia 18 de junho de 1999 no Instituto de Química da UNESP – Campus de Araraquara (SP).
- II Encontro de Extração Supercrítica de Produtos Naturais, realizado nos dias 4 e 5 de agosto de 1997 na Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, Campinas (SP).

AGRADECIMENTOS

É com sentimento de dever e com muita satisfação que agradeço:

- Ao *Prof. Dr. Nelson E. Duran Caballero*, pela confiança e apoio demonstrados ao longo desta jornada;
- Ao *Prof. Dr. Antonio Aprígio da Silva Curvelo*, do IQSC/USP, pela oportunidade, amizade, companheirismo e sobretudo, pela prontidão em ajudar e ensinar;
- Ao *Prof. Dr. Cláudio Angeli Sansígolo*, da UNESP – Botucatu, pela ajuda na determinação das propriedades mecânicas das polpas celulósicas e pela análise dos resultados;
- A amiga e *Profa. Dra. Maria Teresa do Prado Gambardela*, do IQSC/USP, pelo empréstimo do microscópio ótico;
- Aos amigos *Alessandra, Ana Paula, Douglas, George, Gilmar, Luizão, Rocío, Wanderson e Xexa*, pelos momentos de alegria e apoio, essenciais na realização deste trabalho;
- Aos amigos *Daniel, Maria Teresa e Tony*, pelo apoio e ajuda nos momentos mais difíceis;
- A funcionária e amiga *Márcia*, pela ajuda com as análises;
- A *FFCLRP/USP*, pela flexibilização de horário e apoio constante;
- Aos *amigos do G6*, pelas palavras de incentivo e torcida constantes;
- A todos os *meus familiares*, que sempre manifestaram o carinho, o apoio e a compreensão de minha ausência nos momentos de convívio em família;
- A minha amiguinha *Carol*, por me ceder parte do precioso tempo de convivência com seu pai, para que tivéssemos intermináveis discussões sobre este trabalho;
- Em especial aos *meus pais*, dos quais permanece vivo na memória o exemplo de luta, o carinho, o respeito e o amor incondicional e;
- Ao *contribuinte* deste país, que a duras penas paga seus impostos e financia a universidade brasileira, o desenvolvimento da pesquisa científica e tecnológica e a formação de recursos humanos.

ÍNDICE ANALÍTICO

	página
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Biomassa e lignina.....	1
1.2 – Madeira como matéria prima	3
1.3 – Estrutura da madeira.....	5
1.3.1 – Parede celular.....	10
1.4 – Composição química da madeira.....	12
1.4.1 – Hidratos de Carbono	13
1.4.2 – Celulose.....	14
1.4.3 – Polioses	21
1.4.4 – Lignina	25
1.5 – Processos de polpação	33
1.5.1 – Polpação Química.....	34
1.5.2 – Polpação Kraft	35
1.5.3 – Polpação Organossolve	36
1.6 – Extração com fluido no estado supercrítico (SFE)	39
1.6.1 – Fluido Supercrítico.....	39
1.6.2 – Propriedades do Fluido Supercrítico.....	41
1.6.3 – Sistemas binários.....	44
1.6.4 – Sistemas Ternários.....	47
1.6.4.1 - Diagrama de Fases Para Pressão Constante em sistemas ternários.....	47
1.6.4.2 - Diagrama de Fases Para Temperatura Constante em sistemas ternários.....	50
1.7 – Otimização das condições de extração.....	54
1.7.1 – Influência da pressão	55
1.7.2 – Influência da temperatura.....	55
1.7.3 – Influência do modificador.....	56
1.7.4 – Influência do fluxo do fluido.....	56
1.8 – Instrumentação em SFE.....	56
1.8.1 – Sistemas de pressurização	57
1.8.2 – Restritor	59
1.8.3 – Forno	59
1.8.4 – Reator.....	60
1.8.5 – Vaso Coletor.....	60
1.9 – Extração de lignina com fluido supercrítico	61
2 – OBJETIVOS.....	60
3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	73
3.1 – Operação do sistema	73
3.2 – Extração reativa da lignina	74
3.3 – Análise de lignina por FT-IR – Método.....	76
3.4 – Grau de polimerização – Norma	77
3.5 – Análise das polpas por microscopia ótica	77
3.6 – Composição de polissacarídeos nas polpas – Norma	77
3.7 – Análise de ligninas por Cromatografia de Permeação em Gel – Método	78
3.8 – Lignina solúvel – Método	79
3.9 – Propriedades Físico-Mecânicas das Polpas – Métodos	80
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82

4.1 - Estudos Preliminares.....	82
4.2 - Polpação com Dioxano/água em sistema pressurizado.....	85
4.2.1 - Influência do fluxo e da composição do co-solvente	86
4.2.2 - Influência da temperatura e da pressão.....	91
4.2.3 - Influência da composição do co-solvente	97
4.2.4 - Influência do tempo de reação em modo dinâmico	99
4.2.5 - Influência do tempo de reação em modo estático.....	100
4.2.6 - Comparação dos resultados obtidos com outros já reportados.....	102
4.2.7 - Dimensão dos cavacos utilizados e polpa obtida de <i>Eucalyptus urograndis</i>	104
4.2.8 - Eficiência da etapa de lavagem da polpa obtida	105
4.3 - Polpação com Etanol/água em sistema pressurizado	107
4.3.1 - Influência do fluxo e da composição de co-solvente.....	108
4.3.2 - Polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i> em modo estático	115
4.3.3 - Influência da composição e volume de co-solvente..... em modo estático.....	115
4.3.4 - Influência da pressão e de CO ₂ no processo de polpação em modo estático.....	122
4.3.5 - Influência do tempo de reação em modo estático	126
4.3.6 - Influência do tempo de reação em modo dinâmico	128
4.3.7 - Eficiência da etapa de lavagem da polpa obtida	129
4.4 - Polpação com Etanol/água em sistema pressurizado com fluxo invertido	130
4.4.1 - Influência das variáveis sobre o teor de lignina residual.....	133
4.4.2 - Influência das variáveis sobre o rendimento	139
4.4.3 - Influência das variáveis sobre a deslignificação.....	145
4.5 - Análise das polpas e das ligninas	151
4.5.1 - Análise de lignina por FT-IR	153
4.5.2 - Grau de polimerização	160
4.5.3 - Cristalinidade	163
4.5.4 - Composição de polissacarídeos nas polpas	169
4.5.5 - Análise de ligninas por Cromatografia de Permeação em Gel.....	173
4.6 - Propriedades mecânicas das polpas	178
5 - CONCLUSÕES.....	187
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	191

ÍNDICE DE FIGURAS

	página
Figura 1. Produção de madeira, aço e plástico.....	3
Figura 2. Corte transversal de um tronco de madeira e a organização do tecido celular.....	5
Figura 3. Diferentes tipos de células componentes do xilema secundário.....	7
Figura 4. Aparência tridimensional do tecido celular de diferentes madeiras.....	9
Figura 5. A – Visão tridimensional de uma seção transversal do tecido celular de abeto (1200x). B- Representação esquemática das diferentes regiões de uma parede celular.....	11
Figura 6. A – Fórmula da celulose. B – Grupos terminais da cadeia polimérica de celulose.....	16
Figura 7. A - Pontes de hidrogênio intra e intermolecular em duas moléculas adjacentes de celulose nativa; B – Cella unitária da celulose nativa, postulada por Meyer-Misch.....	18
Figura 8. Estrutura da parede celular.....	20
Figura 9. Estruturas dos açúcares componentes das polioses.....	22
Figura 10. Modelos da associação dos componentes da parede celular.....	24
Figura 11. Precursores primários da lignina.....	26
Figura 12. Hidrólise enzimática da coniferina.....	27
Figura 13. Deidrogenação enzimática do álcool.....	27
Figura 14. Estruturas resultantes dos acoplamentos formados nas etapas iniciais de biossíntese da lignina. A – dilignóis; B- oligolignóis.....	29
Figura 15. Modelo de lignina de faia, proposto por Nimz.....	32
Figura 16. Diagrama de fases para o dióxido de carbono.....	41
Figura 17. Diagrama de pressão reduzida x densidade reduzida para o CO ₂	43
Figura 18. Diagrama de fases P x T x α para um sistema binário.....	44
Figura 19. Diagrama de fases de um sistema binário com destaque para a região de parâmetros supercríticos.....	45
Figura 20. Classificação dos diagramas P x T x α , segundo van Konynenburg e Scott.....	46
Figura 21. Diagrama de fases T x α , a pressão constante, para uma mistura ternária.....	48
Figura 22. Diagrama de fases para uma mistura ternária a pressão e temperatura constantes.....	49
Figura 23. Diagrama de fases para uma mistura ternária A/B/C a diferentes temperaturas e pressão constante.....	50
Figura 24. Diagrama de fases para uma mistura ternária a temperatura constante.....	51
Figura 25. Diagrama T _c x P _c para a mistura etanol-dióxido de carbono.....	52
Figura 26. Diagrama para a determinação da composição das fases de um equilíbrio gás-líquido envolvendo a mistura ternária etanol-água-dióxido de carbono.....	53
Figura 27. Esquema do sistema para extração em condições sub e supercríticas.....	73
Figura 28. Polpação de Eucalyptus urograndis com diferentes fluxos de dioxano.....	87
Figura 29. Polpação de Eucalyptus urograndis com diferentes fluxos de água.....	88
Figura 30. Polpação de Eucalyptus urograndis com diferentes fluxos da mistura dioxano/água.....	90
Figura 31a. Efeito da pressão e da temperatura sobre o rendimento de polpa obtida com 2 horas, fluxo de dioxano/água (1:1/v:v) ~2,5mL/min. a) curva de nível.....	92
Figura 31b. Efeito da pressão e da temperatura sobre o rendimento de polpa obtida com 2 horas, fluxo de dioxano/água (1:1/v:v) ~2,5mL/min. b) Pressão x Temperatura x Rendimento.....	93
Figura 32. Efeito da pressão e da temperatura sobre o teor de lignina residual nas polpas obtidas com 2 horas, fluxo de dioxano/água (1:1/v:v) ~2,5mL/min. a) curva de nível e b) projeção Pressão x Temperatura x lignina Klason em 3 dimensões.....	94

Figura 33. Efeito da pressão e da temperatura sobre a extensão de deslignificação das polpas obtidas com 2 horas, fluxo de dioxano/água (1:1/v:v) ~2,5mL/min. a) curva de nível e b) projeção Pressão x Temperatura x Deslignificação em 3 dimensões.	95
Figura 34. Polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i> . Efeito da composição do co-solvente.	98
Figura 35. Polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i> . Efeito do tempo de reação (modo dinâmico).	99
Figura 36. Polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i> . Efeito do tempo de reação (modo estático).	101
Figura 37. Polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i> em etanol/água – dióxido de carbono. Efeito do fluxo e composição de co-solvente sobre o rendimento.	110
Figura 38a. Polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i> em etanol/água – dióxido de carbono. Efeito do fluxo e composição de co-solvente sobre o teor de lignina residual nas polpas.	111
Figura 38b. Polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i> em etanol/água – dióxido de carbono. Efeito do fluxo e composição de co-solvente sobre o teor de lignina residual nas polpas.	112
Figura 39 (a e b). Polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i> em etanol/água – dióxido de carbono. Efeito do fluxo e composição de co-solvente sobre a extensão de deslignificação.	113
Figura 40 (a e b). Efeito da composição de co-solvente e volume de co-solvente no reator sobre o rendimento de polpa obtida com etanol/água – dióxido de carbono, em modo estático.	118
Figura 41a. Efeito da composição de co-solvente e volume de co-solvente no reator sobre o teor de lignina residual das polpas obtidas com etanol/água – dióxido de carbono, em modo estático.	119
Figura 41b. Efeito da composição de co-solvente e volume de co-solvente no reator sobre o teor de lignina residual das polpas obtidas com etanol/água – dióxido de carbono, em modo estático.	120
Figura 42 (a e b). Efeito da composição de co-solvente e volume de co-solvente no reator sobre a extensão de deslignificação nas polpas obtidas com etanol/água – dióxido de carbono, em modo estático.	121
Figura 43. Efeito da pressão e da presença de dióxido de carbono sobre a polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i> com etanol/água (1:1/v:v) a 170°C, 2 horas de reação e razão co-solvente/massa de cavaco igual a 5mL/g, em modo estático.	124
Figura 44. Efeito da variação do tempo de processo sobre a polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i> em 50 mL de etanol/água (1:1 / v:v) como co-solvente, com pressão de 190 bar, temperatura de 170 °C em modo estático.	127
Figura 45. Estudo do efeito do tempo de reação para a polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i> em 50 mL de etanol/água (1:1 / v:v) como co-solvente, com pressão de 190 bar, temperatura de 170 °C fluxo de 2,53 mL/min.	128
Figura 46. 1 – configuração original do sistema. 2 – sistema invertido.	131

Figura 47. Pareto – Influência das variáveis e de suas interações, exceto AD e CD, sobre o teor de lignina residual.	135
Figura 48. Projeção da proximidade, recalculada sem as interações AD e CD, entre o teor de lignina residual predito e o observado.	136
Figura 49. Dependência do teor de lignina Klason em relação à composição e fluxo do co-solvente.	137
Figura 50. Pareto – Influência das variáveis, excluídas todas as interações, sobre o rendimento.	141
Figura 51. Projeção da proximidade, recalculada sem as interações, entre o rendimento predito e o observado.	141
Figura 52. Dependência do rendimento em relação à composição do co-solvente e da temperatura.	143
Figura 53. Pareto – Influência das variáveis, excluídas as interações AD e CD, sobre a deslignificação.	147
Figura 54. Projeção da proximidade, recalculada sem as interações AD e CD, entre a deslignificação predita e a observada.	147
Figura 55. Dependência da extensão de deslignificação em relação à composição do co-solvente e da temperatura.	149
Figura 56. Espectros no infravermelho das amostras de lignina obtidas nos experimentos 45a a 50a, realizados utilizando dioxano na mistura co-solvente.	155
Figura 57. Espectros no infravermelho das amostras de ligninas obtidas nos experimentos 51a a 55a, realizados com etanol na mistura co-solvente.	158
Figura 58. Variação do grau de polimerização de celulose (polpa sulfito branqueada) contendo diferentes quantidades de água, após aquecimento a várias temperaturas por 20 minutos.	162
Figura 59. Estruturas cristalinas das formas polimórficas da celulose.	163
Figura 60. Orientação das moléculas de celulose I (A e B) e celulose II (C) na região cristalina de uma micela.	164
Figura 61. Difratoograma típico para uma amostra de celulose I.	165
Figura 62. Difratoogramas obtidos para as polpas produzidas utilizando diferentes teores de solvente orgânico na mistura co-solvente. a – misturas dioxano/água e b – misturas etanol/água.	167
Figura 63. Cromatogramas de padrões utilizados na análise dos hidrolisados das polpas 45a a 55a.	170
Figura 64. Variação do teor de celulose em função do teor de solvente orgânico na mistura co-solvente.	172
Figura 65. Cromatogramas obtidos por GPC das amostras de lignina dos experimentos 45a a 50a (a) e 51a a 55a (b).	174
Figura 66. Variação da razão A_2/A_1 em função do teor de etanol na mistura co-solvente.	176
Figura 67. Efeitos do refino sobre as fibras.	179

ÍNDICE DE FOTOS

Foto 1. Sistema completo para extração e reação em condições sub e supercríticas.	73
Foto 2. Detalhe da instalação do reator.	73
Foto 3. Cavacos utilizados no processo (a) e polpa obtida no tratamento com dioxano/água em sistema pressurizado (b).	104
Foto 4. Fibras obtidas no tratamento com dioxano/água pressurizado.	104
Foto 5. Presença de lignina em solução no interior das fibras de uma polpa obtida com a utilização de dioxano-água.	107

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Composição química média de 153 espécies de madeira	13
Tabela 2. Graus de polimerização médios de celulose de vários materiais determinados por medida de viscosidade.	15
Tabela 3. Dimensões unitárias das formas polimórficas da celulose.	18
Tabela 4. Possibilidades de acoplamento entre os radicais fenóxido do álcool coniferílico.	28
Tabela 5. Tipo e frequência de ligações em ligninas.	30
Tabela 6. Dimensão de fibras de diferentes espécies.	33
Tabela 7. Classificação dos processos de polpação com base no rendimento de polpa.	34
Tabela 8. Parâmetros supercríticos de algumas substâncias.	40
Tabela 9. Teores de lignina solúvel das amostras 45a a 55a.	80
Tabela 10. Estudos preliminares da Polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i>	83
Tabela 11. Influência do fluxo e do co-solvente no processo de polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i> realizada com 2 horas de duração a 170°C e 190bar.	86
Tabela 12. Polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i> realizada com 2 horas de reação, co-solvente Dioxano:Água (1:1 / v:v). Estudo do efeito da temperatura e da pressão.	91
Tabela 13. Polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i> realizada com 2 horas de duração, pressão de 190 bar e temperatura de 170 °C. Estudo do efeito da composição do co-solvente.	97
Tabela 14. Estudo do efeito do tempo de reação para a polpação de <i>Eucalyptus</i> <i>urograndis</i> em Dioxano/Água (1:1 / v:v) como co-solvente, com pressão de 190 bar, temperatura de 170 °C e fluxo de 2,42 mL/min.	99
Tabela 15. Estudo do efeito do tempo de reação para a polpação de <i>Eucalyptus</i> <i>urograndis</i> em 50 mL de Dioxano/Água (1:1 / v:v) como co-solvente, com pressão de 190 bar e temperatura de 170 °C em modo estático.	101
Tabela 16. Influência da solução de lavagem da polpa no teor de lignina residual.	106
Tabela 17. Polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i> com etanol/água – dióxido de carbono a 170°C, 190bar e 2 horas de reação com variação no fluxo e composição do co-solvente.	109
Tabela 18. Fatores utilizados no estudo da variação de composição de co-solvente e relação volume de co-solvente/massa de cavacos.	116
Tabela 19. Matriz de planejamento fatorial utilizada nos experimentos 13et – 25et.	116
Tabela 20. Polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i> com etanol/água – dióxido de carbono a 170°C, 190bar e 2 horas de reação com variação da composição de co-solvente e relação volume de co-solvente/massa de cavacos.	117
Tabela 21. Polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i> com etanol/água (1:1/v:v) a 170°C, 2 horas de reação e razão co-solvente/massa de cavaco igual a 5mL/g, em modo estático. Efeito da pressão e da presença de dióxido de carbono.	123
Tabela 22. Estudo do efeito do tempo de reação para a polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i> em 50 mL de etanol/água (1:1 / v:v) como co-solvente, com pressão de 190 bar, temperatura de 170 °C em modo estático.	126
Tabela 23. Estudo do efeito do tempo de reação para a polpação de <i>Eucalyptus</i> <i>urograndis</i> em etanol/água (1:1 / v:v) como co-solvente, com pressão de 190 bar, temperatura de 170 °C e fluxo de 2,53 mL/min.	128

Tabela 24. Influência da solução de lavagem da polpa no teor de lignina residual.....	130
Tabela 25. Fatores utilizados no estudo da polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i> com o sistema invertido, em experimentos com 1 hora de duração.	131
Tabela 26. Matriz de planejamento fatorial utilizada nos experimentos 56et – 73et.....	132
Tabela 27. Resultados obtidos, com 1 hora de duração, para a polpação de <i>Eucalyptus urograndis</i> com o sistema invertido.	132
Tabela 28. ANOVA – estudo do efeito das variáveis e de suas interações sobre o teor de lignina residual.....	133
Tabela 29. Efeitos estimados das variáveis e de suas interações sobre o teor de lignina residual.....	134
Tabela 30. ANOVA – estudo do efeito das variáveis e de suas interações, excluídas as AD e CD, sobre o teor de lignina residual.....	134
Tabela 31. Efeitos estimados das variáveis e de suas interações, excluídas as AD e CD, sobre o teor de lignina residual.....	135
Tabela 32. ANOVA – estudo do efeito das variáveis e de suas interações sobre o rendimento.	139
Tabela 33. Efeitos estimados das variáveis e de suas interações sobre o rendimento.	139
Tabela 34. ANOVA – estudo do efeito das variáveis, excluídas todas as interações, sobre o rendimento.....	140
Tabela 35. Efeitos estimados das variáveis, excluídas todas as interações, sobre o rendimento.	140
Tabela 36. ANOVA – estudo do efeito das variáveis e de suas interações sobre a deslignificação.....	145
Tabela 37. Efeitos estimados das variáveis e de suas interações sobre a deslignificação.....	145
Tabela 38. ANOVA – estudo do efeito das variáveis, excluídas todas as interações, sobre deslignificação.....	146
Tabela 39. Efeitos estimados das variáveis, excluídas as interações AD e CD, sobre a deslignificação.	146
Tabela 40. Efeito da variação do teor de dioxano na lignina extraída e na polpa celulósica obtida. Condições: temperatura 170°C, pressão 190 bar, tempo 120 min e fluxo de 2,53 mL/min.....	152
Tabela 41. Efeito da variação do teor de etanol na lignina extraída e na polpa celulósica obtida. Condições: temperatura 170°C, pressão 190 bar, tempo 120 min e fluxo de 2,53 mL/min.....	152
Tabela 42. Atribuição de bandas na região do Infravermelho de Ligninas de Madeira Moída (MWL) não modificadas. Absorções típicas de Ligninas tipo G (guaiacila), S (siringila) e HGS (para-hidroxifenila).	154
Tabela 43. Absorção no Infravermelho (número de onda em cm^{-1}) das amostras de Lignina de <i>Eucalyptus urograndis</i> obtidas com a utilização de dioxano na mistura co-solvente.	156
Tabela 44. Absorção no Infravermelho (número de onda em cm^{-1}) das amostras de Lignina de <i>Eucalyptus urograndis</i> obtidas com a utilização de etanol na mistura co-solvente.	159
Tabela 45. Grau de polimerização em função do teor de solvente orgânico na mistura co-solvente.....	161
Tabela 46. Graus de cristalinidade obtidos para madeira e polpas de <i>Eucalyptus urograndis</i>	166
Tabela 47. Composição química do <i>Eucalyptus urograndis</i> e das polpas obtidas com a variação de solvente orgânico na mistura co-solvente.	171

Tabela 48. Relação entre as áreas relativas as principais regiões dos cromatogramas de GPC das amostras de lignina dos experimentos 45a a 55a.	175
Tabela 49. Valores de $\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$ e dispersividade para as ligninas obtidas nos experimentos 45a a 55a.	177
Tabela 50. Propriedades mecânicas das polpas produzidas nos experimentos etanol/água, dioxano/água e polpa Kraft industrial.	181

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Biomassa e lignina

Os grandes avanços tecnológicos, aliados ao crescimento desordenado da população mundial no século XX, fizeram com que as sociedades modernas passassem a depender em maior extensão das fontes renováveis de matéria prima e combustível. O consumo de petróleo e matérias primas não renováveis, em escala mundial, consiste em um problema suficientemente grande para o meio ambiente e para a economia, que tem preocupado sobretudo as nações mais desenvolvidas.

Os problemas ambientais criados com este quadro exigem soluções rápidas e eficientes que quase invariavelmente passam pelo uso mais racional de processos industriais e combustíveis dependentes das fontes renováveis. Neste contexto, não apenas o desenvolvimento de novas tecnologias se faz necessário como também o melhor aproveitamento de recursos tradicionalmente pouco explorados, como a biomassa por exemplo. O atual estágio de desenvolvimento científico e tecnológico permite que muitas das necessidades da indústria moderna sejam atendidas com a utilização desta fonte de recursos (Sarkanen, 1971).

Sendo a madeira uma das principais fontes de matéria orgânica, é natural que as atenções se voltem para a exploração integral de seus constituintes. Destes, a lignina, que pode representar até 40% da massa seca das matérias primas lignocelulósicas (Fengel e Wegener, 1984), tem sido pouco utilizada, embora apresente potencialmente características químicas passíveis de serem exploradas em uma grande variedade de processos da indústria química.

Precedida apenas pela celulose, a lignina é a substância orgânica natural mais abundante e também a maior fonte de carbonos aromáticos, pois tem por base as unidades fenil propânicas siringila, guaiacila e p-hidroxifenila, que ligadas entre si de diferentes maneiras irão formar uma macromolécula com estrutura complexa.

O isolamento da lignina só é possível por meio da fragmentação da macromolécula em partes menores, ou seja, envolve necessariamente etapas de ruptura de ligações químicas com a conseqüente diminuição da massa molecular. Estes processos de isolamento se utilizam de reagentes que atacam tanto a lignina quanto os polissacarídeos e são extensivamente empregados na polpação da madeira para produção de papel e celulose. Dentre os principais processos utilizados pela indústria destacam-se o Sulfito (Assumpção e col., 1988), Kraft (Assumpção e col., 1988) e Organossolve (Paszner e col., 1989a;b; McDonough, 1993; Aziz e Sarkanen, 1989), que embora eficientes para a polpação envolvem a utilização de grandes quantidades de reagentes (ácidos, bases e sais) ou de solventes orgânicos.

O uso de solventes orgânicos tem merecido atenção especial de diversos pesquisadores, particularmente nos aspectos referentes à utilização de diferentes solventes orgânicos e das etapas cinéticas envolvidas no processo de deslignificação (Neto e Robert, 1992; Goyal e col., 1992; Savage e col., 1995; El-Sakhawy e col., 1996; Mendonça e col., 1999; Gilarranz e col., 1999). Por outro lado, a utilização de ligninas, extraídas por quaisquer processos, como matéria prima renovável tem sido objeto de interesse, particularmente como fonte de produtos aromáticos (Hanselmann, 1982; Nimz e Casten, 1986; Glasser e Sarkanen, 1989; Glasser e col., 2.000).

Uma possível alteração dos processos organossolve, que pode levar a rendimentos melhores, independente da matéria prima empregada, consiste na alteração das condições do meio reacional com a utilização de pressão suficiente para que as principais reações de deslignificação ocorram em condições sub ou supercríticas. Alterações deste tipo mostraram-se vantajosas quando introduzidas em diversos processos de extração de moléculas biológicas, quer preservando a estrutura da molécula a ser extraída (SFE – *Supercritical Fluid extraction*) ou mesmo otimizando a reação em meio a um fluido supercrítico (SFR – *Supercritical Fluid Reaction*).

1.2 - Madeira como matéria prima

A madeira é uma das mais antigas matérias primas que se conhece. Já na pré-história o homem a utilizava como combustível e para a confecção de ferramentas.

Ao longo da história, diversas outras aplicações surgiram, inclusive algumas que utilizavam a madeira como matéria prima em processos químicos, como para a produção de carvão vegetal utilizado em siderúrgicas, extração de alcatrão e resina para a impermeabilização de barcos e potassa (utilizada na produção de vidro). No final do século XX mais de 1,5 bilhões de toneladas de madeira por ano eram exploradas comercialmente (figura 1), quantidades estas similares a produção anual de cereais e em muito superiores a de aço ou plásticos (Fengel e Wegener, 1984; Tsoumis, 1991).

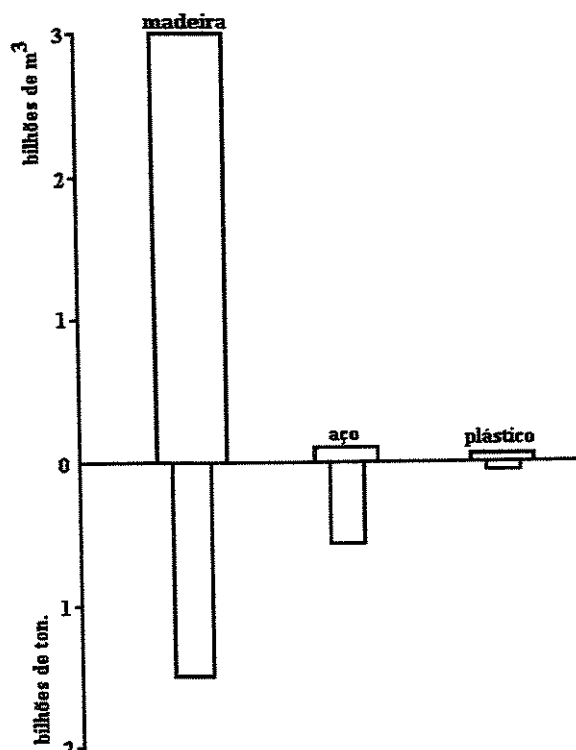


Figura 1. Produção de madeira, aço e plástico – 1985 (adaptado de Tsoumis, 1991).

Do ponto de vista econômico, a polpa celulósica utilizada na produção de papel é a mais importante aplicação industrial para a madeira. O consumo de papel, para as mais diversas finalidades, ganhou importância sobretudo nas últimas cinco décadas. O papel foi produzido pela primeira vez pelos chineses por volta de 105 d.C, que utilizavam fibras da parte interna da casca de amoreira, resíduos de cânhamo e trapos de pano e mostrou-se o material mais adequado para as representações gráficas que, até então, eram feitas em placas de barro cozido, tecidos de fibras diversas, papiros e pergaminhos. Na Europa, o processo de produção do papel sofreu uma série de transformações, principalmente a partir do século XVI, quando os holandeses desenvolveram uma batadeira que desfibrava trapos de pano que posteriormente eram transformados em papel.

Em virtude da crise gerada pela falta de matéria prima para a produção de papel, em 1844 a madeira começou a ser empregada em um processo de polpação mecânica desenvolvido na Saxônia. Também no século XIX, quando o processo de produção de papel ainda era manual, teriam início os estudos que levariam a utilização de processos químicos de polpação (Lima e col., 1988; Tsoumis, 1991). Atualmente, apenas a produção artesanal se utiliza de processo manual, uma vez que na indústria moderna uma única máquina pode produzir até 1500 metros de papel por minuto, em folha contínua (Tsoumis, 1991).

Embora a madeira seja uma importante matéria prima para a indústria química, não se deve considerá-la como uma simples mistura de substâncias químicas. Por menos evoluída que seja a espécie, qualquer árvore apresenta uma estrutura complexa e altamente organizada e, assim como nos demais seres vivos, cada uma de suas partes está associada a uma função vital.

1.3 - Estrutura da madeira

Na madeira, as células constituem a unidade mais importante. Ao contrário do que ocorre com os animais, o envelhecimento de uma célula ocorre de maneira a prepará-la para exercer uma função importante mesmo depois de cessadas as atividades de desenvolvimento e divisão. A partir da divisão celular, na região do câmbio, uma nova célula inicia um processo de espessamento da parede celular e une-se as paredes das células vizinhas com o emprego de lignina como agente de adesão. Desta forma, o tecido vegetal pode ser compreendido como sendo um grande agrupamento de células.

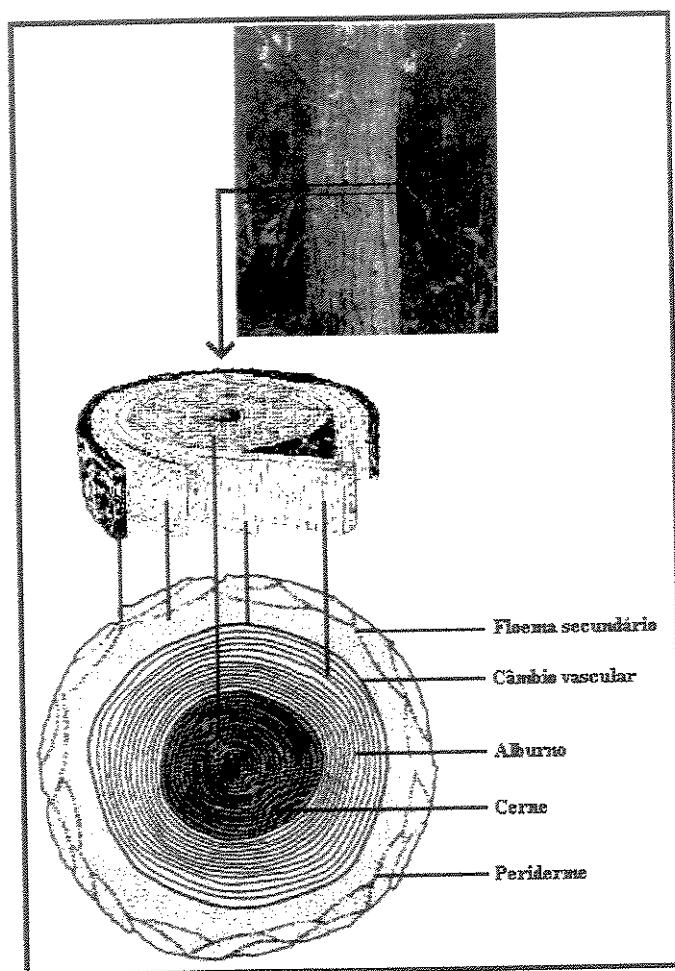


Figura 2. Corte transversal de um tronco de madeira e a organização do tecido celular (adaptado de Morey, 1980; Burger e Richter, 1991 e Rizzini, 1978).

A figura 2 permite observar, por meio de um corte na seção transversal de um tronco de madeira, a existência de uma estrutura organizada concentricamente e resultante do crescimento no sentido radial. Dos principais constituintes do caule e da casca, destacam-se:

- Cerne. Formado por células fisiologicamente inativas. Sua principal função é a de dar suporte mecânico a árvore;
- Alburno. Constituído por células fisiologicamente ativas, responsáveis pelo armazenamento e transporte de nutrientes. Com o desenvolvimento da árvore, as células localizadas nesta região cessam suas atividades e passam a fazer parte do cerne;
- Câmbio. Região onde ocorre a divisão celular e formada por várias camadas de células com intensa atividade química e biológica. O câmbio é a região responsável pela formação de todo o tecido celular dos demais constituintes do caule;
- Floema. Principal responsável pelo transporte de nutrientes nas plantas vasculares. O floema sofre as maiores modificações em função do crescimento da planta, devido a sua proximidade com a região exterior do caule e é gradualmente transformado em periderme.

A casca engloba a periderme e parte do floema secundário, sendo portanto, composta tanto por tecidos fisiologicamente ativos quanto inativos e possui como principal função a proteção dos tecidos vivos contra as agressões do meio externo.

De maneira geral, as diferenças estruturais ou funcionais observadas nos diversos tecidos vegetais se devem a natureza da célula, a maneira como estas se interligam, ou a ambos. A classificação das células vegetais leva em conta tanto a forma quanto a função que a mesma desempenha na árvore. Quanto a forma, as células vegetais podem ser divididas em prosênquima, alongadas e fibrosas e parênquima, pequenas e retangulares. Já quanto à função que desempenham, são

classificadas como células condutoras, de suporte ou de armazenamento. A figura 3 apresenta os principais tipos de células encontrados nas madeiras.

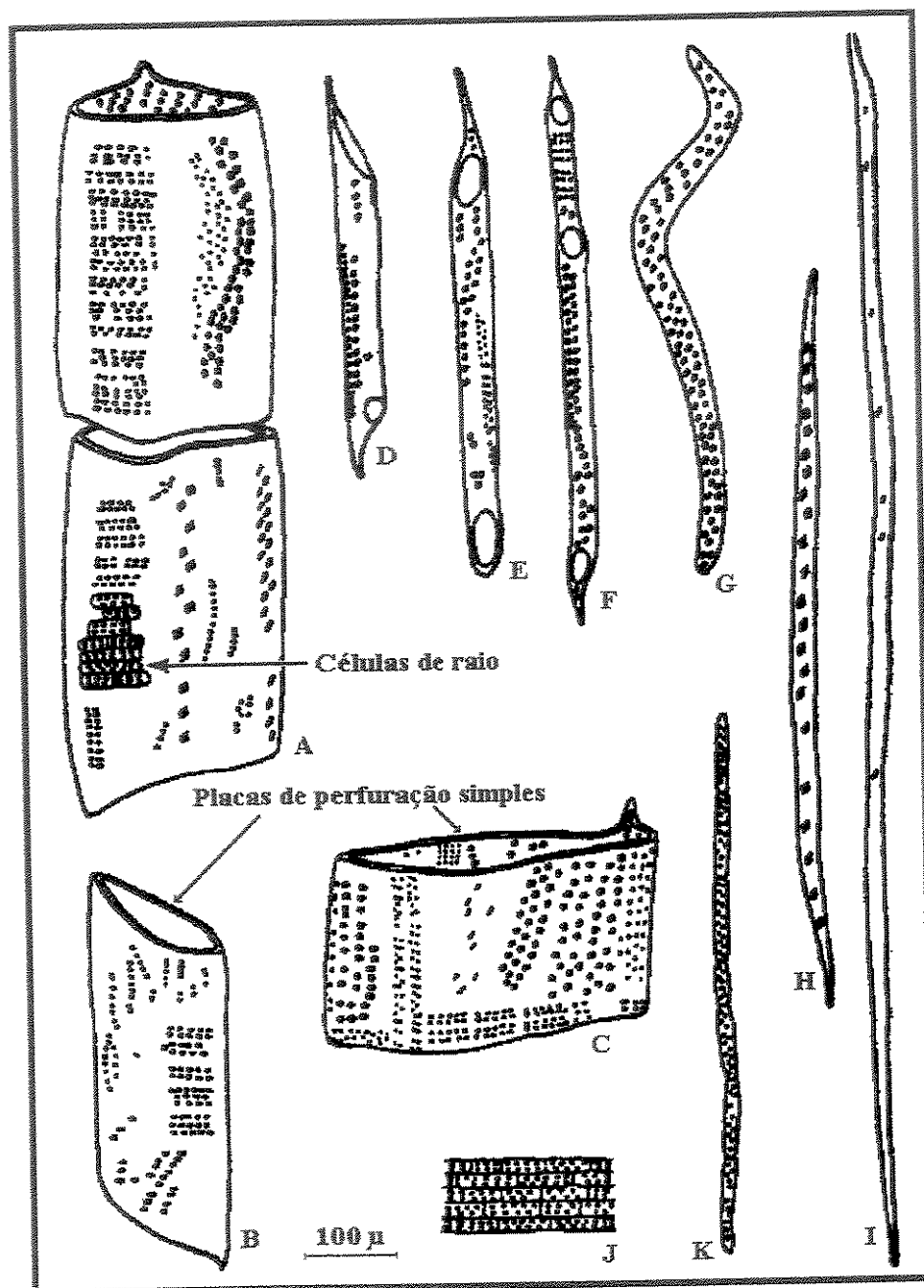


Figura 3. Diferentes tipos de células componentes do xilema secundário. As estruturas A-F representam elementos de vasos; G: traquéides; H-I: fibras e J-K: parênquimas (Koga, 1988).

Embora haja uma grande variedade de árvores na natureza, estas podem ser classificadas em dois grandes grupos: gimnospermas, também chamadas de coníferas ou "madeiras moles" e angiospermas, também chamadas de folhosas ou "madeiras duras". Estes dois grandes grupos apresentam diferenças básicas entre si, sobretudo quanto ao formato da medula, região localizada no centro do tronco. As madeiras moles apresentam medulas mais regulares, enquanto as madeiras duras apresentam medulas com grande variedade de formas, cor e estrutura.

A denominação "dura" ou "mole" não tem relação com as propriedades mecânicas da madeira, especialmente no que diz respeito a densidade e dureza, desta forma devem ser mais corretamente empregados os termos "coníferas" e "folhosas", respectivamente. Assim, a distinção entre os dois tipos é feita principalmente através de uma inspeção visual. Nas madeiras duras é possível observar, às vezes tendo que recorrer ao auxílio de uma lupa, a presença de poros, ou vasos. No entanto, nas madeiras de coníferas, a ausência de vasos torna sua estrutura relativamente simples. Estas, normalmente se constituem de traqueídeos, células estreitas e alongadas que têm em média de 2 a 5 mm de comprimento e cujas terminações se inserem umas nas outras podendo curvar-se e ramificar-se devido ao crescimento intrusivo (Koga, 1988).

Ao contrário das coníferas, em geral as madeiras de folhosas são mais densas, devido a elevada proporção de fibro-traqueídeos e de fibras libriformes. Dentre as diversas espécies de folhosas, é possível observar como o processo de evolução tornou mais complexa a anatomia do lenho. Espécies mais recentes apresentam lenho constituído por vasos e traqueídeos, uma ou mais categoria de fibras, parênquima axial e raios de um ou mais tipos. A figura 4 ilustra as principais diferenças entre folhosas e coníferas que podem ser observadas através de uma inspeção visual.

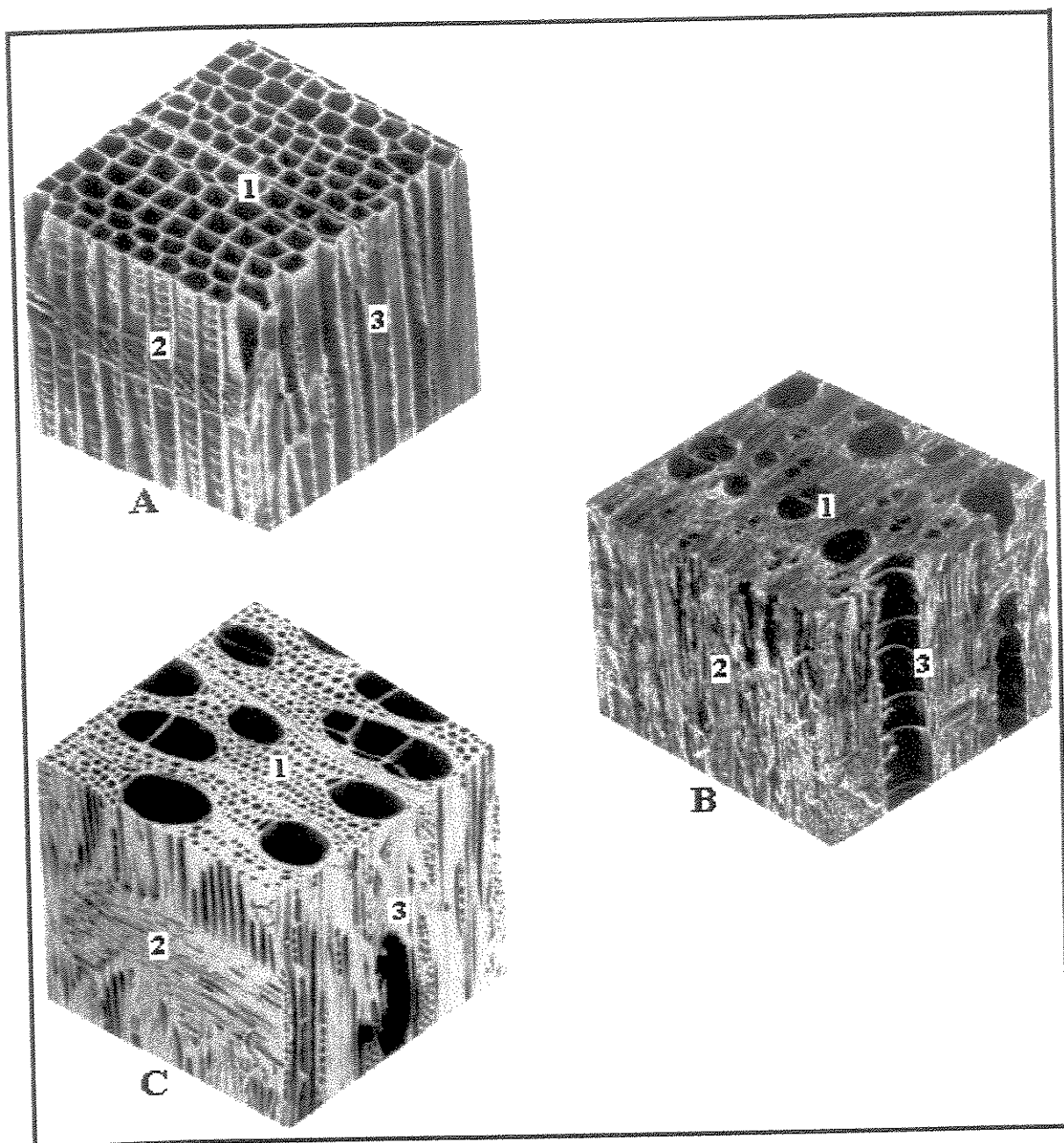


Figura 4. Aparência tridimensional do tecido celular de diferentes madeiras. A - pinho (40x), B - freixo (50x) e C - bétula (100x) (adaptado de Tsourmis, 1991).

1.3.1 - Parede celular

A análise da estrutura da parede celular, assim como da região compreendida entre células, pode permitir uma melhor compreensão de como são organizadas microscopicamente as estruturas compostas por diferentes substâncias. Esta análise é de fundamental importância quando se deseja utilizar a madeira como matéria prima, seja para obtenção de insumos, seja para a separação de fibras em processos de polpação ou ainda, para que possam ser correlacionadas quaisquer variáveis de processo, mecânico ou químico, com as propriedades do produto final.

As primeiras investigações a respeito da estrutura da parede celular foram realizadas por Nägeli em 1858. Com base em suas investigações, este pesquisador sugeriu que a parede celular era formada por cristais na forma de bastões orientados paralelamente entre si e propôs que estes cristais, aos quais ele deu o nome de *micellae* (de mica), eram envoltos por lignina, água e outras substâncias de maneira similar aos tijolos envolvidos por argamassa em uma parede (Tsoumis, 1991).

Apesar de transcorridos mais de cem anos, a interpretação dada por Nägeli para a forma como é estruturada a parede celular não é muito diferente da atual. A observação do tecido vegetal, através de microscopia eletrônica, permite distinguir nítidas regiões formadas por camadas. Em 1934, Bailey e Kerr aprofundaram a investigação de Nägeli e propuseram que a parede celular pode ser dividida em duas camadas: parede primária e parede secundária. A parede primária, a primeira a ser formada durante o desenvolvimento da célula, consiste de uma fina camada composta principalmente por microfibrilas de celulose, que formam uma trama irregular com espessura de 0,1 a 0,2 μm . A parede secundária está dividida em três subcamadas: S_1 , S_2 e S_3 (com espessuras de 0,2 a 0,3 μm , 1 a 5 μm e $\sim 0,1$ μm , respectivamente). Estas subcamadas diferem entre si tanto pela composição quanto pela orientação das microfibrilas. Assim, as subcamadas S_1 e S_3 têm suas microfibrilas dispostas com a mesma orientação no sentido próximo ao transversal da parede celular, enquanto a subcamada S_2 tem suas microfibrilas dispostas no

sentido próximo ao longitudinal da parede celular (Tsoumis, 1991 e Fengel e Wegener, 1998).

Entre as paredes de diferentes células, situa-se a região denominada lamela média (LM), rica em lignina. As paredes primárias das células ligam-se a lamela média, formando uma estrutura denominada lamela média composta. A interface entre a lignina da lamela média e a celulose da parede primária é feita por hemicelulose, que se associa fortemente com as duas outras substâncias. A figura 5 ilustra a disposição das camadas e subcamadas de uma parede celular.

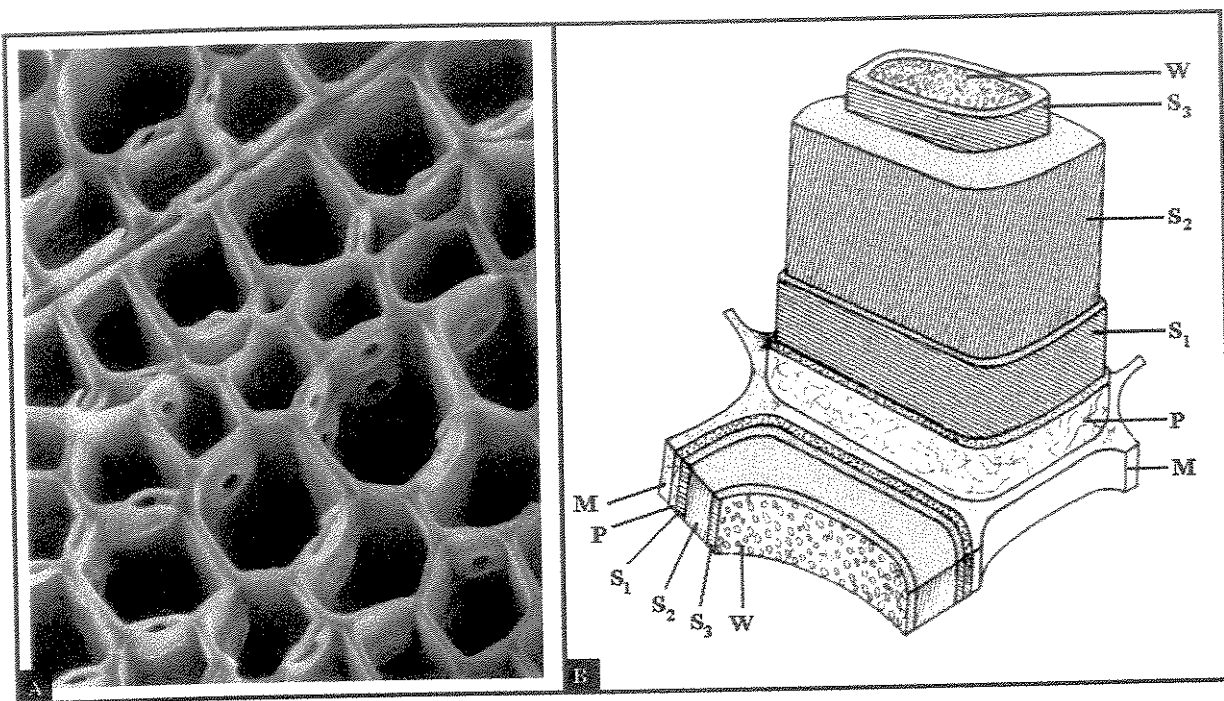


Figura 5. A – Visão tridimensional de uma seção transversal do tecido celular de abeto (1200x). B- Representação esquemática das diferentes regiões de uma parede celular (M – lamela média; P – parede primária; W – camada verrugosa; S₁, S₂ e S₃ – subcamadas da parede secundária) (adaptado de Tsoumis, 1991).

1.4 - Composição química da madeira

A composição química elementar da madeira não é muito variável de uma espécie para outra sendo que, de maneira geral, os principais elementos químicos encontrados são: carbono, hidrogênio e oxigênio e pequenas quantidades de nitrogênio. A análise química de uma grande variedade de madeiras, incluindo tanto madeiras duras quanto madeiras moles, mostra que a composição elementar média de uma madeira em base seca, é a seguinte: carbono 49-50%; hidrogênio 6%; oxigênio 44-45% e nitrogênio 0,1-1%. Pequenas quantidades de cálcio, potássio e magnésio, podem ser detectados nas cinzas e normalmente excedem juntos a 1% apenas nas madeiras duras.

Assim os principais elementos (carbono, hidrogênio e oxigênio) combinam-se para formar as principais substâncias orgânicas presentes na madeira: celulose, hemicelulose e lignina. No entanto, amostras de madeira de uma mesma árvore apresentam diferentes teores destas substâncias, uma vez que a biossíntese destas substâncias é afetada pelas variações climáticas, pela composição do solo e pela própria idade do tecido celular. A tabela 1 apresenta a composição química média de madeiras.

Componentes	Madeiras moles (%)	Madeiras duras (%)
Holocelulose	59,8-80,9	71,0-89,1
Celulose	30,1-60,7	31,1-64,4
Polioses	12,5-29,1	18,0-41,2
Pentosanas ^a	4,5-17,5	12,6-32,3
Lignina	21,7-37,0	14,0-34,6
Extrativos (água quente)	0,2-14,4	0,3-11,0
Extrativos (água fria)	0,5-10,6	0,2-8,9
Extrativos (éter)	0,2-8,5	0,1-7,7
Cinzas	0,02-1,1	0,1-5,4

Tabela 1. Composição química média de 153 espécies de madeira. Os teores de extrativos estão representados para madeira seca e os outros componentes para madeira seca sem extrativos. Para madeiras tropicais, os teores de extrativos variam de 0,62 a 19,8%. (Tsoumis, 1991).

1.4.1 – Hidratos de Carbono

Em 1844, K. Schmidt propôs o nome de hidratos de carbono, ou carboidratos, para designar uma classe de compostos com fórmula geral $C_n(H_2O)_m$. Porém, mais tarde verificou-se que esta fórmula se aplicava a uma série de outras substâncias, como o formaldeído e o ácido acético, sem que pertencessem a esta classe de compostos. Outro problema com a nomenclatura proposta por Schmidt era o fato de terem também sido descobertas outras substâncias pertencentes a esta classe que não tinham a fórmula geral acima. No entanto, mesmo sendo o nome “hidrato de carbono” inadequado, o seu uso difundiu-se tanto que ainda hoje é muito

empregado. Em seu lugar, a União Internacional de Química Pura e Aplicada recomenda o uso do nome glicídio, ou glícido. Já entre os bioquímicos, o termo sacarídeo é de uso freqüente (D'Almeida, 1988).

1.4.2 – Celulose

Na biosfera a celulose é o composto orgânico natural mais abundante e acumula mais de 40% de todo carbono disponível por estar presente em todas as espécies vegetais, das mais primitivas as mais evoluídas. A celulose é um polissacarídeo formado a partir de moléculas de glicose ($C_6H_{12}O_6$) que por sua vez, são sintetizadas na fotossíntese. Para a formação de uma molécula de celulose, glicose é utilizada como monômero que, na reação de polimerização perde uma molécula de água para que a nova ligação química seja formada. Assim, a fórmula empírica da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é o grau de polimerização, ou DP (*degree of polymerization*), que pode ser calculado pela razão entre a massa molar da celulose pela massa molar de uma unidade de glicose. Em média, o grau de polimerização da celulose situa-se no intervalo de 1.000 a 15.000 (tabela 2), o que corresponde a uma massa molar entre 162.000 a 2.430.000. Esta grande variação nos valores de DP tem relação direta com as propriedades mecânicas e físico-químicas da celulose (Fengel e Wegener, 1984).

Material	Grau de Polimerização (DP)
Algodão (não aberto) ^a	15.300
Rami ^a	10.800
Choupo	10.300
Kapok (<i>Ceiba Pentandra</i>) ^a	9.500
Bétula (<i>Bétula papyrifera</i>) ^a	9.400
Linho (<i>Linum usitatissimum</i>) ^a	8.800
Samambaia (<i>Osmunda cinnamomea</i>) ^a	8.300
Algodão (aberto) ^a	8.100
Abeto (<i>Picea engelmannii</i>) ^a	8.000
Pinho (<i>Pinus banksiano</i>) ^a	7.900
Casca de bétula ^a	7.500
Casca de pinus ^a	7.100
Bactéria (<i>Acetobacter xylinum</i>) ^a	4.000-6.000
Linter (branqueado) ^a	1.000-5.000
Polpa sulfito de pinus ^b	1.255
Polpa sulfato de pinus (não branqueada) ^b	975
Polpa sulfato de pinus (branqueada) ^b	965
Polpa química (folhosas) ^b	715
Fibras de rayon ^b	305

Tabela 2. Graus de polimerização médios de celulose de vários materiais determinados por medida de viscosidade. ^a determinado como nitrato de celulose; ^b determinado em solução de cadoxeno (Tsoumis, 1991).

Para que ocorra a formação de uma molécula de celulose, acontecem reações sucessivas entre hidroxilas do carbono 1 de β -D-glicoses, com grupos hidroxilas do carbono 4 de outras unidades β -D-glicoses, o que dá origem a um polímero linear. Na molécula de celulose formada, cada unidade de glicose, ou mero, contém três grupos hidroxilas livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6 (figura 6). Portanto, os grupos terminais da molécula de celulose devem diferir entre si, sendo um redutor devido ao grupo hemiacetal e outro não redutor (D'Almeida, 1988; Fengel e Wegener, 1984). Em relação à reatividade da celulose,

tem-se que: as hidroxilas, presentes ao longo da cadeia molecular, podem reagir com agentes de adição, substituição e oxidação; os grupos acetais, também presentes ao longo da cadeia, podem sofrer hidrólise tanto em meio ácido quanto em meio alcalino; os grupos aldeídicos, presentes em um dos extremos da cadeia molecular, podem ser reduzidos para grupos álcoois, oxidados para grupos carboxilas ou, em meio alcalino serem rearranjados para formar grupos terminais alcoólicos ou carboxílicos. No entanto, a acessibilidade de solventes e reagentes à molécula de celulose é dificultada pela presença de regiões cristalinas (D'Almeida, 1988).

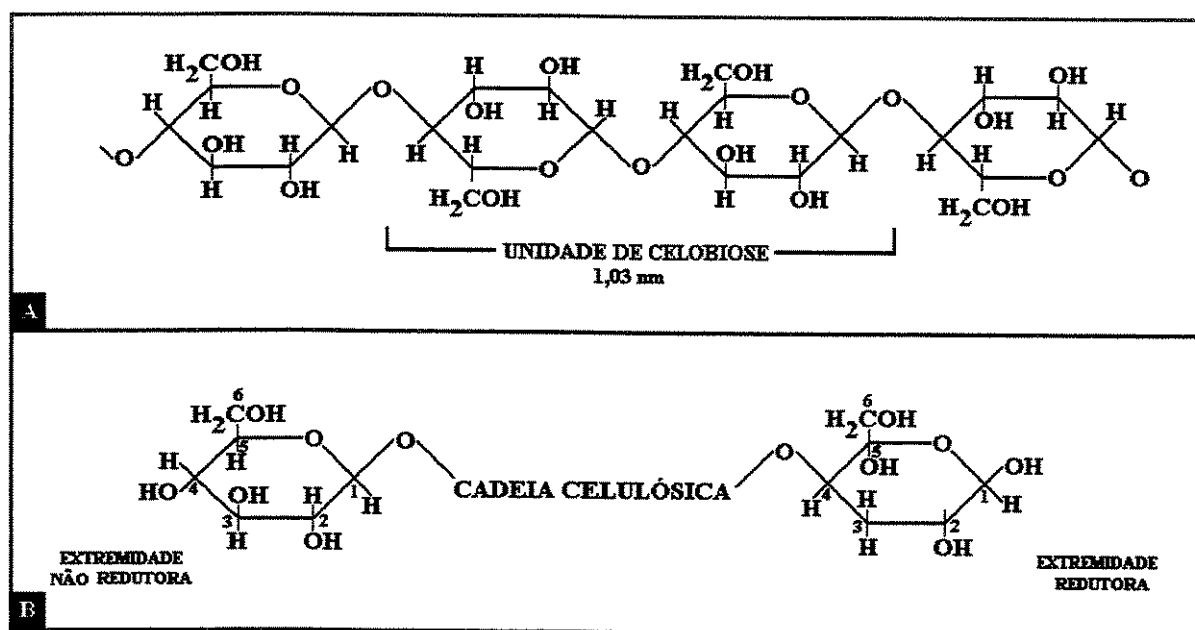


Figura 6. A – Fórmula da celulose. B – Grupos terminais da cadeia polimérica de celulose (adaptado de Fengel e Wegener, 1984)

A presença dos grupos OH das unidades de glicose, por toda a extensão da cadeia celulósica, é responsável tanto pela sua estabilidade quanto pelo comportamento físico e químico conferido à molécula, devido a formação de pontes de hidrogênio. Dois tipos de ponte de hidrogênio são formados na molécula de celulose: intramolecular, pela interação de grupos OH de unidades de uma mesma cadeia e intermolecular, pela interação dos grupos OH de moléculas vizinhas. As pontes de hidrogênio intramoleculares tornam a molécula de celulose mais rígida, enquanto aquelas intermoleculares permitem a formação de uma complexa estrutura tridimensional.

A formação de pontes de hidrogênio intermoleculares é responsável pelo aparecimento de regiões cristalinas em uma associação primária de moléculas de celulose.

A estrutura cristalina da celulose nos tecidos vegetais, denominada *celulose I*, pode ser afetada em função do tratamento químico a que esta é submetida. Assim, existem três outros tipos de estruturas cristalinas, denominadas *celulose II*, *celulose III* e *celulose IV*, dentre as quais a mais importante é a *celulose II*, que pode ser obtida por meio do tratamento da celulose com uma solução alcalina, ou através de uma etapa de dissolução da celulose seguida de posterior regeneração. A figura 7 ilustra a formação de pontes de hidrogênio e a cela unitária na celulose nativa.

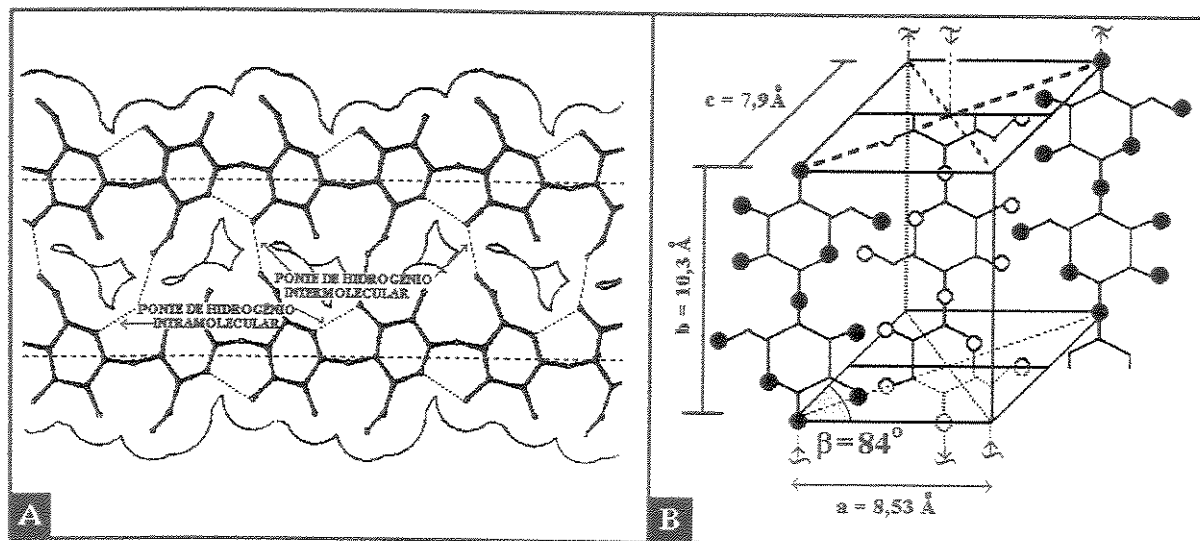


Figura 7. A - Pontes de hidrogênio intra e intermolecular em duas moléculas adjacentes de celulose nativa (Fengel e Wegener, 1984); B - Cella unitária da celulose nativa, postulada por Meyer-Misch (D'Almeida, 1988).

O grau de cristalinidade varia de uma espécie para outra e apresenta valores de até 80% para o algodão, entre 60 e 70% em pastas de madeira e aproximadamente 45% em rayon. A tabela 3 apresenta valores típicos para as dimensões da cela unitária para as formas polimórficas da celulose.

TIPO DE CELULOSE	FORMA DA CELA UNITÁRIA	DIMENSÕES			
		a	b	c	β
			Å		(graus)
I	Monoclínico	8,2	10,3	7,9	83
II	Monoclínico	8,0	10,3	9,1	62
III	Monoclínico (hexagonal)	8,6	10,3	8,6	60
IV	Ortorrômbico	8,1	10,3	7,9	90

Tabela 3. Dimensões unitárias das formas polimórficas da celulose (D'Almeida, 1988).

A determinação do grau de cristalinidade por difração de raios-X, realizada pela intensidade dos picos da fase cristalina e halos da fase amorfa e ainda, por ensaios químicos de acessibilidade, leva a uma nova classificação para a celulose. Quando tratada com solução aquosa de NaOH 17,5%, duas frações de celulose podem ser obtidas. Parte da celulose solubiliza e outra parte não solubiliza. Atribui-se a denominação alfa-celulose a fração que não solubiliza. Quando a fração que solubilizou é neutralizada, parte da celulose dissolvida precipita e é denominada beta-celulose. Uma terceira fração, solúvel em meios alcalino e neutro, recebe o nome de gama-celulose e pode ser precipitada com a adição de álcoois alifáticos de cadeia curta (Fengel e Wegener, 1984; D'Almeida, 1988).

Da celulose tratada com a solução alcalina, a fração não solubilizada na primeira etapa (alfa-celulose) é responsável pelas regiões cristalinas que se intercalam com as regiões amorfas. Esta estrutura recebe a denominação de micela e nesta, a resistência à tração da região cristalina é superior em até quinze vezes a da região amorfa, que por sua vez é mais flexível e menos resistente ao alongamento e a solvatação.

As micelas por sua vez, alinham-se formando as fibrilas elementares ou microfibrilas de celulose, conjunto este que pode ser visualizado por microscopia eletrônica. A associação iniciada com as moléculas de celulose, passando pelas micelas e microfibrilas, continua até que um conjunto destas se alinha para formar a macrofibrila, que juntamente com as polioses e lignina irão formar a parede celular. A figura 8 ilustra, em diversos níveis, a maneira como se organizam os componentes da parede celular.

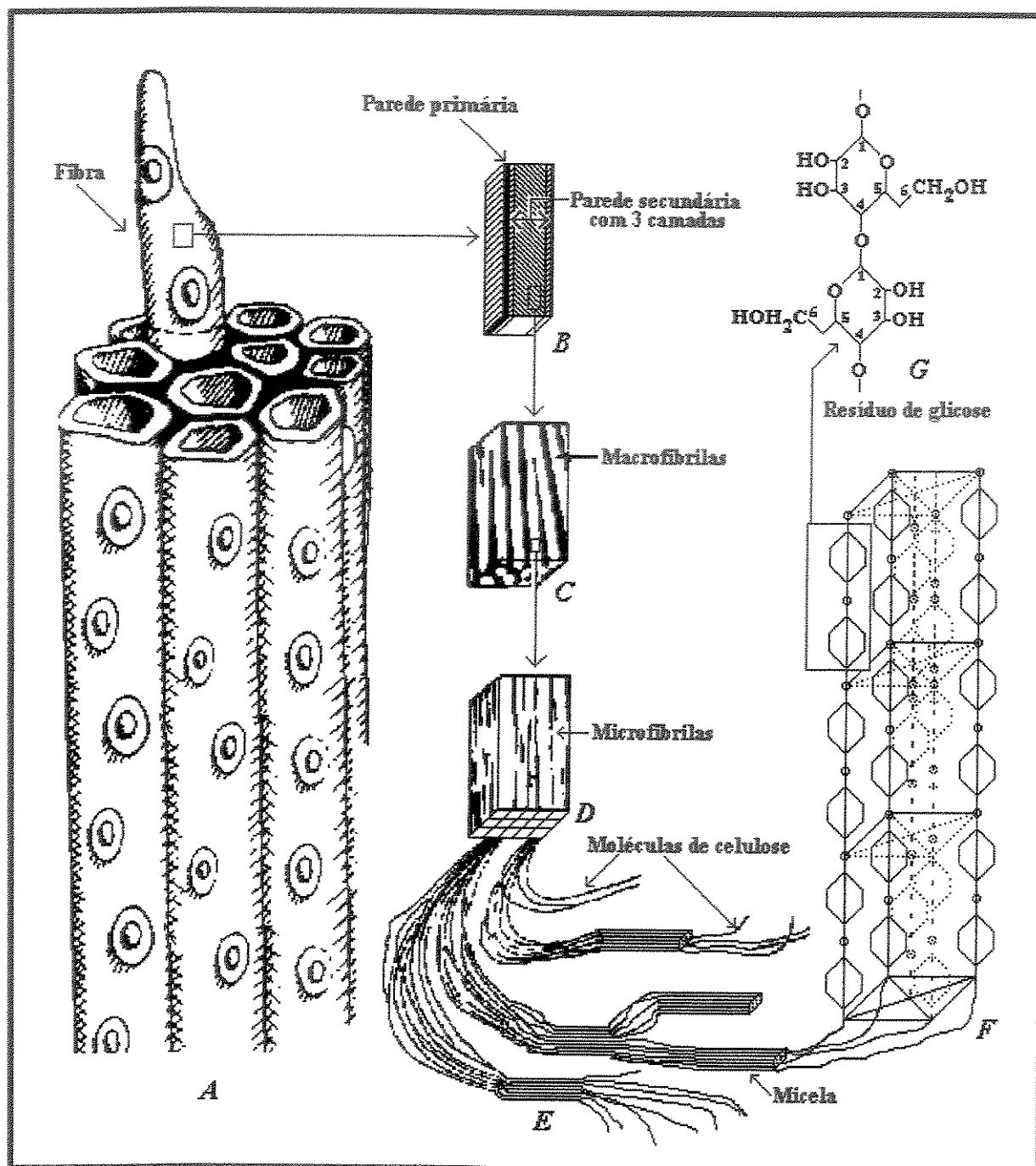


Figura 8. Estrutura da parede celular (adaptado de: D'Almeida, 1988; Hon, 1994).

1.4.3 - Polioses

A glicose, produzida na fotossíntese, é utilizada pelos vegetais como um importante precursor de uma grande variedade de outras moléculas, como celulose, lignina e polioses (ou hemiceluloses). As polioses, por exemplo, que também são polissacarídeos, são formadas por uma variedade de açúcares que tem em comum a unidade de glicose como reagente de partida.

O termo hemicelulose, utilizado para designar uma grande variedade de polissacarídeos, foi proposto em 1891 por E. Schulze baseado na crença de que as hemiceluloses eram precursoras da celulose. Atualmente, utiliza-se este termo (ou poliose) para designar uma mistura de polímeros de açúcar de baixa massa molecular, ao contrário da celulose, que estão intimamente associados a esta nos tecidos das plantas. As polioses diferem também da celulose em relação à composição química, uma vez que na celulose apenas unidades de glicose são utilizadas para a formação do polímero, enquanto nas polioses podem aparecer, em proporções variadas, os seguintes açúcares: β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glicose, α -L-arabinose, α -D-galactose, ácido β -D-glicurônico, ácido β -D-galacturônico, e ácido α -D-4-O-metilglicurônico. Estes são divididos em quatro subgrupos, conforme a figura 9.

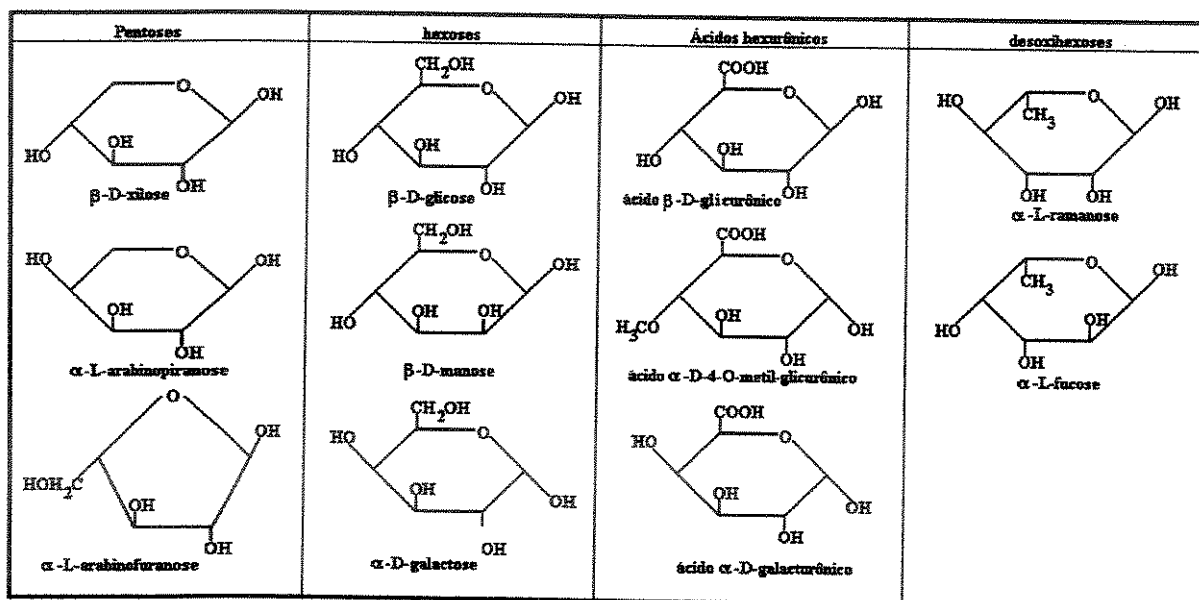


Figura 9. Estruturas dos açúcares componentes das polioses (adaptado de Fengel e Wegener, 1984).

Além das diferenças citadas, cabe ressaltar que as polioses não apresentam regiões cristalinas, são atacadas rapidamente por ácido mineral diluído e a quente e são solúveis em meio alcalino, o que não acontece com a celulose.

Nas polioses algumas unidades de açúcar possuem apenas cinco átomos de carbono e são denominadas pentoses, enquanto outras, as hexoses, possuem seis átomos de carbono. Desta forma, refere-se a pentosanas e hexosanas aos polímeros formados por pentoses e hexoses, respectivamente, com fórmulas gerais $(C_5H_8O_4)_n$ e $(C_6H_{10}O_5)_n$, uma vez que são anidridos poliméricos. Durante a formação da cadeia polimérica, podem ser utilizadas unidades de um mesmo tipo de açúcar, o que leva a formação de um homopolímero, como por exemplo as xilanas. Quando unidades diferentes de açúcar são utilizadas, ocorre a formação de um heteropolímero, como uma glicomanana por exemplo. Alguns

destes polímeros podem possuir ainda ramificações formadas por unidades de açúcar, como o ácido 4-O-metilglicurônico ou outros ligados à cadeia principal.

A composição das polioses, bem como o teor com que são encontradas nas madeiras, pode variar muito de uma espécie para outra ou até mesmo em diferentes árvores de uma mesma espécie. Estas macromoléculas podem representar de 20 a 35 % da massa seca da madeira e exercem, dentre outras funções, a de atuar como interface ou agente de ligação entre as moléculas de celulose e de lignina. Modelos que expliquem exatamente como se dá a ligação da poliose com a celulose e lignina, na parede celular, já foram objeto de muito debate. Modelos que consideram apenas a interação de polioses e celulose foram propostos por Preston em 1962 (Preston, 1962) e Marchessault, em 1964 (Marchessault, 1964). No modelo de Preston as fibrilas estão envolvidas por moléculas de poliose e celulose livres, de maneira mais ou menos desorganizada. Este pesquisador propõe também que no interior das fibrilas é possível encontrar moléculas de poliose incrustadas. Já no modelo de Marchessault, as moléculas de poliose encontram-se soltas entre fibrilas organizadas.

Um modelo que leva em consideração a presença de lignina, junto aos polissacarídeos, foi proposto por Fengel (Fengel, 1970). Neste, a disposição das fibrilas e das polioses se dá por camadas com diferentes espessuras e a poliose aparece tanto isoladamente em uma camada quanto dispersa em uma outra camada rica em lignina. Scallan (Scallan, 1974), apresentou um modelo no qual as fibrilas incorporam as polioses mantendo-se assim unidas e organizadas. Neste modelo, assim como no de Fengel, polioses também aparecem em uma região compreendida entre as fibrilas e a lignina. A figura 10 ilustra os diferentes modelos para a interação dos componentes da parede celular.

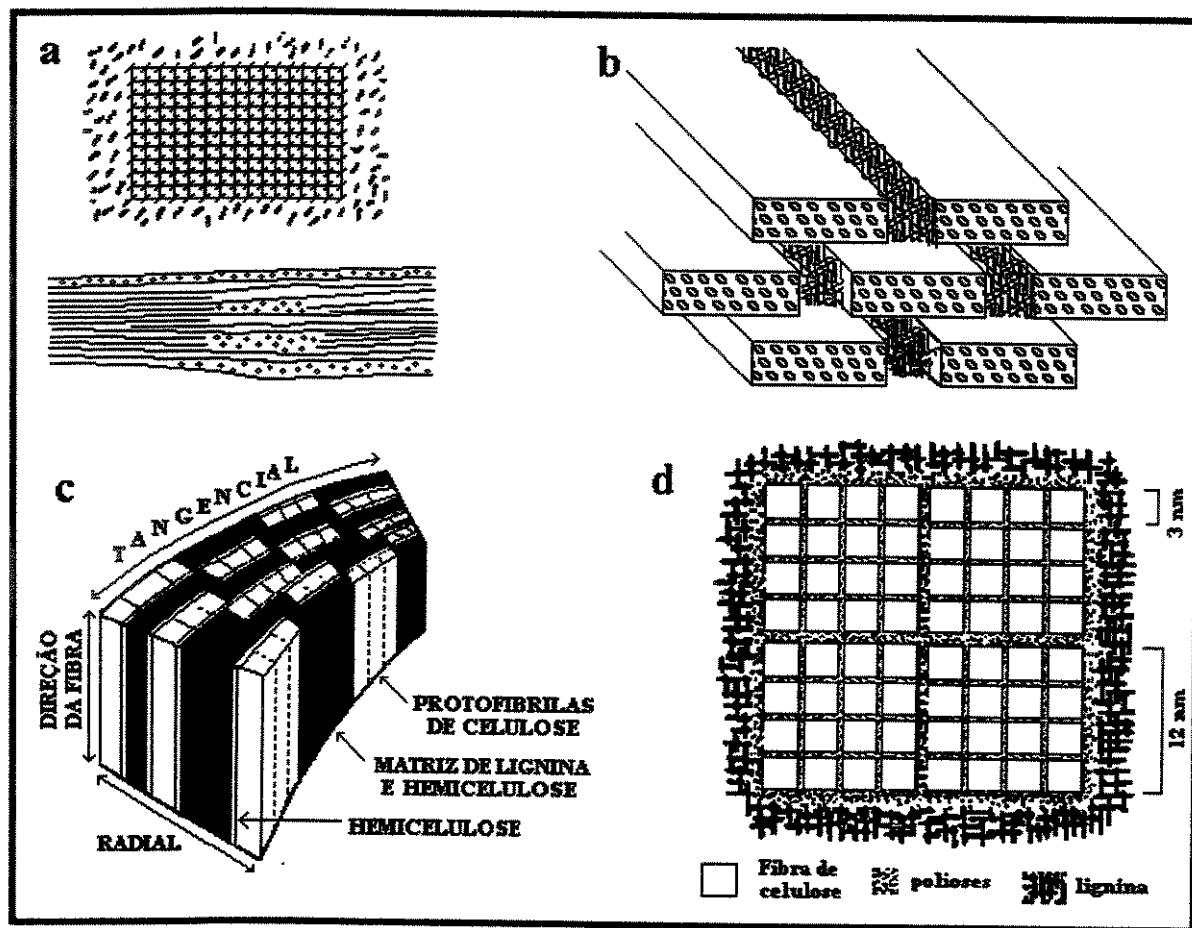


Figura 10. Modelos da associação dos componentes da parede celular. a) Preston (1962), b) Marchessault (1964); c) Kerr e Goring (1975) e d) Fengel (1970).

Em nenhum dos modelos propostos, a poliose aparece ligada aos demais componentes da madeira por meio de ligações covalentes. No entanto, o grande número de pontes de hidrogênio que são formadas, além do emaranhado que é formado por estas moléculas, torna quase impossível a separação quantitativa dos diversos tipos de cadeias poliméricas que a compõe.

Independentemente do modelo para a associação da poliose com os demais componentes da madeira, a forma como são organizadas estas moléculas conferem importantes propriedades aos produtos que têm a madeira como matéria

prima. Especialmente no caso da pasta celulósica, ou polpa celulósica, o teor de umidade e a flexibilidade das fibras é diretamente afetado pelo teor de poliose presente, uma vez que, por não apresentar regiões cristalinas, a absorção de água nestas regiões é fortemente favorecida. No entanto, as propriedades do papel não podem ser atribuídas somente à quantidade de polioses presente, uma vez que vários outros fatores podem afetar as propriedades individuais das fibras como um todo, como por exemplo o grau de preservação das moléculas de celulose (D'Almeida, 1988).

1.4.4 - Lignina

Assim como os demais componentes da madeira, a lignina é abundante em qualquer espécie e representa de 20 a 40% em massa, embora estes teores sejam sempre inferiores ao da celulose. Além da função de manter as células unidas nos tecidos vegetais, conferindo resistência mecânica à madeira, a lignina também exerce importante função como agente de impermeabilização da parede celular, o que possibilita condições melhores de transporte de água, nutrientes e metabólitos na planta, além de dificultar a ação de microrganismos na parede celular.

Dos constituintes da madeira, a lignina é a que possui estrutura química mais complexa, podendo ser classificada como uma macromolécula proveniente da polimerização deidrogenativa, iniciada por enzimas, dos seguintes precursores primários: álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico e álcool trans-p-cumarílico.

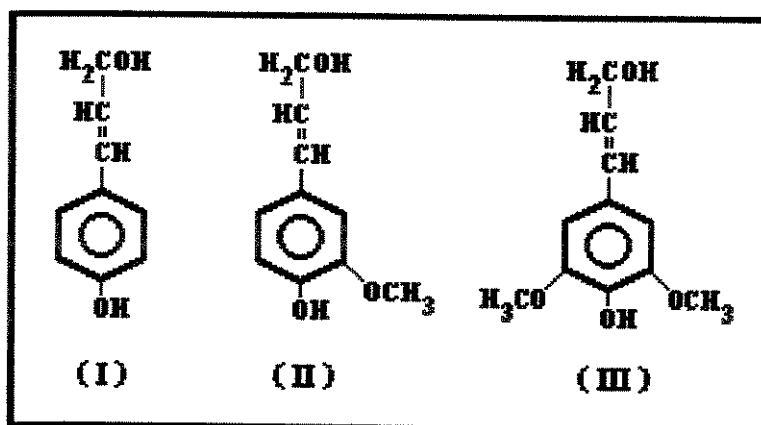


Figura 11. Precursores primários da lignina. (I) – álcool p-cumarílico; (II) – álcool coniferílico e (III) – álcool sinapílico (Fengel e Wegener, 1984).

A biossíntese dos precursores da lignina tem início com a glicose produzida na fotossíntese e envolve diversos intermediários, dentre os quais, os aminoácidos fenilalanina e tirosina (Neish, 1968; Sarkanen, 1971; Grisebach, 1977; Gross, 1977, 1978).

Assim como ocorre com a celulose e a poliose, a lignina não é a mesma em todas as espécies, apesar de poder ser encontrada em muitas plantas além de árvores. Desta forma a lignina não pode ser considerada uma substância única e sim uma classe de substâncias similares, cujas características variam com a espécie. Entretanto, de maneira geral, é possível classificar as ligninas em duas classes principais: ligninas guaiacila e ligninas guaiacila-siringila. As ligninas guaiacila são encontradas na maioria das coníferas e a segunda nas angiospermas, incluindo as gramíneas. Alguns autores acrescentam ainda um terceiro tipo, característico de plantas anuais, denominado guaiacila-siringila- hidroxifenila.

A etapa inicial da biossíntese da lignina, proposta por Freudenberg e colaboradores em 1968, corresponde aquela na qual os álcoois precursores sofrem uma polimerização deidrogenativa. Estes pesquisadores realizaram a hidrólise de coniferina utilizando a enzima β -glicosidase, com a conseqüente liberação do álcool

coniferílico, conforme figura 12, a partir do qual produziram, pela primeira vez *in-vitro*, uma macromolécula de DHP (*dehydrogenation polymer*) similar a de lignina.

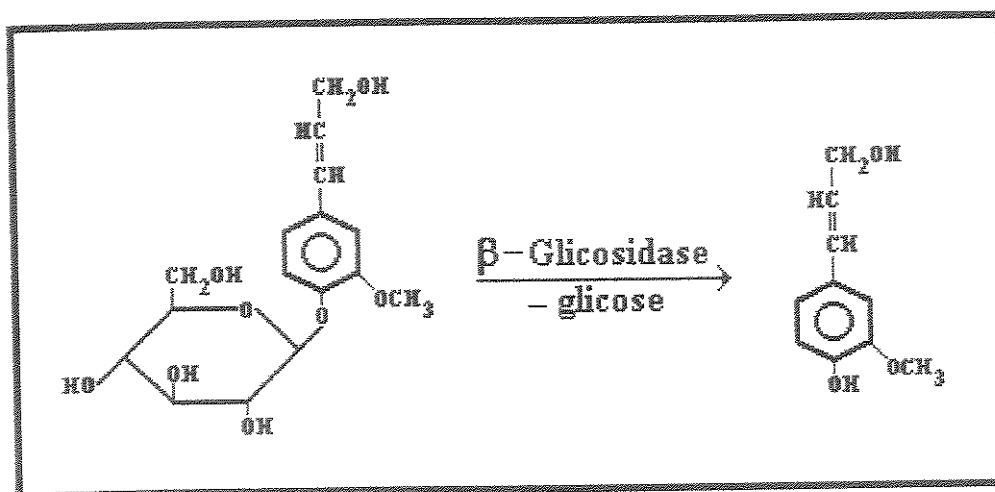


Figura 12. Hidrólise enzimática da coniferina (Fengel e Wegener, 1984).

A partir dos álcoois precursores, tem início a formação de um radical fenóxi, bastante estabilizado pela deslocalização do elétron não emparelhado no anel aromático. Duas enzimas são utilizadas para a formação deste radical, hidrogenoperoxidase que remove um próton da hidroxila fenólica e peroxidase, que remove o elétron que ficou com o átomo de oxigênio da hidroxila original, conforme figura 13.

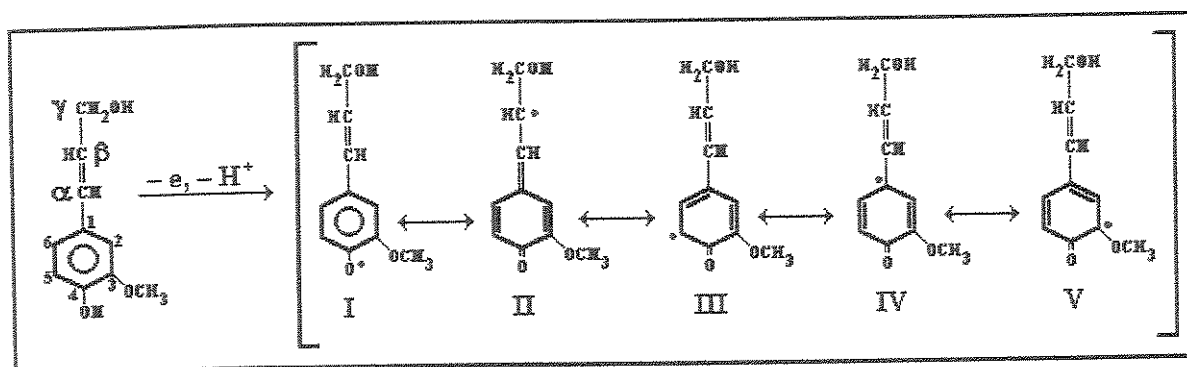


Figura 13. Deidrogenação enzimática do álcool coniferílico (adaptado de Fengel e Wegener, 1984).

Dos híbridos de ressonância do radical fenóxido, apenas os indicados por I, II, III e IV levam a formação de produtos de acoplamento por serem desimpedidos estericamente, além de favorecidas termodinamicamente (Freudenberg, 1968; Fengel e Wegener, 1984). A tabela 4 apresenta as possíveis combinações entre radicais fenóxido em reações de acoplamento.

	I	II	III	IV
I	Peróxido instável	β -O-4	4-O-5	1-O-4*
II	β -O-4	β - β	β -5	β -1*
III	4-O-5	β -5	5-5	1-5*
IV	1-O-4*	β -1*	1-5*	1-1*

Tabela 4. Possibilidades de acoplamento entre os radicais fenóxido do álcool coniferílico. (* em menor proporção) (Fengel e Wegener, 1984).

Estudos quânticos revelaram que a densidade eletrônica é maior nos átomos de oxigênio do radical fenóxido, o que favorece a formação de ligações etéricas-arílicas, como as β -O-4, o mais freqüente tipo de ligação em ligninas de madeiras moles e madeiras duras. Embora a biossíntese de lignina não possa ser estudada na espécie vegetal viva, vários estudos de polimerização de seus precursores monoméricos foram realizados *in vitro*, indicando que a primeira etapa ocorre com a formação de estruturas diméricas, denominadas dilignóis. Estes por sua vez, podem se acoplar com radicais fenóxido, outros monolignóis ou dilignóis ou ainda, com qualquer oligolignol. Algumas destas estruturas estão representadas na figura 14.

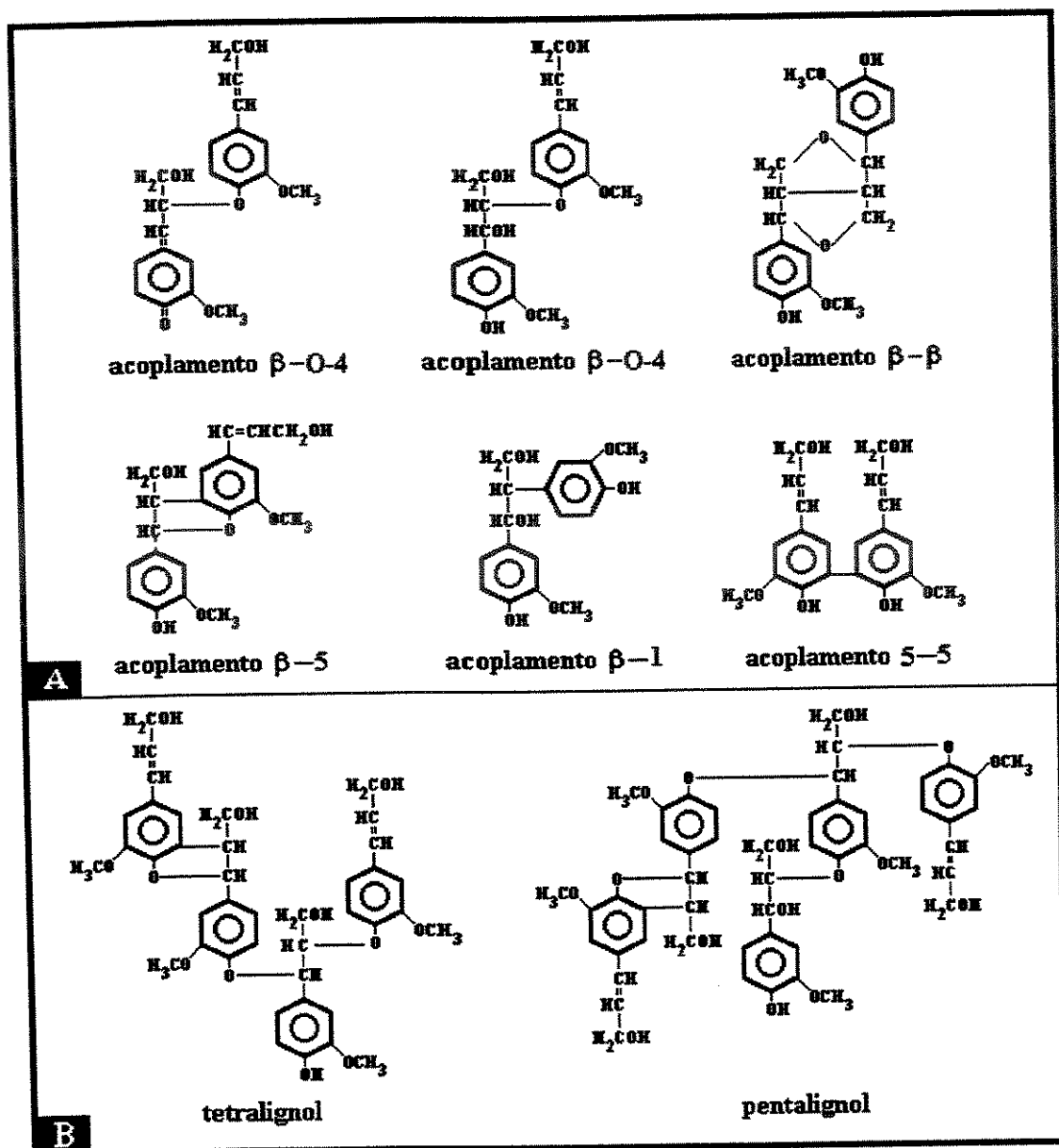


Figura 14. Estruturas resultantes dos acoplamentos formados nas etapas iniciais de biossíntese da lignina. A – dilignóis; B- oligolignóis (adaptado de Fengel e Wegener, 1984).

Nos tecidos vegetais em que a lignina já está totalmente formada, a quantificação de estruturas e grupos funcionais é dependente do tipo de madeira e pode apresentar resultados variáveis em função do método analítico empregado.

A tabela 5 apresenta os resultados obtidos por três pesquisadores que determinaram a frequência com que os acoplamentos aparecem na lignina já formada.

Tipo de ligação	Glasser (1981)	Erickson e col. (1973)	Nimz (1974)
β -O-4	} 55	49-51	} 65
α -O-4		6-8	
β -5	16	9-15	6
β -1	9	2	15
5-5	9	9,5	2,3
4-O-5	3	3,5	1,5
β - β	2	2	5,5
β - β (THF)*	-	-	2
α/γ -O- γ	10	-	-
α - β	11	-	2,5
β -6, 6-5	2	} 4,5-5	-
1-O-4, 1-5	(somente 1-5)		-
Total	117	85,5-96	99,8

Tabela 5. Tipo e frequência de ligações em ligninas. Valores relativos a 100 unidades C₆, tetraidrofurano (Fengel e Wegener, 1984).

A determinação da estrutura da lignina torna-se difícil devido ao grande número de ligações cruzadas existentes na macromolécula e que necessariamente têm de ser rompidas, qualquer que seja o processo de extração desta substância. Mesmo quando são utilizados processos menos agressivos, deve-se lembrar que no tecido vegetal a complexa interação de diferentes substâncias torna difícil o isolamento de qualquer uma delas sem que modificações sejam feitas na estrutura molecular original.

Em 1964, Freudenberg (Freudenberg, 1964), baseando-se no conceito de polimerização dehidrogenativa, utilizou todas as técnicas analíticas disponíveis para formular um primeiro modelo para a lignina de abeto. Neste modelo, dezoito unidades fenilpropano são utilizadas para representar uma fração da molécula nativa. Em 1977, Adler (Adler, 1977) propôs um segundo modelo, também para a lignina de abeto, que consistia de dezesseis unidades fenilpropano resultantes da oxidação degradativa da lignina. Em 1980 Sakakibara (Sakakibara, 1980), baseando-se nos produtos de degradação obtidos por meio de uma reação de hidrólise, realizada em condições brandas, propôs um modelo para lignina de madeiras moles, no qual vinte e oito unidade C_9 compõem uma fração da molécula original.

Baseando-se em um grande número de resultados analíticos, Glasser e Glasser propuseram em 1981 um modelo para a lignina de pinho (*pinus taeda*), no qual uma fração da molécula é composta por noventa e quatro unidades fenilpropano, o que corresponde a uma massa molecular superior a 17.000. Este modelo representa uma expansão de dois outros propostos por estes pesquisadores anteriormente (Glasser e Glasser, 1974a,b, 1976, 1981). Em 1974, Nimz propôs um modelo para lignina de faia (*Fagus sylvatica*). A figura 15 apresenta um modelo para a estrutura de lignina proposta por Nimz.

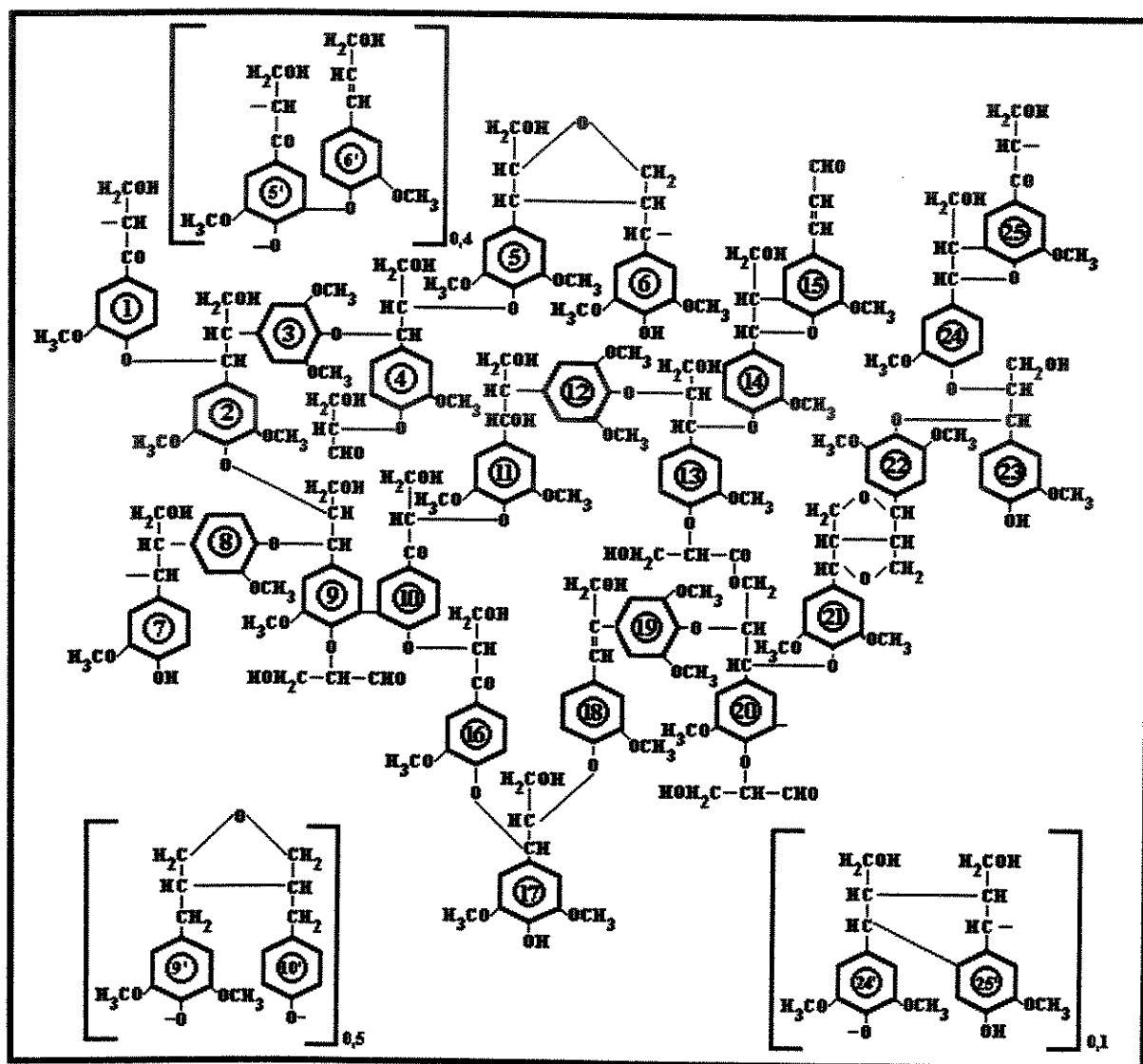


Figura 15. Modelo de lignina de faia, proposto por Nimz (1974).

1.5 - Processos de polpação

Os processos de produção de polpa celulósica consistem basicamente na separação das fibras vegetais. Nestes processos a utilização do termo “fibra” assume um significado diferente daquele empregado em botânica, uma vez que para a indústria de papel, traqueídeos e fibras constituem um conjunto único de fibras que formarão o papel.

Atualmente quase todas as espécies de madeiras duras ou moles podem ser utilizadas na produção de papel, sendo que os aspectos decisivos para a escolha da matéria prima são o custo e a disponibilidade. A utilização de plantas anuais como matéria prima, como a palha de trigo e o bagaço de cana, embora viáveis tecnologicamente, não o são economicamente em alguns casos. As fibras vegetais destas plantas diferem muito em composição química e morfologia em relação àquelas obtidas de madeira, além de terem um ciclo de produção incompatível com as necessidades da indústria. A tabela 6 mostra a variação nas dimensões de algumas destas fibras.

Tipo de Matéria prima	Comprimento (mm)	Largura (μm)
Palha de cereais (trigo, cevada, etc.)	1,5 (0,7 – 3,1)	13 (7 – 24)
Arroz	1,4 (0,6 – 3,5)	8 (5 – 14)
Cana-de-açúcar (bagaço)	1,7 (0,8 – 2,8)	20 (10 – 34)
Esparto	1,1 (0,5 – 1,6)	9 (7 – 14)
Bambu	2,7 (1,4 – 4,3)	14 (7 – 27)
Cânhamo	25 (5 – 55)	25 (10 – 51)
Linho	33 (9 – 70)	19 (5 – 38)
Algodão	18 (10 – 40)	20 (12 – 38)

Tabela 6. Dimensão de fibras de diferentes espécies (Tsoumis, 1991).

Dentre os diversos processos de polpação, uma variável importante é o rendimento de polpa obtido. Este rendimento varia principalmente em função do teor de lignina presente na polpa, sendo que rendimentos mais baixos estão normalmente associados a altos teores de celulose, por implicar em uma maior remoção de lignina. Assim, é possível realizar polpação até mesmo sem que haja remoção significativa de lignina, como ocorre com as polpas mecânicas. A tabela 7 apresenta o rendimento de polpa obtida por diferentes processos, o que implica entretanto, na obtenção de diferentes produtos.

Processo	Rendimento sobre madeira (%)
Mecânico	95 – 98
Termomecânico e quimimecânico	85 – 95
Semiquímico	65 – 85
Químico de alto rendimento	50 – 65
Químico	40 – 50
Químico para polpa solúvel	30 - 40

Tabela 7. Classificação dos processos de polpação com base no rendimento de polpa (Assumpção e col., 1988).

1.5.1 - Polpação Química

A polpação química é o processo de produção de polpas que leva aos maiores teores de celulose, já que neste caso o principal objetivo é a remoção de lignina. Nos processos de polpação química, a deslignificação ocorre em meio ácido ou alcalino, no qual a madeira em forma de cavacos é submetida a altas temperaturas e pressões.

Dentre os processos de polpação química podem ser citados três importantes processos: Soda, Sulfito e Kraft. O processo soda teve início em meados do século XIX e consistia no emprego de uma solução de hidróxido de sódio como licor de cozimento da madeira. Durante a polpação, a lignina e as polioses são

atacadas em grande extensão e são solubilizadas no licor de cozimento. Dependendo das condições de processo, quase toda a lignina e polioses presentes são removidas, o que leva a rendimentos da ordem de 40 a 60%. Embora este processo tenha tido grande importância no passado, atualmente seu emprego é pouco difundido.

O processo sulfito teve uma grande aplicação no passado, sobretudo no período de 1870 a 1940, em que este era o principal processo de polpação. A polpação sulfito utilizava o bissulfito de cálcio e o dióxido de enxofre, que reagia com a água do licor e formava o ácido sulfuroso. Nestas condições, a retirada da lignina ocorre via sulfonação a temperaturas elevadas.

Atualmente este processo é pouco utilizado, mesmo com as alterações introduzidas que melhoraram o seu desempenho, como a substituição do dióxido de enxofre por outras substâncias como o sulfito de magnésio, sulfito de sódio ou sulfito de amônia. Embora este processo possa ser empregado em diferentes condições de pH, o que leva a formação de diferentes nucleófilos no licor de cozimento, são mais comuns o emprego de licores ácidos ou neutros (Curvelo, 1992; Fengel e Wegener, 1984; Tsoumis, 1991; Assumpção e col., 1988).

1.5.2 - Polpação Kraft

O processo Kraft, também conhecido como Processo Sulfato, juntamente com o Processo Soda constituem as duas principais técnicas de polpação alcalina. A polpação Kraft ("forte" em alemão) utiliza uma solução composta de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio no licor de cozimento e opera a temperaturas situadas no intervalo de 160 a 170 °C (Assumpção e col., 1988).

Dentre outras vantagens, o emprego deste processo em larga escala se deve a possibilidade de utilização de qualquer espécie de madeira, ao reduzido tempo de cozimento e a possibilidade de recuperação de reagentes.

Comparada com o processo sulfito, a polpação Kraft apresenta o inconveniente de produzir polpas de baixa alvura, o que implica em maiores custos na etapa de branqueamento (Fengel e Wegener, 1984, Tsoumis, 1991).

1.5.3 - Polpação Organossolve

Dos processos de polpação que têm por objetivo a remoção de lignina, três grupos principais se destacam: os que utilizam solução aquosa de reagentes inorgânicos, como os processos Soda, Kraft e Sultito, os que utilizam soluções mistas de água (como solvente para reagentes inorgânicos) e solventes orgânicos em baixos teores, o que facilita a remoção da lignina extraída e por fim, aqueles em cuja composição o solvente orgânico é utilizado em frações superiores a 50%. Neste último, denominado Processo Organossolve, é comum a utilização de catalisadores, normalmente ácidos inorgânicos, que ativam centros da protolignina, o que permite a ação nucleofílica da água.

A impregnação dos tecidos vegetais, inclusive regiões com maior teor de lignina, pode ser favorecida pela utilização de um solvente orgânico apropriado, como dioxano, ácido acético ou mesmo álcoois de baixa massa molecular. Uma vez impregnado o tecido vegetal, o acesso de reagentes é facilitado, o que permite a realização da etapa de deslignificação em condições mais brandas do que nos demais processos. Terminada a impregnação, juntamente com o ataque nucleofílico da água, ocorrem reações solvolíticas, o que facilita a fragmentação da molécula de lignina.

O fato de haver diferentes formas de atuação do solvente orgânico empregado, permite o desenvolvimento de uma grande variabilidade no processo,

seja para otimizar uma ou mais etapas, seja para buscar condições de processo mais apropriadas à matéria prima utilizada ou ainda, para adequar o processo de maneira a considerar os aspectos químicos, econômicos e ambientais integradamente.

Algumas vantagens do Processo Organossolve em relação aos demais merecem destaque, como o baixo investimento necessário à implantação de uma planta industrial, a viabilidade econômica para a implantação de indústrias de médio porte, a facilidade de recuperação do solvente utilizado e das polioses e lignina extraídas e finalmente, a facilidade de adequação de etapas de branqueamento com a utilização de reagentes não clorados. Quanto às polpas obtidas, geralmente são conseguidos rendimentos superiores àqueles obtidos nos processos convencionais, considerando-se um mesmo teor de lignina residual. Em relação às polpas obtidas pelos processos Kraft e Sulfito, as polpas Organossolve apresentam resistência à tensão e ao rasgo intermediárias a estes.

Embora a produção industrial de polpa Organossolve não esteja implantada, algumas das variações deste processo merecem ser evidenciados. A utilização de etanol como solvente majoritário, pode ser interessante do ponto de vista econômico e ambiental, particularmente para o Brasil por ser o maior produtor mundial deste solvente. Em 1990 Tubino (Tubino, M., 1990) produziu polpa celulósica de *Eucalyptus grandis* em um processo que utiliza etanol como solvente orgânico e soda como principal reagente inorgânico. Os resultados obtidos foram similares aos do Processo Kraft.

Uma outra variação da polpação organossolve, denominada Processo Alcell, também utiliza uma mistura de etanol/água (1/1 : v/v) a temperatura de 195 °C e pressão de 400 psi (~28bar). Uma indústria com capacidade de produção de 300 toneladas por dia de polpa foi instalada em 1989 em Newcastle no Canadá e operou por alguns anos. Também neste caso, a qualidade da polpa obtida era comparável àquele do Processo Kraft.

Também como uma variação do Processo Organossolve, porém concebido para operar em dois estágios, o Processo MD-Organocell foi implantado na Alemanha para operar em escala piloto, com produção de 5 toneladas por dia de polpa celulósica. Neste processo, a madeira é tratada primeiramente com uma mistura de metanol/água (1/1 : v/v) a 170 °C e, posteriormente, com solução de hidróxido de sódio 30%, etapa esta em que a fração aquosa representa 60% da solução. Assim como a primeira etapa, neste segundo estágio também a temperatura é mantida a 170 °C.

O emprego de ácido acético 93%, em um processo denominado Acetossolve, foi patenteado por Nimz em 1984. Utilizando teores de ácido clorídrico entre 0,1 a 0,16% como catalisador e temperatura de 110 °C, este processo apresenta a inconveniência de exigir o emprego de acetato de butila na etapa de recuperação dos ácidos acético e clorídrico.

A mistura de reagentes também pode levar a bons resultados de polpação, como ocorre no Processo ASAM (alcalino - sulfito – antraquinona – metanol), que é um híbrido dos processos Organossolve e Sulfito. Neste caso, é feita a adição de 0,1% de antraquinona em metanol que por sua vez, participa na composição do licor em proporções que variam entre 15 e 25%. No Processo ASAM são empregadas temperaturas de 180 °C no digestor e a polpação completa leva de 2 a 3 horas, dependendo da matéria prima utilizada (Curvelo, 1992; Fengel e Wegener, 1984; Tsoumis, 1991).

1.6 - Extração com fluido no estado supercrítico (SFE)

1.6.1 - Fluido Supercrítico

As propriedades solventes do fluido supercrítico foram inicialmente descobertas por pioneiros como o Barão de Cagniard de la Tour, que em 1822 observou visualmente o ponto crítico de uma substância, ou ponto de Cagnard de la Tour, como ficou conhecido durante muitos anos. Em 1869 Thomas Andrews, Vice Presidente do *Queen's College* de Belfast, descreveu em uma palestra na *Royal Society* as propriedades críticas do dióxido de carbono (30,92°C e 74,0bar). Atualmente são aceitos os valores de 31,1°C e 72,8 bar. Hannay e Hogarth, em 1879 reportaram pela primeira vez, em um congresso da *Royal Society of London*, a capacidade de um fluido acima de seu ponto crítico em dissolver sólidos de pressões de vapor baixas e a dependência da solubilidade dos solutos com a pressão dos fluidos supercríticos. Em 1880 o Prof. Willian Ramsey da *University College* de Bristol questionou na *Royal Society* os resultados apresentados por Hannay e Hogarth. Posteriormente foi mostrado que o Prof. Ramsey estava errado (Brunner, 1994; McHugh e Krukonis, 1986; Taylor, 1996).

Porém, o potencial de extração destes fluidos permaneceu desconhecido por muito tempo, embora o fenômeno tenha sido explorado desde cedo no campo da engenharia de petróleo (Ratz e Kurata, 1940). As propriedades solventes de gases liquefeitos foram também exploradas ao longo das décadas de 40 e 50, tendo como pioneiro Francis (Francis, 1954), que compilou uma extensa lista de diagramas de fase para mistura de CO₂ com compostos orgânicos e inorgânicos e a publicou em 1955. Esta publicação tornou-se referência para os estudos que se seguiram com fluidos no estado supercrítico. Porém, o interesse dos pesquisadores foi despertado devido a uma patente registrada por Zosel (Zosel, K., 1974) que explorou o potencial da SFE para o desenvolvimento de uma técnica de

decafeinação do café, originando, assim, um grande número de trabalhos no campo da Engenharia Química. A tabela 8 apresenta valores para temperatura e pressão críticas de alguns fluídos.

FLUIDO	TEMPERATURA (°C)	PRESSÃO (bar)
Ácido acético	57,9	319,6
Acetona	235,5	47,0
Acetonitrila	275,0	47,0
Água	374,2	217,6
Amônia	132,5	111,3
Argônio	150,9	48,0
Benzeno	289,0	48,3
Ciclohexano	280,3	40,2
Clorotrifluormetano	28,9	38,7
Diclorometano	237,0	60,0
Dioxano	314,0	52,0
Dióxido de carbono	31,1	72,8
Etano	32,3	48,2
Etanol	243,0	63,0
Etileno	9,3	49,7
Hexano	234,2	29,9
Isopropanol	235,2	47,0
Metanol	240,0	78,5
p-Xileno	343,1	34,7
Pentano	196,6	33,3
Propano	96,7	41,9
Propileno	91,9	45,6
Tolueno	318,6	40,6
Triclorofluormetano	198,1	43,5
Xenônio	16,6	58,4

Tabela 8. Parâmetros supercríticos de algumas substâncias. Destaque para substâncias utilizadas neste trabalho.

1.6.2 - Propriedades do Fluido Supercrítico

O fluido supercrítico pode ser definido como sendo qualquer substância que se encontra acima de sua temperatura e pressão críticas. Um diagrama de fases pressão x temperatura permite visualizar melhor o comportamento de uma substância quando se varia pressão e temperatura (Figura 16). O ponto crítico é definido por uma temperatura crítica (T_c) e uma pressão crítica (P_c), acima das quais a substância não se comporta como gás ou como líquido, no entanto, possui propriedades que a aproxima de ambos.

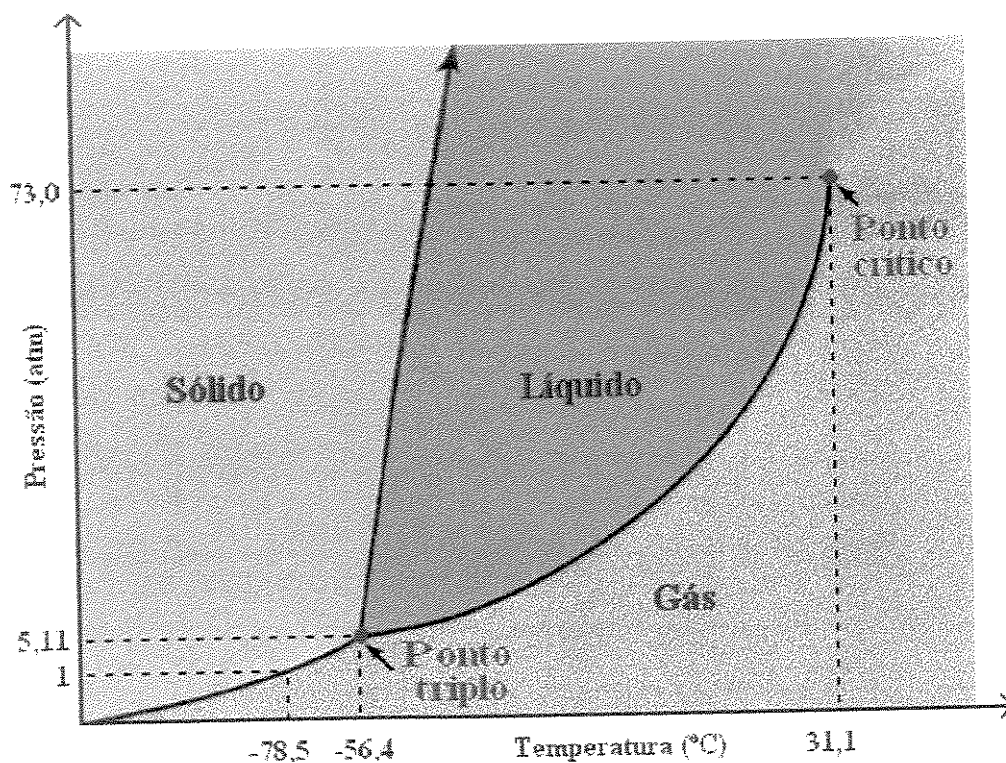


Figura 16. Diagrama de fases para o dióxido de carbono.

Através de uma análise do diagrama de fases é possível concluir que não havendo influências externas, duas fases podem coexistir indefinidamente na temperatura ou pressão de transição de fases. No entanto, apenas uma fase será estável em uma região cujos valores de temperatura e pressão se encontram acima ou abaixo da curva de transição. Assim, a curva que representa a pressão e temperatura na qual líquido e gás coexistem em equilíbrio, conhecida como "curva de pressão de vapor", divide o plano ($P \times T$) em duas regiões: uma na qual o líquido é estável e outra onde o gás é que é estável. Esta curva de transição do equilíbrio líquido-gás é interrompida em um ponto denominado "ponto crítico", no qual não ocorre mais liquefação quando a pressão é elevada ou vaporização pelo aumento de temperatura.

Quando as fases líquida e gasosa coexistem, um aumento de temperatura a volume constante implica necessariamente em um aumento de pressão e, portanto, a diferença entre a densidade de ambas as fases diminui. Quando se torna impossível distinguir a diferença entre as densidades, ocorre então o surgimento de uma única fase e tem início uma região de pressão e temperatura acima de T_c (temperatura crítica) e P_c (pressão crítica), denominada região supercrítica. Os fluidos no estado supercrítico são também denominados na literatura por gases densos, uma vez que altas densidades são observadas neste estado (Rizui e Benato, 1987).

A combinação de propriedades físicas tais como viscosidade e difusibilidade, com poder de solvatação variado, forma a base para a utilização de fluidos no estado supercrítico em métodos de extração. Entre os limites de um gás em condições de temperatura e pressão normais e de um líquido, as propriedades físicas de um fluido nestas condições são variáveis pelo controle da pressão e temperatura. Em relação a substâncias líquidas, a densidade de um fluido supercrítico varia entre 10% a 80% destas, quando submetido a pressões que variam de 50 a 500 bar. Assim, a densidade de um fluido supercrítico é tipicamente de 100 a 1000 vezes maior do que a do mesmo gás em condições ambientes.

Conseqüentemente, ocorre um aumento das interações moleculares devido a redução das distâncias intermoleculares. Nesta condição, o coeficiente de difusão do fluido supercrítico é substancialmente maior que o dos líquidos. Por exemplo, a difusibilidade do CO_2 supercrítico varia entre 10^{-1} e $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, ao passo que os líquidos têm difusibilidade menor que $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Similarmente, a viscosidade de fluidos supercríticos é tipicamente de 10 a 100 vezes menor do que a dos líquidos.

Na Figura 17 pode-se observar que o CO_2 à temperatura e pressão reduzidas (T/T_c e P/P_c) menores do que 1,0 pode existir tanto na forma líquida (L), quanto gasosa (G), ou como uma mistura das duas (L + G). Na região de pressão e temperatura reduzidas maiores que 1,0, o fluido existe em uma única fase (supercrítica).

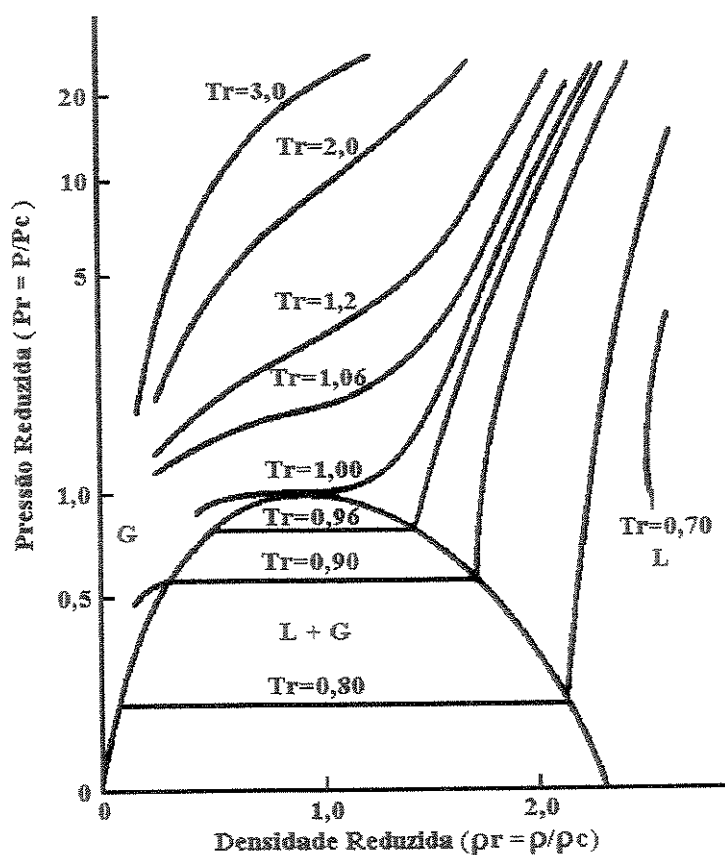


Figura 17. Diagrama de pressão reduzida x densidade reduzida para o CO_2 . Tr = temperatura reduzida.

1.6.3 - Sistemas binários

De maneira geral, para o caso de uma mistura de substâncias considera-se a região supercrítica como sendo aquela em que as condições de estado da mistura como um todo, estão acima do seu ponto crítico. Assim, uma mistura binária isotérmica é considerada supercrítica em todas as pressões acima da pressão crítica da mistura e esta pressão crítica será sempre o limite superior da região de duas fases.

Para uma melhor compreensão do comportamento de sistemas que possuem duas fases, torna-se necessária a construção de um diagrama de fases em três dimensões. Neste diagrama são plotados, além dos valores de pressão (P) e temperatura (T), aqueles correspondentes à fração molar (α) de cada substância que compõe o sistema. Desta forma são obtidos três planos: $P \times T$, $P \times \alpha$ e $T \times \alpha$. No plano que corresponde às variáveis pressão e temperatura, são construídas as curvas correspondentes às linhas de pressão de vapor de cada substância no estado puro, conforme a figura 18 que ilustra um diagrama $P \times T \times \alpha$.

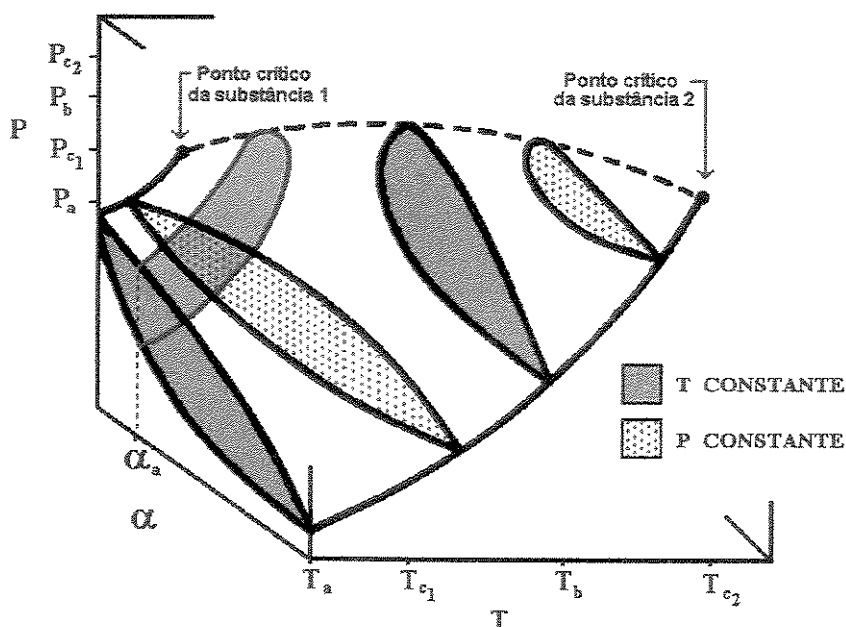


Figura 18. Diagrama de fases $P \times T \times \alpha$ para um sistema binário (adaptado de Castro e col., 1994).

Neste diagrama é possível observar no plano $P \times \alpha$ a existência de uma região na qual coexistem as fases líquido/gás, para uma temperatura constante T_a . Por outro lado, quando a pressão é mantida constante, também surge uma região na qual líquido e gás encontram-se em equilíbrio. Como este diagrama é construído em três dimensões, o incremento de sucessivos valores de $\Delta\alpha$ gera uma região, representada pela linha vermelha no plano $P \times \alpha$, delimitada pelas curvas de pressão de vapor das duas substâncias puras e pela curva, tracejada no diagrama, de pontos críticos (P_c e T_c) para a mistura.

Os infinitos planos que definem as diferentes regiões de equilíbrio que compõem um sistema de mistura binária, podem apresentar regiões com as mais diferentes formas geométricas. O que define a forma de uma região de equilíbrio qualquer no diagrama $P \times T \times \alpha$ é o tipo de interação molecular entre as substâncias que compõem a mistura. A figura 19 apresenta um diagrama $P \times T \times \alpha$ no qual é possível observar diferentes formas para a região de equilíbrio de fases.

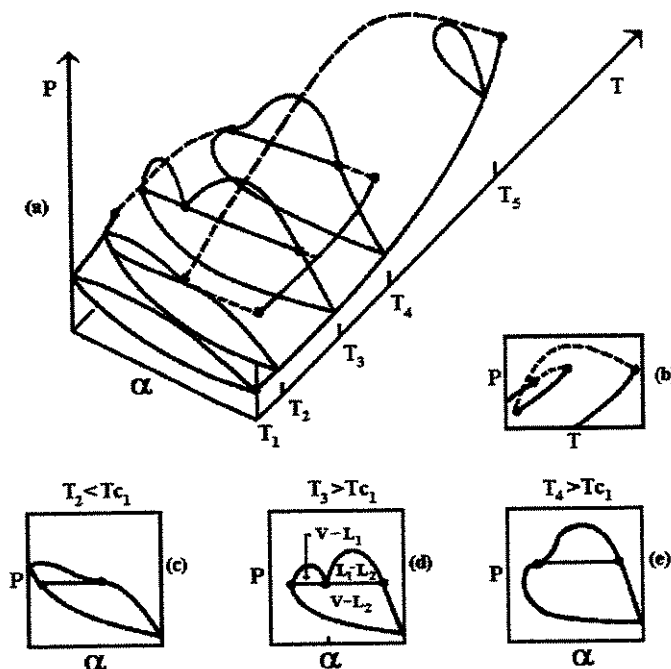


Figura 19. Diagrama de fases de um sistema binário com destaque para a região de parâmetros supercríticos. (a) = projeção $P \times T \times \alpha$; (b) = projeção $P \times T$; (c), (d) e (e) = projeções $P \times \alpha$ (adaptado de McHugh e Krukons, 1986).

Apesar da complexidade que pode assumir a forma geométrica de uma região de equilíbrio de fases, a projeção dos η planos em um diagrama $P \times T$ ou $P \times \alpha$ representa uma simplificação considerável. Através deste procedimento, van Konynenburg e Scott (1980) classificaram as possíveis projeções em seis tipos, conforme figura 20.

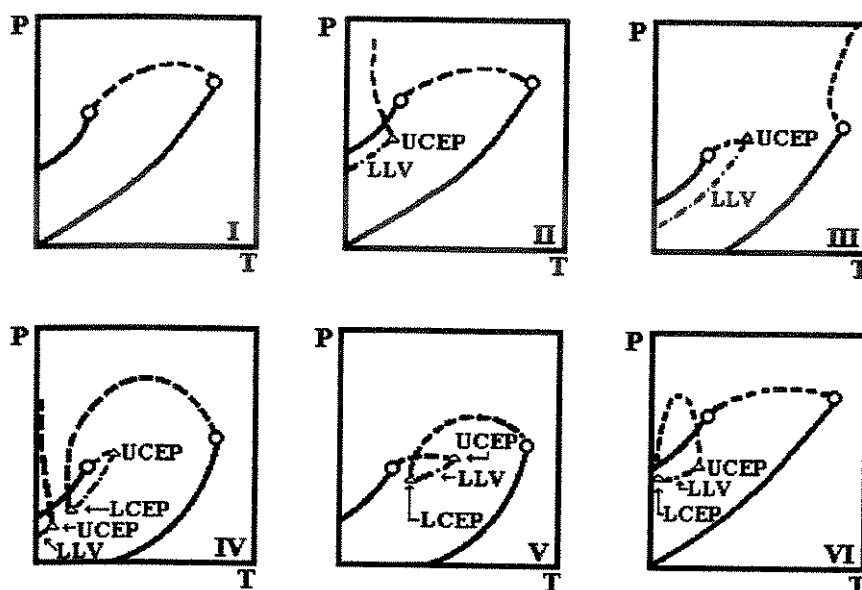


Figura 20. Classificação dos diagramas $P \times T \times \alpha$, segundo van Konynenburg e Scott (adaptado de Castro, 1994).

Nas projeções de van Konynenburg e Scott (1980) os pontos de intersecção superior e inferior da curva de equilíbrio de três fases, ou seja, de coexistência das fases líquido-líquido-vapor (LLV), com a curva de pontos críticos (P_c e T_c) da mistura, são denominados ponto crítico final superior e ponto crítico final inferior (UCEP – *Upper Critical End Point* e LCEP – *Low Critical End Point*, respectivamente).

1.6.4 - Sistemas Ternários

Em sistemas ternários, ou seja, aqueles formados pela mistura de três substâncias, o diagrama de fases é também construído tendo como variável a fração molar de cada um dos componentes da mistura. Neste caso, deve-se assumir que as substâncias são miscíveis entre si, parcial ou totalmente, pois caso contrário o sistema será reduzido a dois ou até mesmo a um único componente. Assim como para os diagramas de sistemas binários, a projeção dos η planos em um diagrama $P \times T$, $P \times \alpha$ ou $T \times \alpha$ representa uma simplificação do sistema.

1.6.4.1 - Diagrama de Fases Para Pressão Constante em sistemas ternários

A sobreposição de planos $T \times \alpha$ para uma mistura de três substâncias líquidas, a pressão constante, irá gerar um diagrama na forma de um prisma, do qual cada uma das três faces verticais representa a composição de um sistema binário. Para que este diagrama possa ser construído, a pressão ou a temperatura deve ser mantida constante, já que as três frações molares formam a base do prisma e não é possível representar graficamente um sistema em quatro dimensões. A figura 21 representa um diagrama $T \times \alpha$ para uma mistura ternária.

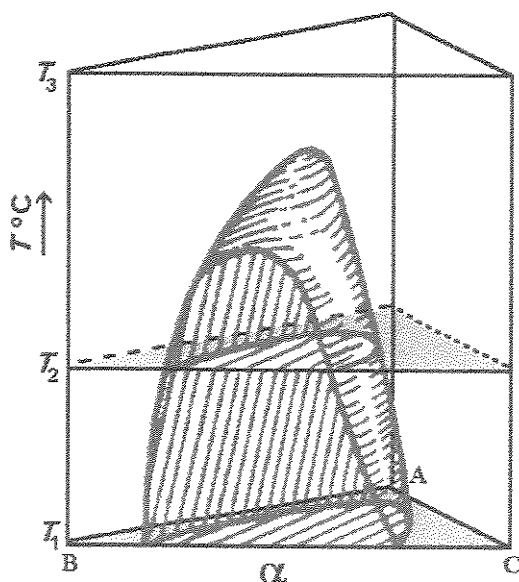


Figura 21. Diagrama de fases $T \times \alpha$, a pressão constante, para uma mistura ternária. (adaptado de Jones, 1968)

Neste diagrama, o interior da superfície hachurada representa a região de duas fases (líquido-líquido) e a região externa a esta superfície indica a presença de uma única fase no sistema. A região de duas fases é formada por duas soluções líquidas (A/C e B/C). Assim para que a composição de cada fração líquida possa ser determinada é necessário tomar um plano onde a temperatura (T) seja constante, conforme figura 22.

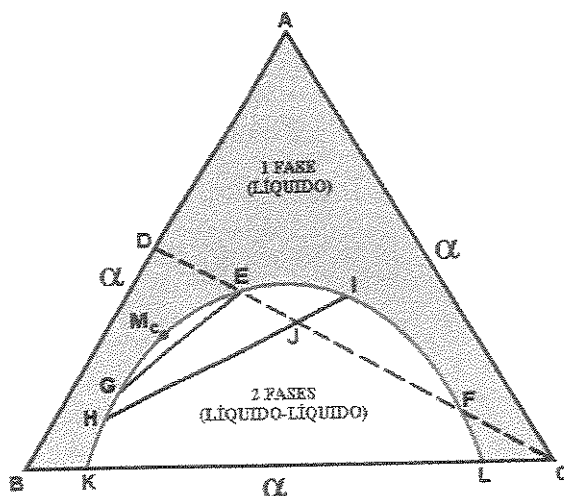


Figura 22. Diagrama de fases para uma mistura ternária a pressão e temperatura constantes.

No diagrama da figura 22 são fixadas as frações molares de A e B (representadas pelo ponto D) e então se inicia a adição da substância C. A adição de C é representada pela linha pontilhada que irá cortar a curva de transição de fases em dois pontos: E e F.

Desta forma, o sistema irá apresentar uma única fase líquida no início da adição de C, duas fases líquidas entre E e F e novamente uma única fase líquida para frações molares de C entre o ponto F e o vértice do diagrama.

Para um ponto J na região de duas fases, as composições das frações líquidas são fornecidas pelos pontos H e I. As linhas que unem os pontos H-I e E-G não são paralelas a K-L devido a diferença de miscibilidade de C em A e B. Experimentalmente é possível determinar o ponto no qual as composições das duas frações líquidas tornam-se idênticas (ponto M_c no diagrama). Em M_c , definido como mistura crítica, uma pequena variação na fração molar de C provoca a alteração do número de fases do sistema. Assim, em um sistema ternário o ponto crítico é aquele

no qual duas fases líquidas passam a ter a mesma composição, o que reduz o sistema a uma única fase.

Tomando-se diferentes planos $T \times \alpha$ (pressão constante) para este sistema, é possível construir a curva de misturas críticas (M_c) para a mistura A/B/C, conforme a figura 23.

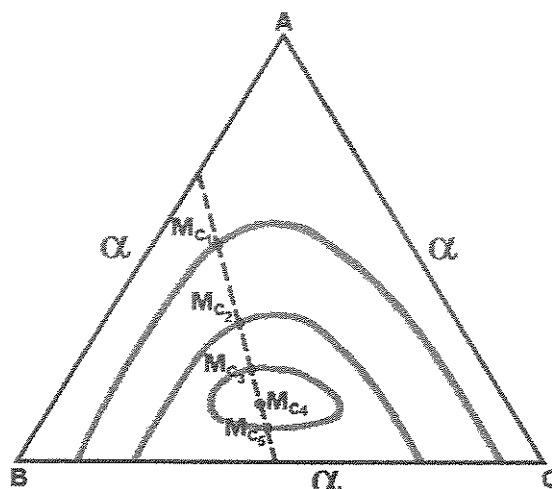


Figura 23. Diagrama de fases para uma mistura ternária A/B/C a diferentes temperaturas e pressão constante.

1.6.4.2 - Diagrama de Fases Para Temperatura Constante em sistemas ternários

A sobreposição dos planos $P \times \alpha$, conforme figura 24, também irá gerar um diagrama na forma de um prisma, do qual cada face representa a composição de um sistema binário.

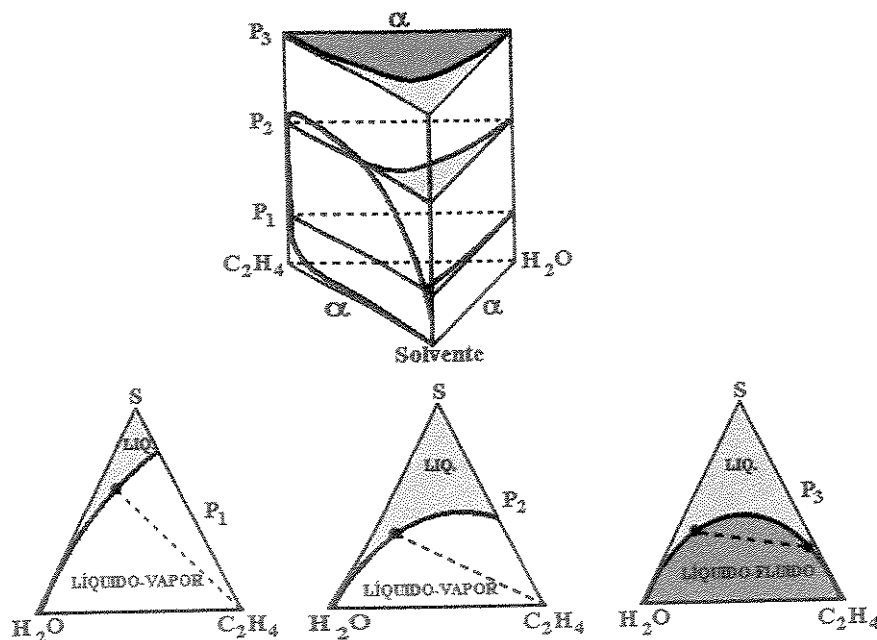


Figura 24. Diagrama de fases para uma mistura ternária a temperatura constante (adaptado de McHugh e Krukonis, 1986).

Neste diagrama é possível observar diferentes situações de equilíbrio para uma mistura de água, etileno e um solvente orgânico. No plano que corta o diagrama passando pela pressão atmosférica (P_1), observa-se que a água é miscível em qualquer proporção com o solvente orgânico e que o etileno é insolúvel em água, porém pouco solúvel no solvente orgânico. A curva formada pela linha contínua representa a curva de solubilidade do sistema. Já no plano que passa por P_2 , onde a pressão do sistema é pouco inferior a pressão crítica do etileno, o etileno continua sendo pouco solúvel em água, porém sua solubilidade no solvente orgânico é consideravelmente aumentada.

Quando o sistema é submetido a uma pressão P_3 , acima da pressão crítica da mistura binária solvente orgânico/etileno, observa-se que o etileno torna-se totalmente miscível com o solvente orgânico e mantém a imiscibilidade com a água. Nesta condição, é possível destacar a presença de duas fases em equilíbrio: fluido

binário (solvente orgânico/etileno) e fração líquida (solvente orgânico e água). Quando por exemplo, o solvente orgânico é etanol e o gás o dióxido de carbono, o sistema pode ser empregado para efetuar a separação quantitativa da mistura etanol/água.

Os valores de P , T e α podem também ser plotados em um diagrama que expresse os parâmetros supercríticos de uma mistura binária ou ternária. Pöhler e Kiran (1997), determinaram as curvas de pressão e temperatura críticas para a mistura etanol-dióxido de carbono em função da fração molar, conforme figura 25.

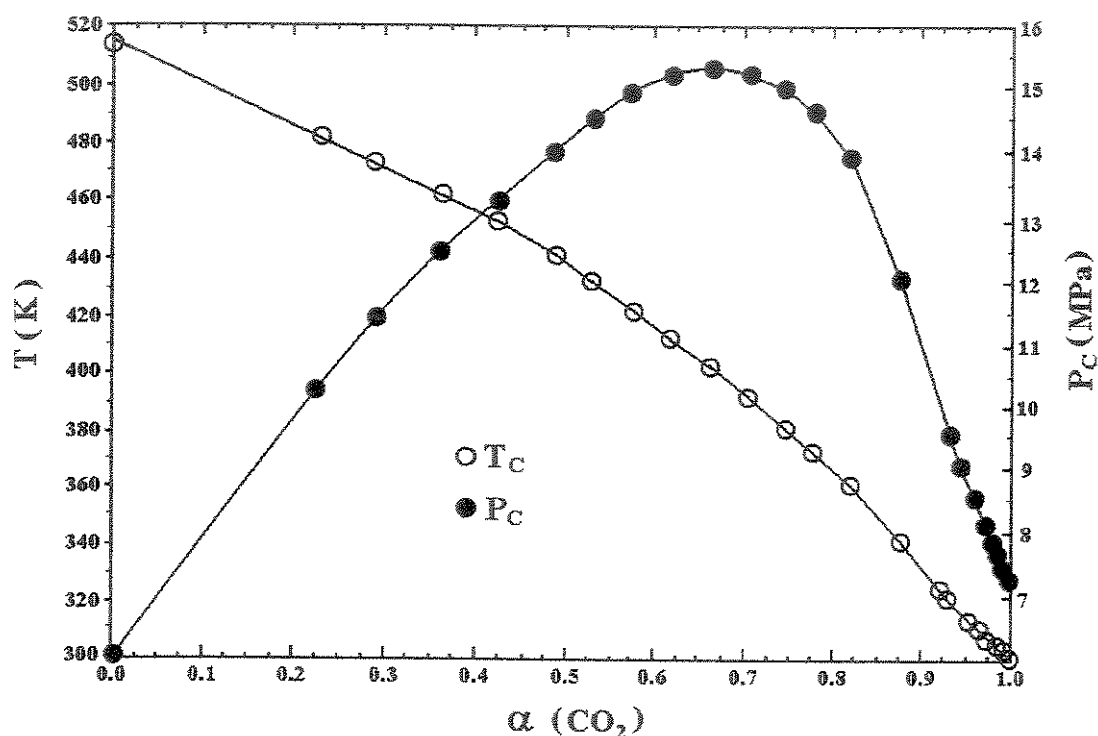


Figura 25. Diagrama $T_c \times P_c$ para a mistura etanol-dióxido de carbono, a partir dos dados de Pöhler e Kiran (1997), Gurdial e col. (1993); Ziegler e col. (1995). 1 MPa = ~10 bar. (Pöhler, 1997)

Neste diagrama é possível observar que embora a pressão crítica da mistura atinja valores bem superiores aos das substâncias puras, a temperatura crítica varia quase linearmente entre os valores extremos de fração molar.

Motivados pela crise do petróleo no início dos anos 70, diversos pesquisadores americanos estudaram a separação da mistura etanol/água utilizando um sistema no qual o dióxido de carbono, no estado supercrítico, removia o etanol presente na solução. O princípio utilizado era o mesmo aqui discutido para a mistura genérica etileno/solvente orgânico/água. Embora o sistema tenha se mostrado viável técnica e economicamente, os projetos de fermentação visando a produção de etanol como combustível, não foram implantados nos Estados Unidos (McHugh e Krukonis, 1986). Gilbert e col. (1986) determinaram a composição das fases de um equilíbrio gás-líquido envolvendo diversas frações molares da mistura ternária etanol-água-dióxido de carbono, a pressões de 10,2, 13,6 e 17,0 MPa. Nestas condições, foram determinadas as frações molares de cada componente da mistura nos pontos de mistura crítica a 35, 50 e 65 °C. A figura 26 apresenta o diagrama obtido para esta mistura a 35 °C e pressão de 10,2 MPa.

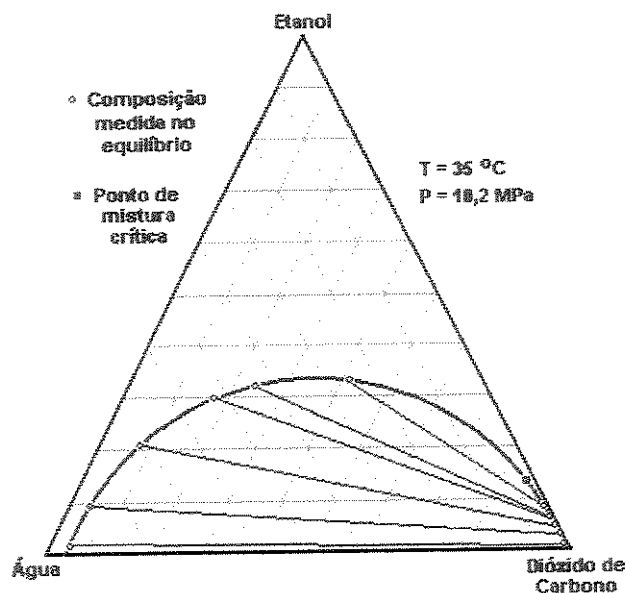


Figura 26. Diagrama para a determinação da composição das fases de um equilíbrio gás-líquido envolvendo a mistura ternária etanol-água-dióxido de carbono (Gilbert e col., 1986).

Neste trabalho os pesquisadores comprovaram a eficiência do CO₂ no estado supercrítico em remover etanol da água, especialmente quando se empregam temperaturas moderadas.

1.7 - Otimização das condições de extração

Uma extração SFE ocorre pelo contato direto da matriz com o fluido supercrítico estático (método estático), em uma cela de extração, ou quando o fluido percola através da matriz (método dinâmico). O modo estático permite uma melhor difusão do fluido na matriz, porém na extração dinâmica a saturação do fluido é evitada proporcionando assim, uma melhor recuperação e extrações em menor espaço de tempo (Camel, 1993; King, 1989).

Dois parâmetros básicos em SFE são a recuperação da substância a ser extraída, a qual representa a proporção entre a quantidade de soluto extraída em relação a quantidade inicial, normalmente expressa em porcentagem de massa; e a taxa de extração, representada pela recuperação por unidade de tempo a uma dada velocidade do fluido através da cela.

A realização de uma extração de um soluto específico requer a otimização de diversos parâmetros tais como: pressão, temperatura da cela, possibilidade de adição de um modificador orgânico ao fluido e variação no fluxo do fluido.

1.7.1 - Influência da pressão

Quatro fatores são extremamente importantes para se compreender o comportamento do soluto quando este interage com o fluido durante a extração (Giddings e col., 1968, 1969; Roop e Akgerman, 1989):

- 1º) A miscibilidade da mistura, que corresponde à pressão em que ocorre partição entre soluto e solvente (fluido).
- 2º) A pressão na qual o máximo de solubilidade é atingido.
- 3º) O intervalo de pressão de fracionamento, que corresponde à região onde miscibilidade e solubilidade máximas são atingidas, sendo que neste intervalo é possível extrair seletivamente um soluto pela escolha da pressão correta.
- 4º) O conhecimento das propriedades físicas do soluto, particularmente do seu ponto de fusão, uma vez que a maior parte dos solutos dissolve melhor quando está no estado líquido.

1.7.2 - Influência da temperatura

À pressão constante, a densidade do fluido supercrítico decresce com o aumento da temperatura. Por outro lado, a temperatura também afeta a volatilidade do soluto, e por este motivo, é difícil prever o comportamento do soluto com a elevação da temperatura. Para solutos não voláteis, o aumento da temperatura pode resultar em um decréscimo na recuperação da extração, devido a perda de solubilidade (Roop e Akgerman, 1989).

1.7.3 – Influência do modificador

A substância mais utilizada como fluido supercrítico é o CO₂, o qual apresenta vantagens tais como: baixo custo, não tóxico, não explosivo e baixa temperatura e pressão críticas (31,1°C e 72,8 bar). No entanto, a baixa polaridade do CO₂ limita seu uso a extração de solutos apolares, ou moderadamente polares. Assim, pequenas quantidades de um solvente orgânico polar, denominado "modificador", são usualmente adicionadas ao fluido supercrítico para extrações de solutos polares. A natureza do modificador depende da natureza do soluto a ser extraído (Walsh e col., 1987). Misturas binárias de CO₂ e um solvente orgânico são freqüentemente utilizadas em estado subcrítico, apesar de os coeficientes de difusão serem menores do que no estado supercrítico. A viabilidade de processos que empregam fluidos no estado supercrítico pode ser atribuída em grande parte a possibilidade de emprego de co-solventes.

1.7.4 - Influência do fluxo do fluido

A velocidade com que o fluido supercrítico flui através da cela tem uma forte influência na eficiência da extração. Fluxos menores favorecem uma maior difusão do fluido pela matriz. O fluxo do fluido pode ser expresso pela velocidade linear do mesmo e é dependente da geometria da cela e do diâmetro do restritor utilizado (Furton e Lin, 1992).

1.8 - Instrumentação em SFE

De maneira simplificada, um sistema para extrações com fluido no estado supercrítico consiste de uma fonte que pressuriza o fluido de extração, um reator ou cela de extração, um restritor de pressão e um frasco coletor. Fontes

tradicionais de fluido supercrítico podem substituir o sistema de pressurização e consistem de tanques (ou reservatório, ou ainda torpedo) que contém gás pressurizado que é liberado para o reator. Estes sistemas possuem a desvantagem de necessitar de um módulo de aquecimento do tanque de gás, a fim de garantir pressões críticas. O recebimento do extrato é, usualmente, acompanhado pela redução de pressão do fluido na saída do reator. Entretanto a separação de fases do soluto dissolvido e do fluido supercrítico, pode ser efetuada pela variação de temperatura do fluido na saída do sistema.

Os sistemas para extração com fluido supercrítico dividem-se basicamente em cinco partes: sistema de pressurização, cela de extração, forno, restritor e vaso coletor. Destes componentes, o sistema de pressurização e o restritor são os mais importantes, uma vez que alta pressão e controle do fluxo é que garantem as condições para se atingir pressões críticas, já que normalmente as temperaturas críticas dos fluidos mais utilizados são baixas.

1.8.1 - Sistemas de pressurização

O desenvolvimento de bombas de alta pressão nas últimas décadas tem possibilitado a construção de sistemas SFE que operam a pressões de até 2000 bar. Os dois tipos de bomba mais utilizados em SFE são a bomba pneumática, utilizada por Giddings e colaboradores (Myers e Giddings, 1966; Balenovic e col., 1969) no início dos anos 70 e a bomba tipo seringa, adaptada para altas pressões por Novotny e colaboradores (Novotny e col., 1981). As bombas tipo seringa apresentam o inconveniente de operar com volume limitado de fluido e são recomendadas apenas para experimentos em que a extração ocorre em curtos intervalos de tempo, uma vez que o reabastecimento da seringa implica em interrupção do processo.

O booster é uma bomba pneumática composta de dois cilindros de diâmetros diferentes, tendo em seu interior um pistão de áreas diferentes nas extremidades. A razão entre as diferentes áreas do pistão define o fator de amplificação entre os cilindros de baixa e alta pressão e também a relação entre os fluxos dos gases nos dois cilindros. Na prática uma relação que varia entre 5 e 10 entre as duas áreas do pistão é recomendada por razões de segurança, preservação dos conectores e anéis a alta pressão, compressibilidade do fluido e baixas dimensões do sistema. Ao contrário da bomba tipo seringa, o booster pode trabalhar por longos períodos, uma vez que normalmente é acionado por um compressor de ar, o que possibilita o planejamento de experimentos de longa duração.

Para fluidos compressíveis, um parâmetro relevante para o bom funcionamento de uma bomba seringa ou booster é o fator de compressibilidade (x), que pode ser calculado pela seguinte expressão (Lee e col., 1990).

$$x = \frac{\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)}{P - P_0}$$

onde V_0 e V são os volumes inicial e final do fluido na bomba e P_0 e P as pressões inicial e final de trabalho da bomba. O fator de compressibilidade para o CO_2 , que é de $7,3 \times 10^{-4} \text{ ml.atm}^{-1}$ a 25°C , sofre uma redução para $4,5 \times 10^{-4} \text{ ml.atm}^{-1}$ quando o cilindro da bomba tipo seringa ou booster tem sua temperatura reduzida para 10°C , indicando a dependência da compressibilidade em relação à temperatura (Stevenson e col., 1978; Fields e Lee, 1985).

1.8.2 – Restritor

O uso de restritor tem por finalidades o controle do fluxo do fluido supercrítico durante a extração e a manutenção da pressão no reator. Os sistemas para extração com fluido supercrítico utilizam basicamente dois tipos de restritores: fixo ou variáveis.

Os restritores fixos normalmente são confeccionados com capilares de sílica fundida de dimensões empiricamente selecionada para pressão e fluxos desejados. A geometria de um restritor de sílica fundida também pode ser variável, dependendo da matriz e da substância a ser extraída e principalmente do sistema de pressurização utilizado. Já os restritores variáveis têm como vantagem a possibilidade de se efetuar variações na velocidade linear do fluido, e têm aplicação especialmente em sistemas em que a extração de mais de uma substância é desejada. Os tipos mais comuns de restritores variáveis são confeccionados com válvulas micrométricas de agulha. As principais desvantagens deste tipo de restritor estão no alto custo e necessidade de limpeza periódica (Jahn Wencłamiak, 1988).

1.8.3 – Forno

Os fornos utilizados em extrações SFE possuem geralmente dimensões reduzidas e são de baixa potência, uma vez que os fluidos mais utilizados possuem baixas temperaturas críticas. No entanto a estabilidade e a rapidez no aquecimento e resfriamento são necessárias. A possibilidade de se fazer extrações seletivas exige um sistema de controle eletrônico programável para a obtenção de rampas de aquecimento. Alguns sistemas, como o que foi utilizado neste trabalho, permitem o aquecimento do reator diretamente por uma resistência tipo “cinta”. Nestes casos, a

troca de calor ocorre de maneira mais eficiente, o que permite a rápida obtenção de temperaturas altas.

1.8.4 – Reator

Os reatores, ou celas de extração, são geralmente confeccionados a partir de um tubo de aço inox. A amostra é introduzida em seu interior e então o reator é conectado a bomba de pressurização e ao restritor, sendo submetido posteriormente ao aquecimento.

A geometria do reator é um fator importante para a eficiência da extração pois, para um determinado fluxo, a velocidade linear do fluido é variável para diversas relações diâmetro/comprimento em reatores de mesmo volume. Melhores resultados são geralmente obtidos quando se utiliza reator curto e de diâmetro grande, quando as velocidades lineares do fluido são menores. No entanto, em alguns casos particulares, a extração pode ser aumentada utilizando-se reatores longos e de pequeno diâmetro, ou seja, com o aumento da velocidade linear do fluido. Estes resultados podem ser explicados pelo aumento das turbulências no fluido, dentro do reator, proporcionando condições de melhor transferência de massa (Novotny e col., 1981).

1.8.5 - Vaso Coletor

O vaso coletor recebe a substância extraída e o fluido proveniente do restritor e, geralmente, não têm geometria e especificação de materiais mais recomendados. No entanto, problemas em aprisionar os compostos que saem

juntamente com o fluido são comuns devido ao grande aumento no volume do fluido quando este passa por uma redução na pressão, após a saída do restritor. A utilização de fluidos voláteis ou gasosos, como o CO₂, são recomendados sempre que possível, pois a separação entre o soluto e o solvente torna-se mais facilmente realizada, normalmente no próprio vaso coletor.

1.9 - Extração de lignina com fluido supercrítico

A utilização de fluido supercrítico para o tratamento de materiais lignocelulósicos surge na literatura especializada no final dos anos setenta. Estes trabalhos, conforme relatados por Li e Kiran (1988), dedicavam-se a liquefação e gaseificação de madeiras por meio de pirólise empregando-se solventes em condições supercríticas.

A aplicação de condições supercríticas e, mesmo subcríticas, em processos de deslignificação e polpação podem trazer benefícios tanto econômicos como ambientais quando comparado ao processo de polpação Kraft, que é o mais amplamente empregado em escala industrial (Kiran e Balkan, 1994). Nestes casos, o uso de condições sub ou supercríticas deve ser considerado de forma a permitir que a mistura solvente (ou fluido) possa reagir em alguma extensão com a lignina e dissolver os derivados gerados no processo. O uso de co-solventes orgânicos pode ainda ser empregado para diminuir as pressões e temperaturas críticas do processo. Na situação ideal, a lignina e os demais componentes dos tecidos vegetais solubilizados seriam obtidos na forma sólida, após a despressurização do sistema coletor. A recuperação dos extratos na forma sólida eliminaria os dispendiosos sistemas de recuperação de reagentes inorgânicos empregados no processo Kraft, bem como o uso de sulfeto, o qual é responsável pela formação de mercaptanas. Como vantagem adicional, a lignina seria totalmente recuperada e poderia ser empregada em outras aplicações (Kiran e Balkan, 1994).

O conhecimento gerado pelos estudos realizados com o uso de solventes orgânicos em processos de polpação (processos organossolve) servem de base para a escolha de co-solventes adequados para os sistemas sub e supercríticos.

Os processos organossolve já encontram-se descritos em várias revisões e, alguns deles (ALCELL, ACETOSOLV, ORGANOCELL e ASAM) alcançaram nível de operação industrial (Aziz e Sarkanen, 1989; Curvelo, 1992; Curvelo e De Groote, 1992; Jonhansson e col., 1987; Paszner e Cho, 1989a,b; Sarkanen, 1990). A limitação dos processos organossolve para a polpação de madeiras de coníferas, o uso de catalisadores ácidos (pelo menos em alguns processos), a falta de aplicações mais nobres para a lignina recuperada e a elevada eficiência do processo Kraft, além de outros motivos, têm limitado o uso dos processos organossolve.

A utilização de pressões mais elevadas em substâncias gasosas (à temperatura e pressão ambientes), associadas às características das condições supercríticas (alta difusibilidade sem perda da capacidade solvente) pode originar processos mais econômicos, eficientes e adequados do ponto de vista ambiental.

Calimli e Olcay (1978) reportaram o tratamento de abeto (*spruce wood*) com diferentes solventes em condições supercríticas. O emprego de acetona, tetraidrofurano, dioxano e tolueno produziram perdas de massa de 35, 62, 73 e 68%, respectivamente.

O tratamento de bétula (*birch wood*) por solventes no estado supercrítico foi descrito por Koll e colaboradores (1979). Os solventes empregados por estes autores, com a respectiva percentagem de perda de massa observada (indicada em parênteses) foram: éter etílico (20,8%), n-pentano (24,3%), 2-propanol (24,6%), acetona (22,8%), metanol (25,3%), etanol (21,8%), acetato de etila (36,8%), 2-butanol (31,0%), 1-propanol (32,5%) e 2-metil-1-propanol (39,6%). A perda de massa obtida com o uso de éter etílico e n-pentano foram devidas, exclusivamente, à degradação da fração de polissacarídeos. O uso de acetona levou à uma perda de massa de 23,7% da fração original de polissacarídeos e de 18,6% da fração original

de lignina. O uso de acetato de etila levou à uma degradação preferencial da fração de polissacarídeos (43% da fração original destes componentes) com apenas 9,4% de degradação da fração correspondente à lignina. O emprego de álcoois produziu perdas de massa comparáveis às obtidas para os demais solventes, mas estes solventes foram mais efetivos em promover a degradação da fração correspondente à lignina. Os resultados obtidos por estes autores indicam perdas de massa devidas à fração de lignina na ordem de 30% para 2-propanol; 47% para metanol e etanol; 38,5% para 2-butanol e 58% para 1-propanol e 2-metil-1-propanol. A melhor performance obtida com o uso de álcoois pode ser atribuída ao caráter polar e à presença de hidrogênios ácidos nestes solventes. A manutenção ou redução dos teores originais de lignina não significa que a mesma não tenha sofrido alteração significativa em sua estrutura, mas sim que o processo produziu pouca quantidade (ou nenhuma, nos casos da manutenção dos teores originais) de materiais voláteis ou solúveis no solvente empregado.

O efeito da pressão e da temperatura no tratamento de madeira de cedro (*western red cedar*), isoladamente, com acetona e metanol no estado supercrítico foi estudado por McDonald e colaboradores (1983). No estudo realizado com acetona, o aumento da temperatura, à pressão constante de 100bar, levou a uma maior perda de massa, a qual foi de 41% a 260°C e de 75% a 350°C; o aumento da pressão produziu efeito semelhante, sendo a perda de massa igual a 91% quando o experimento foi realizado à temperatura de 350°C e pressão de 280bar. Os resultados obtidos com o uso de metanol apresentaram a mesma tendência; obtendo-se perdas de massa iguais a 28, 72 e 96%, quando os experimentos foram realizados, a 260°C e 100bar, 350°C e 100bar e 350°C e 280bar, respectivamente.

Devido às elevadas temperaturas empregadas nos experimentos acima citados (250 a 340°C no trabalho de Calimli e Olcay (1978), 250 a 280°C no trabalho de Koll (Koll e col., 1979) e 260 a 350°C no trabalho de McDonald (1983)), o tratamento não é seletivo, degradando de maneira irreversível a estrutura fibrosa da madeira empregada. Estes tratamentos constituem-se como alternativas aos

processos tradicionais de destilação da madeira, produzindo óleos e resíduos sólidos para uso como combustíveis ou como matéria prima para usos diversos.

O emprego de temperaturas mais baixas, mas ainda no estado supercrítico, também foi reportado por estes e outros autores. O uso isolado de dióxido de carbono no tratamento de madeira de pinheiro (*pine*) foi reportado por Froment (1981). Este autor empregou CO₂ à temperatura de 40°C e 81 bar de pressão (condições experimentais muito próximas do ponto crítico, T_c = 31,1°C e P_c = 72,8bar) e obteve apenas 3,9% de perda de massa, valor este que limita o uso isolado deste fluido, pelo menos nas condições empregadas no trabalho citado.

McDonald e col. (1983) também empregaram temperaturas baixas no tratamento de madeira de pinheiro (*southern pine*) com propano, óxido nítrico, etileno e dióxido de carbono. O tratamento com propano à temperatura de 105°C e 210bar levou à uma perda de massa de 18,8%. O uso de óxido nítrico à temperatura de 45°C levou a perdas de massa de 6,8 e 14,2%, a pressões de 210 e 620bar, respectivamente. O mesmo efeito foi observado com o uso de etileno à temperatura de 15°C, na qual foram registradas perdas de massa de 2,3 e 6,9%, a pressões de 210 e 620bar, respectivamente. As mesmas pressões foram empregadas no estudo realizado com CO₂ à temperatura de 40°C, sendo as perdas de massa iguais a 2,1% na menor pressão e 5,6% na maior pressão. Ainda que significativos, estes incrementos de rendimento não habilitam o uso isolado destes fluidos.

O uso de alguns sistemas solventes mistos também já foi descrito na literatura, merecendo destaque o uso de água. A adição de 1 a 33% de água, em combinação com dióxido de enxofre, foi estudada por Vick Roy e Converse (1985) para o tratamento de uma mistura de madeiras, 90% bétula (*birch*) e 10% bordo (*maple*). O estudo foi realizado em condições supercríticas, considerando-se as propriedades do dióxido de enxofre puro (T_c = 100°C e P_c = 78,8bar). Estes autores obtiveram perdas de massa de 79,2% à temperatura de 170°C e 79,2bar e 87,4% à temperatura de 180°C e 87,4bar. A elevada perda de massa obtida pode, neste caso, ser atribuída à extensiva hidrólise dos polissacarídeos e da lignina e à possível ocorrência de sulfonação destes materiais.

O uso de sistemas solventes reativos foi também estudado por Beer e Peter (1986) no tratamento de madeira de abeto (*spruce wood*). Estes autores empregaram mistura de 80% metilamina e 20% água, à temperatura de 180°C e 100bar e registraram uma perda de massa de 40%, valor este muito baixo se consideradas as características reativas da mistura solvente empregada.

Em um extensivo trabalho sobre o comportamento de materiais lignocelulósicos em sistemas supercríticos, Li e Kiran (1988) descreveram a solubilidade de açúcares, polissacarídeos e lignina Kraft em eteno, dióxido de carbono, óxido nitroso, amônia, metilamina e n-butano. Trabalhando sempre em condições supercríticas com 2 horas de tratamento, os autores reportaram que a dissolução de xilose, glicose, arabinogalactana, xilana, celulose e lignina Kraft em eteno a 40°C e 280bar foram sempre inferiores a 0,2%. A solubilidade destes compostos (xilana não foi ensaiada) em dióxido de carbono, em temperaturas e pressões similares, não alcançou 1%, exceto para a lignina que apresentou 5,3% de perda de massa durante o tratamento realizado. O comportamento exibido com o uso de n-butano e óxido nitroso foi igualmente pouco expressivo. Os açúcares apresentaram elevadas taxas de dissolução em amônia e metilamina. Nas condições empregadas, ~140 e 160°C para amônia e ~200°C para metilamina, os autores conseguiram dissolver 68,1 e 75,4% da massa inicial de xilose, respectivamente em amônia e metilamina. Nas mesmas condições experimentais, os valores obtidos para a glicose foram de 98,7 e 86,9%, respectivamente em amônia e metilamina. A dissolução dos polissacarídeos e da lignina nestes dois fluidos foi significativamente menor (da ordem de 15 a 30%), exceto para a dissolução de arabinogalactana em metilamina, que atingiu 86,9%. Os melhores rendimentos de dissolução obtidos podem ser atribuídos ao uso combinado de maiores temperaturas e à reatividade dos fluidos empregados. O uso destes fluidos para o tratamento de abeto vermelho (*red spruce*), bordo (*sugar maple*) e pinheiro (*white pine*) produziu perdas de massa muito pequenas, destacando-se novamente o uso de amônia e metilamina, que produziram valores da ordem de 10 a 25%.

Neste mesmo trabalho, são apresentados os resultados relativos ao estudo do tratamento da madeira de abeto vermelho (*red spruce*) com sistemas binários e um sistema ternário de solventes. Dentre os sistemas binários, merece destaque o uso das misturas dióxido de carbono – etanol e etanol – água. O sistema dióxido de carbono – etanol (fração de molar de $\text{CO}_2 = 0,76$) foi estudado nas condições supercríticas ($T = 167^\circ\text{C}$ e $P = 325\text{bar}$) e levou à dissolução de 4,8%, após 2 horas de tratamento. O uso da mistura dióxido de carbono – água foi estudado em duas diferentes composições (fração molar de CO_2 igual a 0,39 e 0,88) e com temperatura igual a 190°C (abaixo da supercrítica para a composição contendo 0,39 de CO_2) e pressão de 290bar. A perda de massa obtida foi muito afetada pela composição da mistura solvente, tendo sido reportados valores de 35,9% e 17,5%, respectivamente para a mistura com maior e menor conteúdo de água. A mistura solvente etanol – água foi estudada a 190°C e 290bar (temperatura inferior a supercrítica) em duas diferentes composições, contendo frações molares de água iguais a 0,91 e 0,52. O emprego de maior percentual de água levou à dissolução de 41,4% da massa original de madeira, enquanto a mistura com menor conteúdo de água produziu perda de massa igual a 32,4%. A mistura ternária dióxido de carbono/água/etanol (frações molares de CO_2 e de H_2O iguais a 0,91 e 0,022, respectivamente) foi empregada nas mesmas condições que às anteriormente citadas para o sistema etanol/água (condições supercríticas para a mistura) e levaram à dissolução de 19,3% da madeira original presente no reator.

O estudo descrito acima foi complementado com resultados de análise termogravimétrica e de espectroscopia no infravermelho. Os termogramas apresentados demonstram claramente que a degradação de polissacarídeos presentes na madeira inicia-se por volta de 200°C e torna-se muito significativa após 250°C . Esta limitação é particularmente importante nos estudos de deslignificação, nos quais a fração celulósica deve ser preservada ao máximo. Dentre os sistemas estudados, aqueles que se mostraram mais seletivos para a remoção de lignina foram amônia, a mistura binária dióxido de carbono – água e a mistura ternária, todos realizados à temperatura de 190°C .

Em continuação ao trabalho comentado acima, Li e Kiran (1989a,b) descreveram a utilização de metilamina e metilamina – óxido nitroso para a deslignificação de abeto vermelho (*red spruce*) no intervalo de temperatura de 50 a 197°C e pressões de 4 a 275bar. Nas melhores condições experimentais empregadas (185°C, 275bar e 2h de extração), os autores reportam valores de deslignificação da ordem de 75% e perda de massa total igual a 28% com o uso de metilamina. O emprego combinado deste fluido com óxido nitroso levou a resultados menos satisfatórios. A performance dos dois sistemas estudados foi sensivelmente melhor quando as temperaturas empregadas foram superiores à supercrítica.

Goto e colaboradores (1990) estudaram a cinética e a transferência de massa na extração supercrítica de pinho branco (*white fir*) com álcool terc-butilíco. A maior extensão de deslignificação (~55%) foi obtida à temperatura de 277°C e pressão de ~60 bar. Apesar dos baixos rendimentos de deslignificação, este estudo revelou que a velocidade de extração aumenta com a temperatura e com a pressão, ao mesmo tempo em que se mostrou independente do tamanho de partícula e do fluxo de solvente.

Bludworth e Knopf (1993) usaram misturas de amônia e água no estado supercrítico em um estudo de deslignificação de álamo amarelo (*yellow poplar*). Os resultados obtidos neste estudo indicaram que o conteúdo de água e a temperatura foram os fatores que mais afetaram a extensão de deslignificação. Os autores reportaram a extração de 70% de lignina em experimento realizado por uma hora a 200°C e 272 bar com solução contendo 20% de água. O emprego de amônia foi também estudado por Weimer e col. (1986) para a deslignificação de madeira. Estes autores sugerem que a ocorrência de amólise das ligações existentes entre a lignina e carboidratos é a responsável pelo bom desempenho deste solvente.

O uso de altas pressões e misturas binária e ternária de ácido acético, água e dióxido de carbono supercrítico foram empregados por Kiran e Balkan (1994) para a deslignificação de abeto vermelho (*red spruce – picea Rubens*). Estes autores utilizaram cavacos (dimensões inferiores a 7mm) desta madeira e diferentes proporções ácido acético/água e ácido acético/dióxido de carbono. As extrações

foram realizadas empregando-se uma relação solvente:madeira igual a 5mL/g, com aproximadamente 3g de cavaco sendo empregado em cada experimento. As extrações realizadas com ácido acético/água empregaram diferentes composições destes solventes e pressões desde 1,4 a 250 bar, temperaturas no intervalo de 120 a 180°C e tempos de extração variando desde ½ a 3 horas. Os autores reportaram que a 180°C, 250 bar e 3 horas de extração, o uso de ácido acético no intervalo de fração molar desde 0,73 a 0,41 (90 a 70% em volume), torna a mistura mais seletiva para extração de lignina, tendo sido obtidas perdas de massa da ordem de 50% e extensão de deslignificação superior a 90%. Na composição mais eficiente (0,73 em ácido acético) foram registrados 53% de perda de massa e 93% de deslignificação.

O estudo foi também realizado com o uso de pressões mais baixas (14 bar), para que se pudesse fazer uma comparação com os sistemas organossolve, os quais operam em pressões desta ordem de grandeza. Nestas condições, a eficiência foi bastante inferior. Foram obtidas perdas de massa no intervalo de 20 a 35%, correspondendo a extensões de deslignificação sempre inferiores a 50%. Para pressões superiores a 140 bar, o efeito desta sobre a perda de massa e deslignificação foi pouco significativo.

O efeito do tempo de reação foi estudado no intervalo de ½ a 3 horas, a 180°C e 250 bar, empregando-se a composição solvente contendo 0,73 mol % de ácido acético. Como esperado, os melhores resultados foram obtidos com tempos maiores de extração. A extensão de deslignificação obtida com 1/2 hora atingiu cerca de 70% e após 2 horas já foi superior a 90%.

O estudo do efeito da temperatura também apresentou o comportamento esperado, tendo sido estudado com a mistura solvente mais efetiva, pressões de 140 bar e 3 horas de reação. A variação da temperatura de 120 para 150°C levou a um incremento de deslignificação de 20 a 70%, tendo alcançado 90% a 180°C. Os autores atribuem este forte efeito da temperatura à passagem da temperatura de transição vítrea da lignina, situada, segundo dados da literatura, entre 160-185°C (Fengel e Wegener, 1984).

A mistura ácido acético/dióxido de carbono foi estudada em todo o intervalo de composição solvente, empregando-se 180°C, 250 bar e 3 horas de reação. A maior perda de massa (35%) foi verificada para o uso de ácido acético puro, correspondente a 59% de deslignificação. O uso de dióxido de carbono puro não produziu perda de massa mensurável.

O estudo com a mistura ternária foi realizado mantendo-se constante a proporção ácido acético/água e variando-se a quantidade de dióxido de carbono frente a esta. O melhor resultado foi o correspondente ao experimento realizado sem dióxido de carbono, ou seja, mistura binária ácido acético/água (fração molar 0,73/0,27), embora a adição de até 11% (em moles) de dióxido de carbono não tenha produzido resultados muito piores (cerca de 53% de perda de massa e 89% de deslignificação).

Um aspecto muito relevante deste trabalho de Kiran e Balkan, foi o estudo microscópico realizado a partir das polpas obtidas. As amostras foram impregnadas com parafina e preparadas para análise em microscópio eletrônico, tendo sido obtidas imagens com 1.000 e 3.000 vezes de ampliação. A análise das imagens permite a verificação da separação das fibras devido à dissolução da lignina antes presente na lamela média e o colapso das fibras, o qual ocorre quando a deslignificação é também significativa na parede celular. A amostra tratada com ácido acético/água (0,73/0,27) a 180°C, 250 bar e 3 horas de reação, apresenta estes dois fenômenos, enquanto que as polpas obtidas com o emprego de ácido acético puro, água pura e solução contendo 0,27 mol% de ácido acético, apresentam apenas a ocorrência de dissolução de lignina da lamela média. À baixas pressões, a deslignificação limita-se também à região da lamela média.

O uso de dioxano em mistura com diferentes conteúdos de água e na presença de pequenas quantidades de ácido mineral tem lugar de destaque nos estudos de isolamento e de caracterização de ligninas. O método de Pepper e colaboradores (1959, 1961a,b), também chamado de acidólise, produz amostras de lignina com poucas modificações estruturais quando comparada à lignina "in situ" (protolignina). Considerando estes antecedentes, Machado e colaboradores

(1994, 1996) estudaram a extração reativa de lignina de madeira de *Eucalyptus globulus* empregando dioxano puro e misturas dioxano com dióxido de carbono, a pressões de 170bar, temperaturas de 160, 170 e 180°C e tempo de residência de 300 minutos. Nos experimentos realizados com dioxano puro, o aumento da temperatura produziu pequeno efeito sobre as taxas de remoção de hemiceluloses e de lignina. A dissolução de hemiceluloses situou-se sempre no intervalo de 95 a 100% e a remoção de lignina limitou-se ao intervalo de 40 a 45%. Para a celulose, o efeito foi mais significativo, sendo da ordem de 5%, às temperaturas mais baixas e de até 67% na maior temperatura estudada (180°C).

O estudo do tempo de residência da amostra no reator foi realizado a 170°C e indicou que a remoção de lignina aumenta até os primeiros 120 minutos e a remoção de hemiceluloses foi praticamente completa com 300 minutos de extração reativa. A esta temperatura, a extração de celulose foi sempre inferior a 7%.

O efeito da presença de dióxido de carbono foi estudado pelos autores a 170 bar e 170 °C, com tempo de residência de 300 minutos. A vazão de dioxano foi fixada em 1,38 g/min e a vazão de dióxido de carbono variada desde 0,58 a 5,23 g/min, para produzir as diferentes misturas de solventes. A extração de lignina aumenta com o aumento da concentração de dioxano, atingindo seu valor máximo (49%) em dioxano puro. A extração de hemiceluloses entretanto, atinge seu máximo (100%) com um conteúdo de 54,5% de dioxano na mistura solvente. No intervalo estudado, a extração de celulose foi sempre inferior a 11%. Nas mesmas condições de pressão, temperatura e tempo de residência, os autores estudaram também o efeito do fluxo de dioxano, em experimentos empregando apenas este solvente. A maior extensão de deslignificação foi encontrada para o fluxo de 2,1g/min, no qual atingiu-se 75% de deslignificação. Com este mesmo fluxo, a extração de hemiceluloses atinge 60% de seu valor inicial, embora tenha alcançado 100% quando um fluxo de 0,41 g/min foi empregado. Em todo o intervalo estudado (0,41 a 3,0g/min) a extração de celulose foi sempre inferior a 13%.

Nos estudos publicados de deslignificação, realizados em condições supercríticas, a utilização de cavacos industriais foi empregada em um único

trabalho. A utilização de serragem, comum na maior parte dos trabalhos, facilita a remoção de lignina, permitindo o acompanhamento da cinética de deslignificação e a influência das variáveis estudadas. No entanto, estes processos não levam a formação de polpa celulósica, uma vez que na serragem as fibras estão fragmentadas em grande extensão. Embora a utilização de água, presente na maioria dos processos de polpação, tenha importância tanto para a ocorrência das reações de hidrólise de lignina e de polissacarídeos, quanto para a dissolução de açúcares e da lignina extraída, alguns autores evitam o seu uso em sistemas que operam nas condições supercríticas. A utilização de água, na mistura co-solvente e em presença de dióxido de carbono, pode permitir que a formação de ácido carbônico seja explorada de maneira a evitar o uso de ácidos minerais, normalmente de difícil recuperação.

2 - OBJETIVOS

A utilização de técnicas de extração com fluido no estado supercrítico tem sido bastante citada como sendo eficiente nas mais diversas áreas de pesquisa. Embora poucos trabalhos tenham sido relatados com o emprego desta técnica em processos de polpação, os mesmos mostram que é possível extrair lignina com preservação da fração celulósica. Neste trabalho, estudamos processos de polpação de *Eucalyptus urograndis*, na forma de cavacos industriais, nas condições sub e supercríticas. Os objetivos específicos definidos para estudo apresentado nesta tese foram:

1. Estudo do efeito da presença de dióxido de carbono, nas condições sub e supercríticas, sobre o processo de polpação;
2. Estudo do efeito da utilização de co-solvente e da composição do mesmo sobre a eficiência do processo de polpação;
3. Estudo do efeito das variáveis temperatura, tempo, composição e fluxo do co-solvente sobre o processo de deslignificação em modo dinâmico;
4. Estudo do efeito das variáveis temperatura, tempo, composição e quantidade do co-solvente sobre o processo de deslignificação em modo estático;
5. Determinação da melhor relação massa de cavacos/volume de co-solvente em modo estático;
6. Caracterização química das polpas obtidas e,
7. Determinação das propriedades mecânicas das polpas obtidas.

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - Operação do sistema

Os experimentos visando o estudo da extração de lignina em condições sub e supercríticas, foram realizados em equipamento adquirido da *Supercritical Fluid Technologies, Inc.*, modelo *SFT-250 SFE/SFR System*, que permite a execução de operações de extração e/ou reação a pressões de até 10.000 psi (~680 atmosferas) e temperatura de até 300 °C.

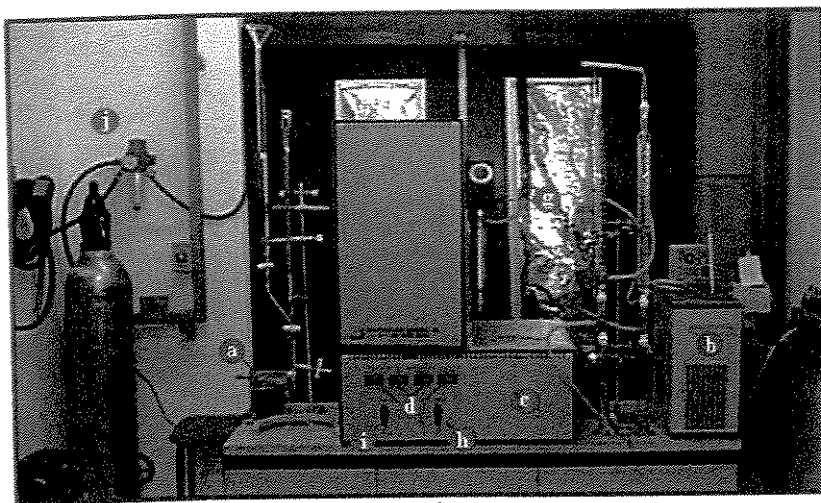


Foto 1

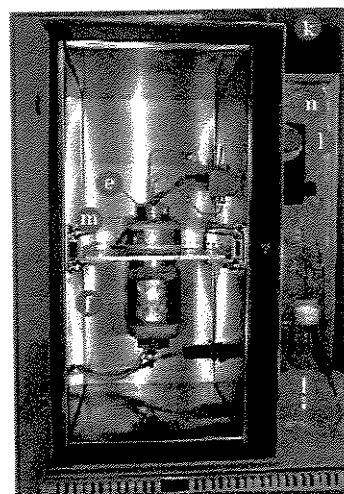


Foto 2

Foto 1. Sistema completo para extração e reação em condições sub e supercríticas.

Foto 2. Detalhe da instalação do reator.

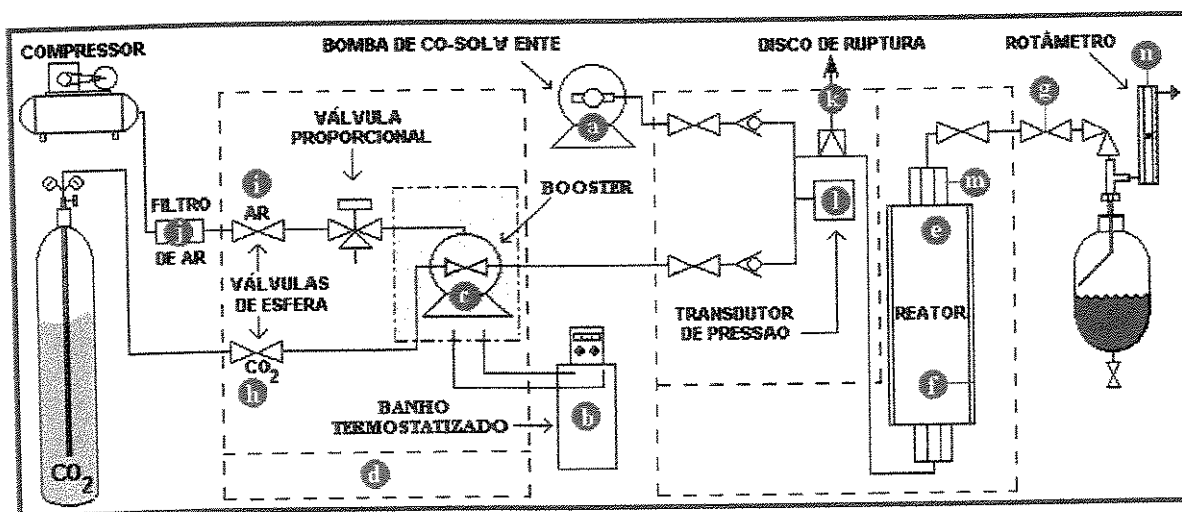


Figura 27. Esquema do sistema para extração em condições sub e supercríticas. As legendas correspondem aos componentes mostrados nas fotos 1 e 2.

Conforme pode ser observado nas fotos 1 e 2 e figura 27, o sistema é equipado com uma bomba micrométrica (a), marca *Eldex Laboratories, Inc.*, Modelo 30R2BEYC-D3, que permite a adição de co-solvente no reator com fluxo de até 8 mL/min. e um banho termostatzado (b), marca *PolyScience*, modelo 911, para resfriamento do booster (c).

O controle da pressão do reator, assim como das temperaturas do reator, da resistência tipo "cinta" e do restritor é feito eletronicamente (d).

O reator (e), instalado entre o booster e o restritor (g), é confeccionado em aço inoxidável na forma de tubo, dotado de termopar em seu interior e envolvido por uma resistência tipo "cinta" (f), também dotada de termopar. O gás é introduzido no reator por meio de um registro (h) de entrada, instalado no painel frontal. As altas pressões são atingidas quando o booster é acionado pelo ar comprimido que é liberado por um registro (i), também instalado no painel frontal. O ar comprimido é limpo e seco por um filtro de ar (j) antes de acionar o booster. O fluxo de CO₂ é monitorado por um rotâmetro (n).

O equipamento possui três dispositivos de segurança: um disco de ruptura na parte superior (k), que é rompido caso a pressão exceda a 11.500 psi; uma válvula elétrica (l), acionada manualmente pelo operador e uma válvula no reator (m), acionada pela ruptura do anel de vedação.

3.2 - Extração reativa da lignina

São colocados aproximadamente 10 gramas de amostra, em forma de cavaco e com teor de umidade conhecido, no reator que é fechado e instalado no forno do equipamento. O reator é fixado por quatro parafusos em um sistema de trilhos deslizantes e conectado a linha pela parte inferior (entrada) e ao restritor pela parte superior (saída). O restritor é mantido fechado até que a pressão de trabalho seja atingida e é aberto somente quando se trabalha no modo dinâmico, ou seja,

quando o fluido sub ou supercrítico e o co-solvente (quando for o caso) fluem pelo reator durante o experimento.

Instalado o reator, o registro de gás é aberto e o sistema tem a sua pressão elevada até que seja atingido o equilíbrio com o torpedo. A abertura do registro de ar comprimido provoca o acionamento do booster, que aumentará a pressão no reator por meio do bombeamento de gás, até que a pressão programada eletronicamente seja atingida. Uma vez atingida a pressão de trabalho, a bomba de co-solvente é ligada e o restritor é aberto, tendo sua vazão controlada manualmente e acompanhada pela leitura do rotâmetro. Acertada a vazão, inicia-se o aquecimento do restritor e da resistência que envolve o reator. Toda a operação de aquecimento é feita com base em programação eletrônica previamente realizada.

Um coletor (kitassato), instalado após o restritor, separa a fração líquida do gás utilizado, durante todo o processo de extração. Terminada a extração, a temperatura do reator é reprogramada e inicia-se a etapa de resfriamento, mantendo-se o fluxo de gás e de solvente e a pressão inalterados. Este procedimento tem por objetivo evitar a degradação térmica da polpa obtida, ou modificações no ambiente químico que poderiam levar a condensação da lignina extraída mas ainda presente no reator.

Terminada a etapa de resfriamento do reator, os fluxos de gás e de solvente são interrompidos e a temperatura do restritor e a pressão do reator são reduzidas às condições ambientes. O reator é então retirado e aberto e tem a polpa transferida para um béquer de 1.000 mL. À polpa são adicionados 500 mL de solução de NaOH 1% para que a lignina liberada, porém ainda presente na polpa, possa ser retirada por dissolução. Utilizando um desfibrador, marca Marconi, modelo MA 102/E, a polpa é submetida a uma agitação de 2.000 rpm, por aproximadamente 20 segundos.

Transfere-se então a polpa para um funil de Buchner, contendo um papel de filtro previamente tarado, e utilizando outros 500 mL de solução de NaOH 1% é efetuada a lavagem da polpa, sob pressão reduzida. Em seguida, lava-se a amostra com aproximadamente 1.000 mL de água destilada, a fim de remover

resíduos de NaOH. A polpa é então levada a estufa a 105°C até peso constante. A massa final, assim como o teor de umidade dos cavacos (aferida a cada 5 experimentos) são determinados em balança OHAUS modelo MB200. As determinações das massas iniciais e finais são empregadas no cálculo percentual de perda de massa ocorrida no tratamento. Em trabalhos relativos a polpação, os resultados são expressos como rendimento percentual. A solução de lavagem é acidificada com H₂SO₄ 1:1 (v:v) até precipitação da lignina extraída, que é posteriormente filtrada, seca e guardada para posterior análise.

A lignina residual é determinada pelo método Klason, segundo a Norma Tappi T 222 om-83. Para valores de Lignina Klason abaixo de 10%, a determinação é feita por meio do número Kappa, segundo a Norma ABTCP – IPT C5 - 1996. A extensão de deslignificação é determinada pelo emprego da equação abaixo:

$$Deslignificação(\%) = \frac{LK_m - (LK_p \times R/100)}{LK_m} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde: LK_m = Lignina Klason da madeira (%)
 LK_p = Lignina Klason da polpa (%)
 R = Rendimento do processo de polpação

3.3 - Análise de lignina por FT-IR - Método

As análises no infravermelho das ligninas obtidas nos dois sistemas solventes, dioxano/água e etanol/água, foram realizadas em um equipamento FT-IR Bomem, modelo MB102, empregando o método de pastilhas de KBr.

As pastilhas foram preparadas por prensagem de mistura KBr:lignina (~150mg:1mg) e os espectros foram registrados a partir de 16 varreduras com resolução de 4cm⁻¹.

3.4 - Grau de polimerização – Norma

As pastas celulósicas das amostras 45a a 55a foram dissolvidas em solução cuproetilenodiamina e tiveram a viscosidade determinada segundo a norma C26 – 1996 da ABTCP (IPT).

3.5 - Análise das polpas por microscopia ótica

As análises óticas foram feitas nas polpas produzidas com a utilização dos diferentes sistemas solvente, utilizando um microscópio Carl Zeiss, modelo Jeneval, com aumento de até 1.000x. As amostras foram preparadas por meio da dispersão de 5 mg de polpa em 50 mL de água.

3.6 - Composição de polissacarídeos nas polpas - Norma

O preparo das amostras 45a a 55a, para análise cromatográfica, foi feito segundo uma adaptação da Norma Tappi T 222 om-83. O procedimento consiste em submeter 1g de amostra seca a tratamento com 15 mL de ácido sulfúrico 72% à temperatura ambiente, por duas horas sob agitação e posterior pós-hidrólise com ácido sulfúrico 3% por cinco horas, sob refluxo.

Junto a solução de açúcares obtida, encontram-se presentes tanto a lignina solúvel quanto a insolúvel. Esta solução é então filtrada e o teor de lignina solúvel é determinado por espectroscopia na região do ultravioleta (280 e 215 nm). A lignina insolúvel (lignina Klason) também é determinada, segundo Norma Tappi T 222 om-83. A solução contendo os hidrolisados é submetida à filtração em membrana SEP PAK C₁₈ da Waters para separação da lignina solúvel e demais produtos de degradação. A demais condições da análise foram:

AÇÚCARES

Cromatógrafo - SHIMADZU, modelo CR 7A.

Detector - Índice de Refração SHIMADZU R10-6A.

Coluna - Aminex HPX 87 H (300 x 7,8 mm BIO-RAD).

Eluente - H_2SO_4 0,005 mol.L⁻¹.

Fluxo - 0,6 mL.min⁻¹.

HIDROXIMETILFURFURAL E FURFURAL

Cromatógrafo - SHIMADZU, modelo CR 7A.

Detector - UV (274 nm.) da SHIMADZU, modelo SPD-10A

Coluna - RP 18 (C₁₈) da HEWLETTPACKARD.

Eluente - solução de acetonitrila/água 1:8 (v:v), contendo ácido acético 1% (v:v)

Fluxo - 0,8 mL.min⁻¹.

3.7 - Análise de ligninas por Cromatografia de Permeação em Gel - Método

São apresentadas a seguir as condições cromatográficas empregadas nas análises por GPC das amostras 45a a 55a.

Cromatógrafo - SHIMADZU, interligado a analisador de dados Chromatopac C-R7A.

Detector - UV/254 nm.

Temperatura: ambiente.

Coluna - Pré-coluna PL Gel, seguida de PL Gel 1000, 500 e 100 Å.

Eluente - THF.

Fluxo - 1,0 mL.min⁻¹.

Pressão - 66 Kgf/cm²

3.8 - Lignina solúvel - Método

Devido à presença de grande quantidade de anéis aromáticos nas moléculas de lignina, a técnica de espectrofotometria na região do ultravioleta é bastante adequada na determinação de lignina solúvel. Nesta região do espectro a lignina absorve fortemente e as possíveis variações na intensidade da máxima absorção dependem do tipo de lignina, de modificações químicas e do tipo de solvente utilizado. Um espectro de UV típico para ligninas apresenta duas regiões de máximo bem definidas, com as absorções em $\lambda = 215$ nm e $\lambda = 280$ nm.

Nas determinações de lignina Klason dos experimentos 45a a 55a, as soluções obtidas na filtragem tiveram o volume completado para 1 L para posterior análise. Como branco, foram diluídos 1,5 mL de solução de ácido sulfúrico 72%, também para 1 L. Para a determinação da concentração de lignina solúvel nas soluções, foi utilizada a seguinte equação:

$$C_L = \frac{[4,53A_{215} - A_{280}]}{300} \text{ g/L}$$

Onde: A_{215} = intensidade da absorbância em $\lambda = 215$ nm.

A_{280} = intensidade da absorbância em $\lambda = 280$ nm.

Os produtos resultantes da degradação da celulose e polioses presentes na solução podem também absorver nesta região do espectro. Na equação acima é considerada a relação entre os valores de absortividade destes produtos e os de lignina, conforme equações abaixo (Balogh, 1992):

$$A_{280} = 0,68 C_D + 18 C_L$$

$$A_{215} = 0,15 C_D + 70 C_L$$

Onde: C_D = concentração dos carboidratos em g/L

C_L = concentração de lignina solúvel em g/L

A tabela 9 apresenta a seguir os valores das absorções em $\lambda = 215$ nm e $\lambda = 280$ nm e as correspondentes concentrações de lignina solúvel para os experimentos 45a a 55a.

amostra	Solvente	% de solvente na mistura solvente/água (v:v)	λ_{215} nm.	λ_{280} nm.	Lignina solúvel (mg/L)
45a	dioxano	10	0,403	0,327	5,0
46a		20	0,266	0,279	3,1
47a		30	0,204	0,248	2,3
48a		50	0,235	0,297	2,6
49a		70	0,337	0,263	4,2
50a		90	0,455	0,297	5,9
51a	etanol	10	1,279	0,600	17,3
52a		30	0,272	0,223	3,4
53a		50	0,136	0,264	1,2
54a		70	0,234	0,376	2,3
55a		90	0,192	0,282	2,0

Tabela 9. Teores de lignina solúvel das amostras 45a a 55a.

3.9 - Propriedades Físico-Mecânicas das Polpas - Métodos

As polpas provenientes das deslignificações foram refinadas em moinho centrífugo *Jokro Mühle*, 150rpm, utilizando 16g s.e. por panela, a uma consistência de 6%, nos tempos 15, 30 e 45 minutos. O grau de refino foi avaliado através da determinação do grau Schopper-Riegler (SCAN-M3:65). As folhas para os ensaios físico-mecânicos, com gramatura aproximada de 60g/m², foram formadas em aparelho formador tipo *Köthen rapid*, e acondicionadas em ambiente climatizado, nas condições de $50 \pm 2\%$ de umidade relativa e temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

(TAPPI T 402 om-93). As propriedades físico-mecânicas em tempos de refino pré-estabelecidos foram as seguintes:

Peso Específico Aparente (TAPPI T 220 sp-96)

$$PEA = G/E$$

PEA = Peso Específico Aparente, g/cm³
G = Gramatura, g/m²
E = Espessura, μm

Volume Específico Aparente (TAPPI T 220 sp-96)

$$VEA = E/G$$

VEA = Volume Específico Aparente, cm³/g
G = Gramatura, g/m²
E = Espessura, μm

Índice de rasgo (TAPPI T 414 om-98)

$$IR = RR/G$$

IR = Índice de rasgo, mN.m²/g
RR = Resistência ao rasgo, mN
G = Gramatura, g/m²

Índice de arrebentamento (TAPPI T 403 om-97)

$$IA = P/G$$

IA = Índice de arrebentamento, kPa.m²/g
P = Pressão média, kPa
G = Gramatura, g/m²

Resistência ao ar (TAPPI T 406 om-96)

Propriedades de Tração
(TAPPI T 494 om-96)

Índice de tração

$$IT = RT.1000/G$$

IT = índice de tração, N.m/g
RT = Resistência à tração, kN/m
G = Gramatura, g/m²

Alongamento

$$A = D/C \cdot 100$$

A = Alongamento, %
D = Deformação, mm
C = Comprimento inicial, mm

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Visando o estudo do processo de polpação em condições sub e supercríticas, foram planejados experimentos que podem ser classificados em três grupos, conforme discriminado a seguir:

- Estudos preliminares
- Polpação com Dioxano/água em sistema pressurizado
- Polpação com Etanol/água em sistema pressurizado

4.1 - Estudos Preliminares

O primeiro conjunto de experimentos teve como objetivo principal conhecer o equipamento instalado, uma vez que o mesmo é constituído por outros subsistemas (adição de co-solvente, sistema de refrigeração, restrição de fluxo, entrada de gás e separação de solventes e lignina após a extração), além de permitir o domínio dos comandos de programação eletrônica das variáveis que regem o processo. Nesta etapa, foram realizadas extrações utilizando apenas CO₂ no estado supercrítico, misturas binárias CO₂/dioxano e CO₂/água e mistura ternária CO₂/dioxano/água, uma vez que resultados de polpação empregando-se estas misturas já haviam sido aplicados ao estudo de deslignificação de *Eucalyptus globulus* (Machado e col., 1994, 1996).

Foram realizados um total de doze experimentos, com três horas de duração, os quais apresentaram elevadas perdas de massa, embora as polpas obtidas apresentassem alto teor de lignina residual, determinada pelo método Klason (Tabela 10).

Este conjunto de experimentos permitiu concluir que a etapa de aquecimento, deveria ser alterada, pois o escurecimento das polpas obtidas sugeria que estava ocorrendo carbonização parcial das amostras (amostras 2 a 5).

A alteração realizada, envolvendo a etapa de aquecimento do reator, consistiu em introduzir o co-solvente e o gás carbônico desde o início do experimento, ao contrário do que vinha sendo feito anteriormente, quando estas substâncias eram introduzidas apenas no momento em que a temperatura já havia atingido o valor previamente programado. Com este procedimento, o escurecimento da madeira foi reprimida como consequência da eliminação de eventual sobreaquecimento e também porque a presença de dióxido de carbono e/ou co-solvente a pressão elevada, dentro do intervalo de tempo considerado, limita o processo de escurecimento. A análise das polpas obtidas (teores de Lignina Klason e o aspecto visual) com estas novas condições experimentais mostrou que o novo procedimento eliminou completamente o problema de escurecimento, ou carbonização parcial.

Amostra	Pressão (bar)	Temp. (°C)	Co-Solvente	Fluxo (mL/min.)	Rendimento (%)	Lignina Klason (%)	Deslignificação (%)
1	190	170	D:A ^a – 1:1	2,38	54,9 ± 1,7	21,0 ± 0,6	56,8 ± 1,0
2	190	170	água	3,40	52,1 ± 1,7	47,4 ± 0,6	*
3	190	130	água	3,57	78,4 ± 1,7	55,1 ± 0,6	*
4	190	130	D:A – 1:1	3,47	59,7 ± 1,7	88,5 ± 0,6	*
5	190	170	Dioxano	3,66	55,1 ± 1,7	63,0 ± 0,6	*
6	190	170	D:A – 1:1	3,77	62,6 ± 1,7	25,3 ± 0,6	40,7 ± 1,0
7 ^b	190	170	D:A – 1:1	3,20	54,5 ± 1,7	---	---
8	190	170	---	---	94,0 ± 1,7	26,5 ± 0,6	7,0 ± 1,0
9	100	170	D:A – 1:1	3,52	47,7 ± 1,7	8,4 ± 0,6	85,1 ± 1,0
10	100	170	Água	3,82	69,8 ± 1,7	38,9 ± 0,6	~ 0
11	100	130	D:A – 1:1	3,26	55,4 ± 1,7	10,3 ± 0,6	78,7 ± 1,0
12	100	130	Água	3,52	86,7 ± 1,7	32,6 ± 0,6	~ 0
PP	1	Refluxo	D:A – 9:1	Refluxo	55,7 ± 1,7	10,0 ± 0,6	78,9 ± 1,0

Tabela 10. Estudos preliminares da Polpação de *Eucalyptus urograndis*.

^a D:A = Dioxano:Água (1:1 / v:v).

^b Experimento realizado com bagaço de cana-de-açúcar.

* Amostra escurecida

PP = Pepper

Teor de Lignina Klason para a madeira = 26,73%.

Utilizando este novo procedimento, foram realizados os demais experimentos visando a compreensão da influência de cada uma das variáveis do processo, como o tipo e fluxo de co-solvente, pressão de trabalho, temperatura do reator e tempo de extração, além da reprodutibilidade. Embora sejam descritos na literatura tempos de extração da ordem de quatro horas, os primeiros experimentos mostraram ser possível a obtenção de polpas com no máximo duas horas de processo, utilizando o *Eucalyptus urograndis* como matéria prima. Para cada um dos estudos realizados, a qualidade da polpa obtida era determinada em função do teor de lignina residual e extensão da deslignificação, considerando-se também o rendimento e aspecto visual das mesmas.

Quando se utiliza a mistura água/dióxido de carbono (amostras 10 e 12), o efeito da temperatura é evidenciado, pois os dois experimentos realizados à pressão de 100 bar, um a 170°C e outro a 130°C apresentaram rendimentos de 86,7% e 69,8%, respectivamente. Embora nestes casos possa ter havido extração de lignina, a perda de massa pode ser atribuída majoritariamente às reações de hidrólise de polissacarídeos, que ocorrem nestas condições e, assim, pode-se justificar a menor perda de massa à temperatura mais baixa.

Dos doze primeiros experimentos, um foi realizado sem a utilização de co-solvente (amostra 8), porém estando o CO₂ nas condições supercríticas (190bar, 170°C). Uma perda de massa de 6% foi observada, provavelmente devido à retirada apenas de extrativos. O valor de Lignina Klason obtido (26,5%), similar ao da madeira (26,73%), indicou a necessidade de se utilizar um co-solvente reativo, mesmo que em pequena extensão, e que solubilize as frações de lignina, açúcares e polissacarídeos liberados no processo.

O efeito da temperatura ficou evidente em dois outros experimentos realizados a 170 e 130°C e pressão de 100bar em ambos (amostras 9 e 11). No primeiro, foi obtida polpa com rendimento de 47,7% e teor de lignina residual de 8,4%, com extensão de deslignificação de 85,1%. Já no segundo, foi obtida uma polpa com 55,4% de rendimento, tendo 10,3% de lignina residual e extensão de deslignificação de 78,7%. Com o objetivo de comparar estes resultados com um

método clássico operado a pressão atmosférica, foi realizada uma extração de lignina pelo método proposto por Pepper e colaboradores (1959, 1961a, b). Este método utiliza uma mistura dioxano/ácido clorídrico 2 mol/L (9:1 / v:v), por quatro horas sob refluxo. O ácido clorídrico atua como catalisador no processo. Os resultados obtidos (55,7% de rendimento, 10,0% de lignina residual e 78,9% de deslignificação), são em muito semelhantes àqueles obtidos a 130°C e 100bar de pressão (55,4% de rendimento, 10,3% de lignina residual e 78,7% de deslignificação). Os resultados semelhantes obtidos nestes dois experimentos sugerem que a pressão elevada, proporcionando a formação de ácido carbônico, compensou a não utilização de ácido clorídrico no experimento pressurizado.

4.2 - Polpação com Dioxano/água em sistema pressurizado

Com base nos resultados obtidos nos experimentos preliminares, teve início o estudo sistemático das principais variáveis do processo de polpação a pressões elevadas. Estes experimentos foram realizados com as modificações na etapa de aquecimento, anteriormente citada, e com duas horas de duração. O tempo de polpação foi calculado a partir do instante em que tem início o aquecimento do reator, sendo que a temperatura do mesmo atinge o valor programado em vinte minutos, até o início da etapa de resfriamento. O tempo de resfriamento forçado do reator (ao final do experimento) era da ordem de 30 minutos. Os resultados obtidos nos experimentos realizados com 2 horas de duração (amostras 13 a 42 e 48 e 49) encontram-se nas Tabela 11, 12 e 13.

4.2.1 - Influência do fluxo e da composição do co-solvente

O experimento referente à amostra 13 teve por objetivo confirmar o baixo potencial de extração do CO₂ no estado supercrítico, porém evitando-se agora a ocorrência de reações de pirólise, conforme descrito anteriormente. Assim, foi fixada temperatura de 35°C e pressão de 75 bar, ligeiramente superiores portanto ao ponto crítico do dióxido de carbono (T_c = 31,1 °C e P_c = 72,8 bar). A baixa perda de massa (1,7%), confirma a necessidade de se utilizar um co-solvente no processo, uma vez que o CO₂ deve agir apenas sobre os extrativos e, provavelmente apenas por arraste, uma vez que o sistema operou sob fluxo constante.

Amostra	Pres- são (bar)	Temp. (°C)	Co- Solvente	Fluxo (mL/min)	Rendi- mento (%)	Lignina Klason (%)	Nº Kappa	Desligni- ficação (%)
13	75	35	---	---	98,3 ± 1,7	---	---	---
14	190	170	D:A ^a – 1:1	1,35	49,4 ± 1,7	4,0 ± 0,6	33,3 ± 0,1	92,7 ± 1,0
15	190	170	Dioxano	1,35	98,0 ± 1,7	30,5 ± 0,6	---	---
16	190	170	Água	1,36	49,9 ± 1,7	20,1 ± 0,6	---	62,6 ± 1,0
17	190	170	Água	2,05	45,1 ± 1,7	---	---	---
18	190	170	D:A – 1:1	2,05	47,7 ± 1,7	---	---	---
19	190	170	Dioxano	2,05	65,3 ± 1,7	---	---	---
20	190	170	Dioxano	3,16	91,9 ± 1,7	33,2 ± 0,6	---	---
21	190	170	D:A – 1:1	3,53	51,1 ± 1,7	2,4 ± 0,6	19,7 ± 0,1	95,4 ± 1,0
22	190	170	Água	3,53	58,2 ± 1,7	16,3 ± 0,6	---	64,5 ± 1,0
23	190	170	D:A – 1:1	4,47	52,5 ± 1,7	4,6 ± 0,6	38,0 ± 0,1	90,9 ± 1,0
24	190	170	Água	2,41	53,0 ± 1,7	17,0 ± 0,6	---	66,4 ± 1,0
25	190	170	D:A – 1:1	2,44	55,5 ± 1,7	1,1 ± 0,6	10,6 ± 0,1	97,6 ± 1,0
26	190	170	Dioxano	2,43	~100 ± 1,7	28,1 ± 0,6	---	0
27	190	170	D:A – 1:1	1,21	45,3 ± 1,7	3,6 ± 0,6	27,6 ± 0,1	93,9 ± 1,0
28	190	170	D:A – 1:1	5,56	61,0 ± 1,7	13,4 ± 0,6	---	69,5 ± 1,0
29	190	170	D:A – 1:1	1,18	40,3 ± 1,7	2,5 ± 0,6	17,1 ± 0,1	96,3 ± 1,0
30	190	170	D:A – 1:1	0,60	62,9 ± 1,7	13,9 ± 0,6	---	67,4 ± 1,0

Tabela 11. Influência do fluxo e do co-solvente no processo de polpação de *Eucalyptus urograndis* realizada com 2 horas de duração a 170°C e 190bar.

^a Dioxano:Água (1:1 / v:v).

Os experimentos referentes às amostras 17 a 19 não serão considerados nesta análise, uma vez que o cilindro de dióxido de carbono, embora pressurizado, continha apenas a fração gasosa.

A primeira variável estudada foi fluxo de co-solvente, com o uso de dioxano puro, água pura e mistura 1:1 dioxano/água, sempre em presença de dióxido de carbono (amostras 14 a 16 e 20 a 30). Os resultados obtidos estão expressos na Tabela 10 e os gráficos correspondentes, nas Figuras 28, 29 e 30, respectivamente para o uso de dioxano, água e mistura dioxano/água.

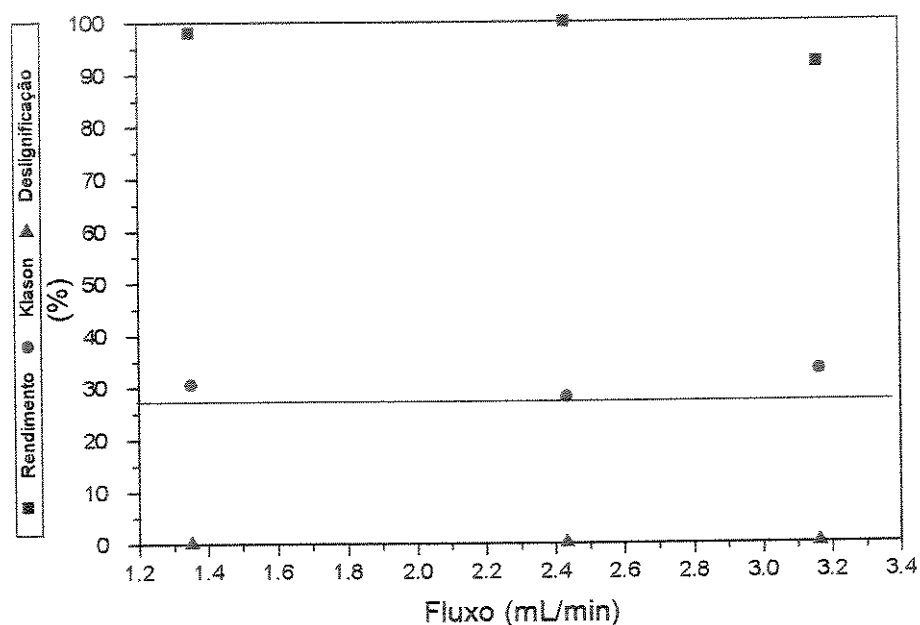


Figura 28. Polpação de *Eucalyptus urograndis* com diferentes fluxos de dioxano (A linha horizontal representa o teor de lignina na madeira).

A utilização de dioxano como co-solvente não levou à produção de polpa, embora este seja um excelente solvente para a lignina. Isto deve ter ocorrido devido à preservação dos polissacarídeos e da própria lignina “in situ”, já que nestas condições as reações de hidrólise são inibidas (a água presente na madeira é facilmente removida pelo fluxo de dioxano e dióxido de carbono no início do

processo). Assim, a maior perda de massa observada para o maior fluxo de dioxano é provavelmente devida a uma remoção de extrativos mais eficiente. Para os fluxos menores (1,35 e 2,43 mL/min.), os valores obtidos representam perdas de massa da ordem de 1% e podem ser consequência apenas das variações no tamanho dos cavacos e/ou da composição química destes nos diferentes experimentos.

Quando se utilizou a mistura água/dióxido de carbono, foi possível observar uma maior perda de massa em relação a utilização da mistura dioxano/dióxido de carbono, pois nestas condições além de a água atuar como reagente, esta atua também como solvente para os açúcares liberados na reação de hidrólise, conforme discutido anteriormente (Figura 29).

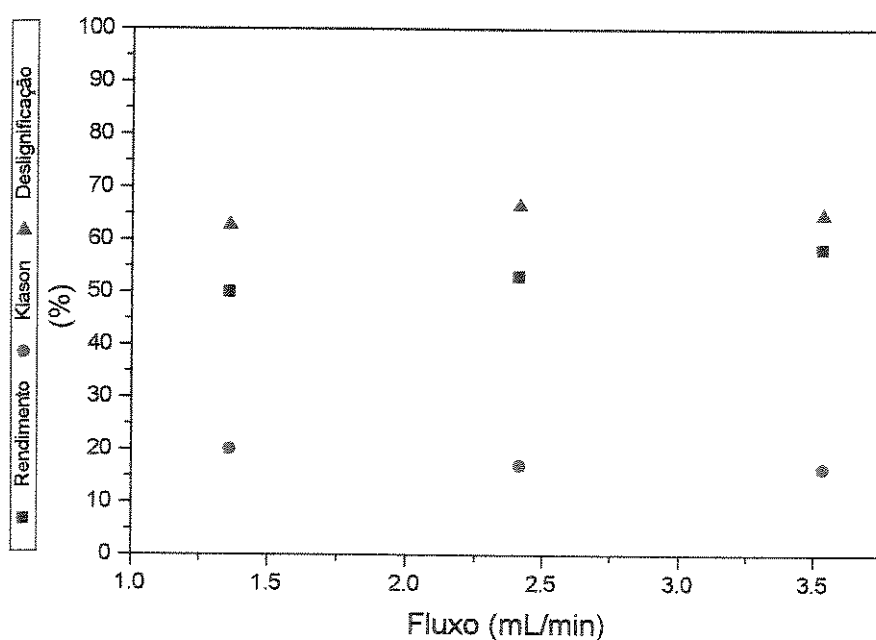


Figura 29. Polpação de *Eucalyptus urograndis* com diferentes fluxos de água.

O aumento do fluxo levou a maiores rendimentos de polpa (49,9%, 53,0% e 58,2%) e a redução nos valores de lignina residual (20,1%, 17,0% e 16,3%). As extensões de deslignificação situaram-se por volta de 63 a 66%. O aumento do rendimento de polpa (menores perdas de massa) com o aumento do fluxo de co-solvente, podem estar associados a um ligeiro aumento do pH, como consequência da maior quantidade de água no reator. O menor teor de lignina residual, quando corrigido pelo rendimento, indica que a extensão de deslignificação foi praticamente a mesma para as três amostras.

A remoção de lignina com o uso exclusivo de água, embora pareça contraditório já que a água não é um bom solvente para a lignina, deve ser considerada, pois o processo estudado contempla uma etapa de lavagem com solução de hidróxido de sódio a 1%, após a etapa de polpação. O tratamento com água e dióxido de carbono leva a hidrólise tanto da fração de polissacarídeos quanto de algumas ligações éteres da lignina. Os polissacarídeos solúveis em água são removidos durante o tratamento e durante a etapa de lavagem. A lignina parcialmente hidrolisada por sua vez, é removida da polpa exclusivamente na etapa de lavagem. A remoção de polissacarídeos por si só, também facilita a remoção de ligninas, sempre que um bom solvente para a lignina seja empregado, uma vez que o tratamento da madeira com solução de hidróxido de sódio a 1% não leva, por si só, à dissolução de lignina.

A utilização da mistura ternária dioxano/água/dióxido de carbono levou a melhores resultados, com respeito tanto ao teor de lignina residual quanto a extensão de deslignificação (Figura 30).

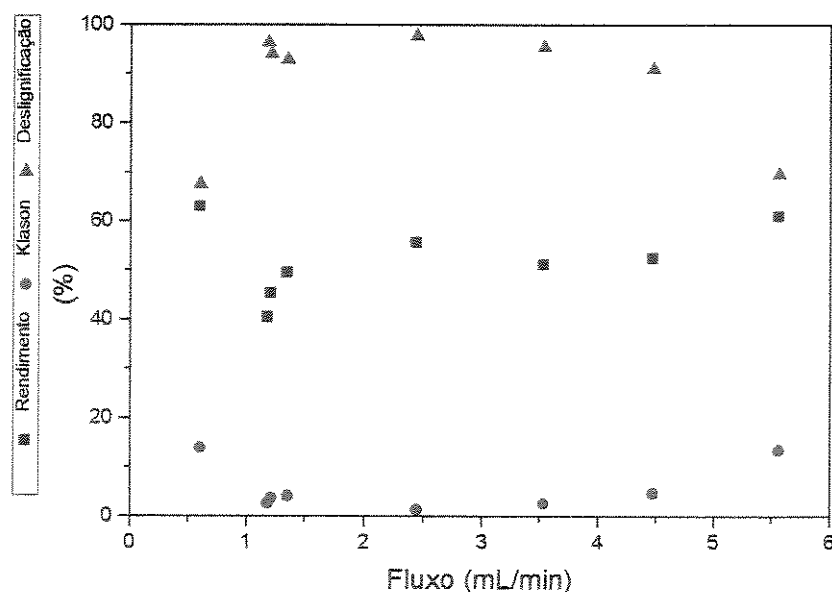


Figura 30. Polpação de *Eucalyptus urograndis* com diferentes fluxos da mistura dioxano/água.

O sistema ternário dioxano/água/dióxido de carbono, apresentou os melhores resultados quando comparado aos anteriores. Para fluxos de 1,35, 2,44 e 3,53 mL/min foram obtidos rendimentos de 49,4, 55,5 e 51,1%, respectivamente. Embora estes rendimentos sejam da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos com o uso exclusivo de água, os valores obtidos para teor de lignina Klason e correspondentes deslignificações indicam que este sistema mostrou-se muito mais seletivo para a extração de lignina. Esta boa seletividade e eficiência podem ser atribuídas a ação conjunta entre o dióxido de carbono que acidifica o meio aquoso, a água que hidrolisa os polissacarídeos (especialmente as polioses) e ligações éter na lignina, facilitando assim a produção e a remoção de fragmentos de lignina e ao dioxano, que é um bom solvente para a lignina liberada.

Os melhores resultados, obtidos com fluxo próximo a 2,5 mL/min, indicam que embora fluxos mais altos possam propiciar uma melhor remoção dos fragmentos de lignina, estes fluxos elevados podem também levar a uma redução da acidez do meio reacional. Por outro lado, os baixos fluxos, que tornam o meio reacional mais ácido, também são menos eficientes para a remoção de ligninas, uma vez que podem levar à ocorrência de reações de condensação dos fragmentos de lignina, com a conseqüente redução na eficiência do processo.

Os teores de lignina residual foram também determinados pelo método do número Kappa e estão apresentados na tabela 10. Este procedimento é indicado para a determinação de baixos teores de lignina residual. O valor Kappa obtido com fluxo de 2,44mL/min (10,6) é inferior ao obtido industrialmente para a polpação Kraft desta madeira.

4.2.2 - Influência da temperatura e da pressão

A partir dos resultados obtidos e descritos acima, decidiu-se avaliar o efeito dos demais parâmetros de processo apenas para o sistema ternário dioxano/água/dióxido de carbono e com fluxo próximo a 2,5mL/min. A nova seqüência de experimentos concentrou-se no estudo das variáveis temperatura e pressão. Esta série de experimentos iniciou-se pela repetição das condições ótimas obtidas a 170°C e 190bar. Os resultados obtidos estão expressos na Tabela 12 e nas figuras 31 a 33.

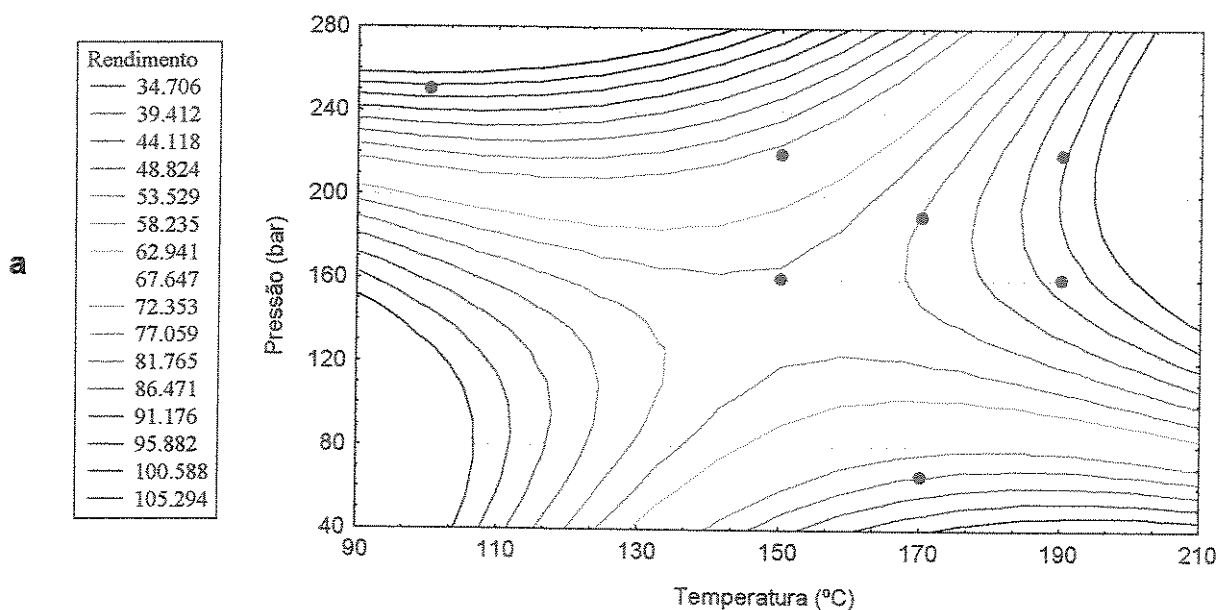
Amostra	Pressão (bar)	Temp. (°C)	Fluxo (mL/min)	Rendimento (%)	Lignina Klason (%)	Nº Kappa	Deslignificação (%)
31	190	170	2,34	42,0 ± 1,7	2,8 ± 0,6	15,1 ± 0,1	95,6 ± 1,0
32	190	170	2,34	45,3 ± 1,7	2,9 ± 0,6	15,3 ± 0,1	95,1 ± 1,0
33	250	240	2,34	Decomposição térmica			
34	250	100	2,32	99,9 ± 1,7	---	---	0
35	220	190	2,38	39,9 ± 1,7	4,4 ± 0,6	---	93,5 ± 1,0
36	160	150	2,57	55,6 ± 1,7	15,0 ± 0,6	---	68,7 ± 1,0
37	160	190	2,45	39,0 ± 1,7	1,7 ± 0,6	13,1 ± 0,1	97,5 ± 1,0
38	220	150	2,45	65,5 ± 1,7	17,8 ± 0,6	---	56,4 ± 1,0
48 ^a	190	170	2,42	82,7 ± 1,7	22,0 ± 0,6	---	32,0 ± 1,0
49	66	170	2,42	77,4 ± 1,7	13,7 ± 0,6	---	60,5 ± 1,0

Tabela 12. Polpação de *Eucalyptus urograndis* realizada com 2 horas de reação, co-solvente Dioxano:Água (1:1 / v:v). Estudo do efeito da temperatura e da pressão.

^a Experimento realizado sem dióxido de carbono.

A reprodutibilidade do processo foi avaliada pela realização dos experimentos relativos às amostras 31 e 32 e, como pode ser observado pela inspeção da Tabela III, os resultados foram altamente favoráveis, uma vez que as variações foram muito pequenas.

O estudo do efeito da temperatura e da pressão foi realizado segundo um planejamento com variação simultânea destas duas variáveis. A escolha inicial foi trabalhar com o ponto 170°C e 190bar como ponto central do planejamento com variação de 70°C na temperatura e 60bar na pressão. A realização dos experimentos relativos às amostras 33 e 34 mostraram que estes intervalos eram muito elevados, uma vez que no primeiro caso ocorreu a total degradação térmica da amostra e no segundo, a perda de massa foi muito pequena. Resolveu-se então, trabalhar com intervalos menores, para os quais foi escolhida uma variação de 20°C na temperatura e de 30bar na pressão. Por tratar-se de variação simultânea de duas variáveis, os resultados gráficos (Figuras 31 a 33) estão expressos em três dimensões e na forma de curva de nível.



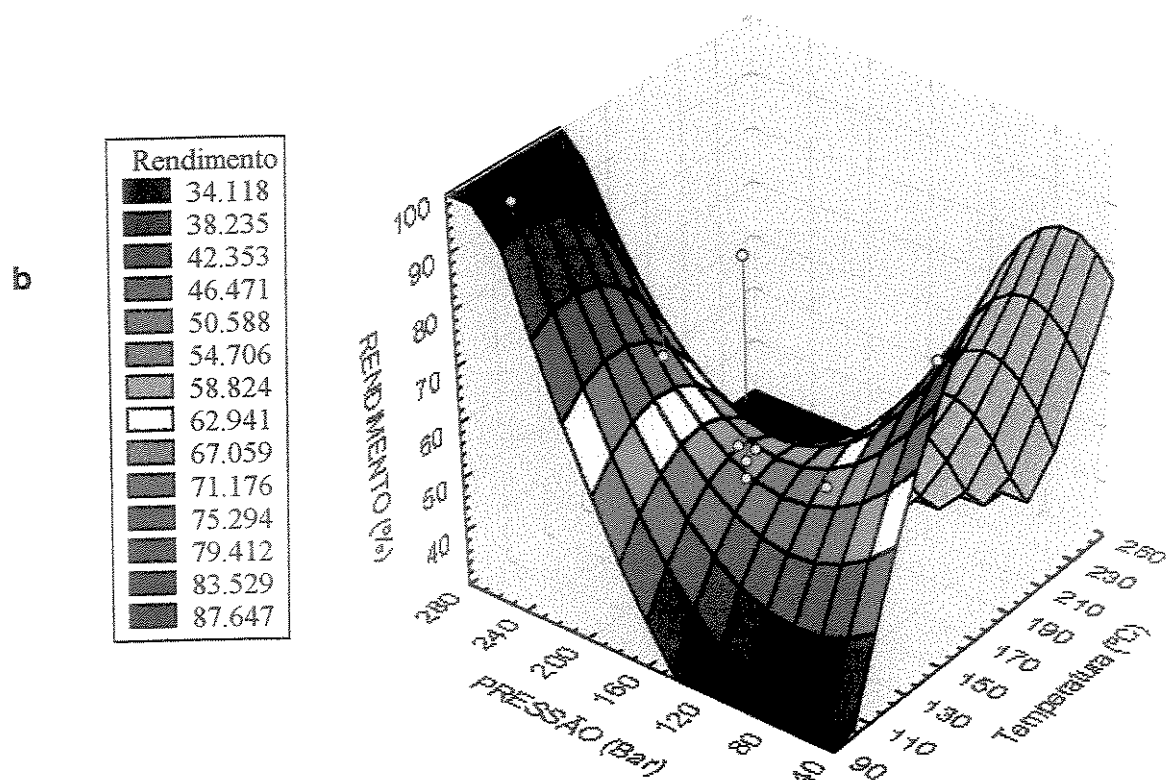


Figura 31. Efeito da pressão e da temperatura sobre o rendimento de polpa obtida com 2 horas, fluxo de dioxano/água (1:1/v:v) ~2,5mL/min. a) curva de nível e b) Pressão x Temperatura x Rendimento.

A figura 31 (a e b) demonstra que o efeito da pressão sobre o rendimento não foi muito importante no intervalo estudado. No entanto, pela análise dos gráficos é possível concluir que o processo é eficiente em uma janela estreita de temperatura, praticamente não ocorrendo reação quando o experimento é realizado à temperatura de 100°C, enquanto que a 240°C ocorre a total degradação térmica da amostra.

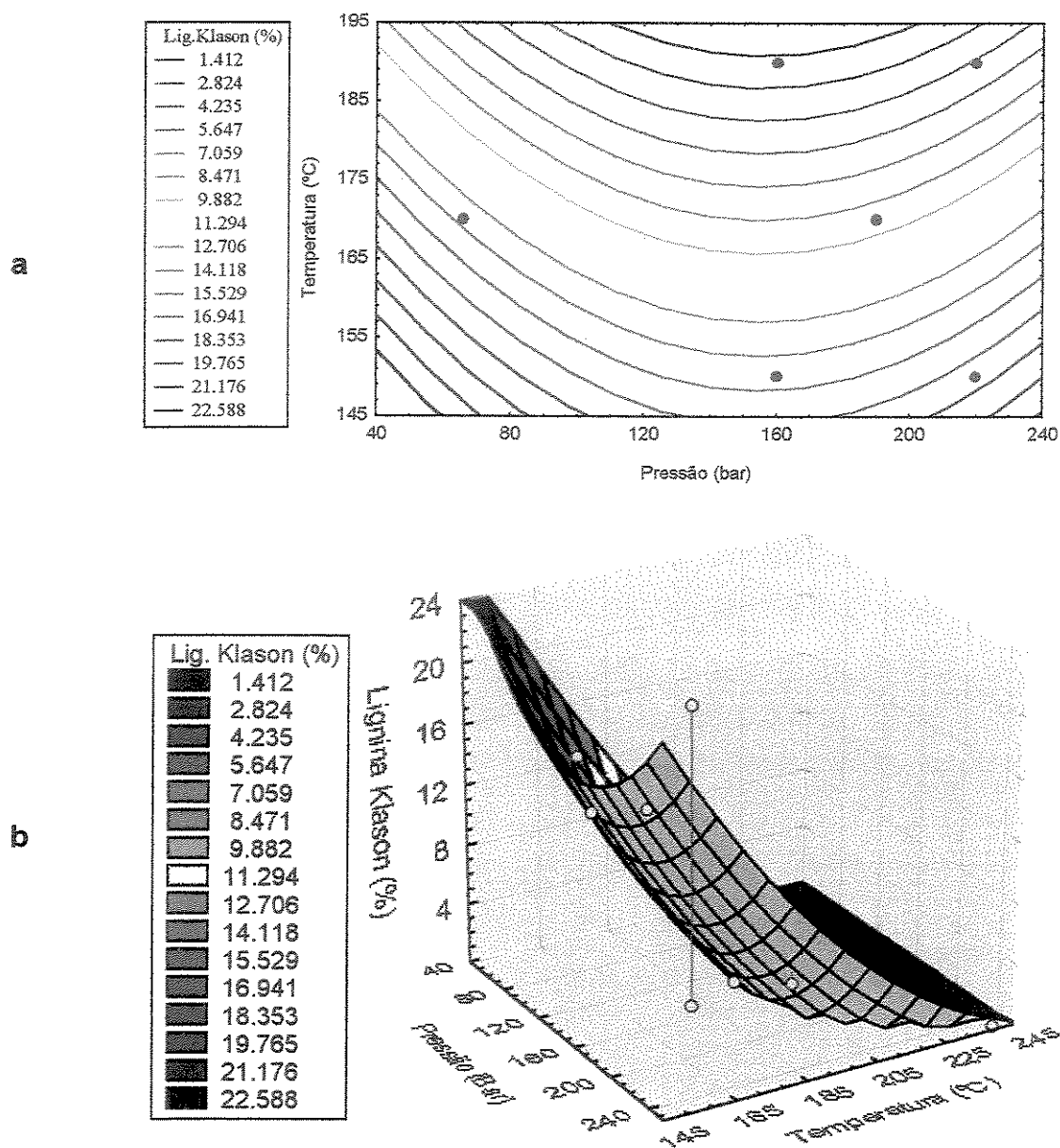


Figura 32. Efeito da pressão e da temperatura sobre o teor de lignina residual nas polpas obtidas com 2 horas, fluxo de dioxano/água (1:1/v:v) ~2,5mL/min. a) curva de nível e b) projeção Pressão x Temperatura x lignina Klason em 3 dimensões.

A figura 32 (a e b) confirma que o processo é pouco eficiente para extração de ligninas a temperaturas menores que 170°C. O efeito da pressão foi pouco significativo, ainda que pressões menores tenham produzido polpas com teores de lignina ligeiramente menores, tanto para a temperatura de 150 quanto para 190°C. A extensão de deslignificação leva em consideração tanto o rendimento

quanto o teor de lignina residual e oferece uma melhor visualização do processo. Os resultados obtidos encontram-se apresentados no gráfico da figura 33, a seguir.

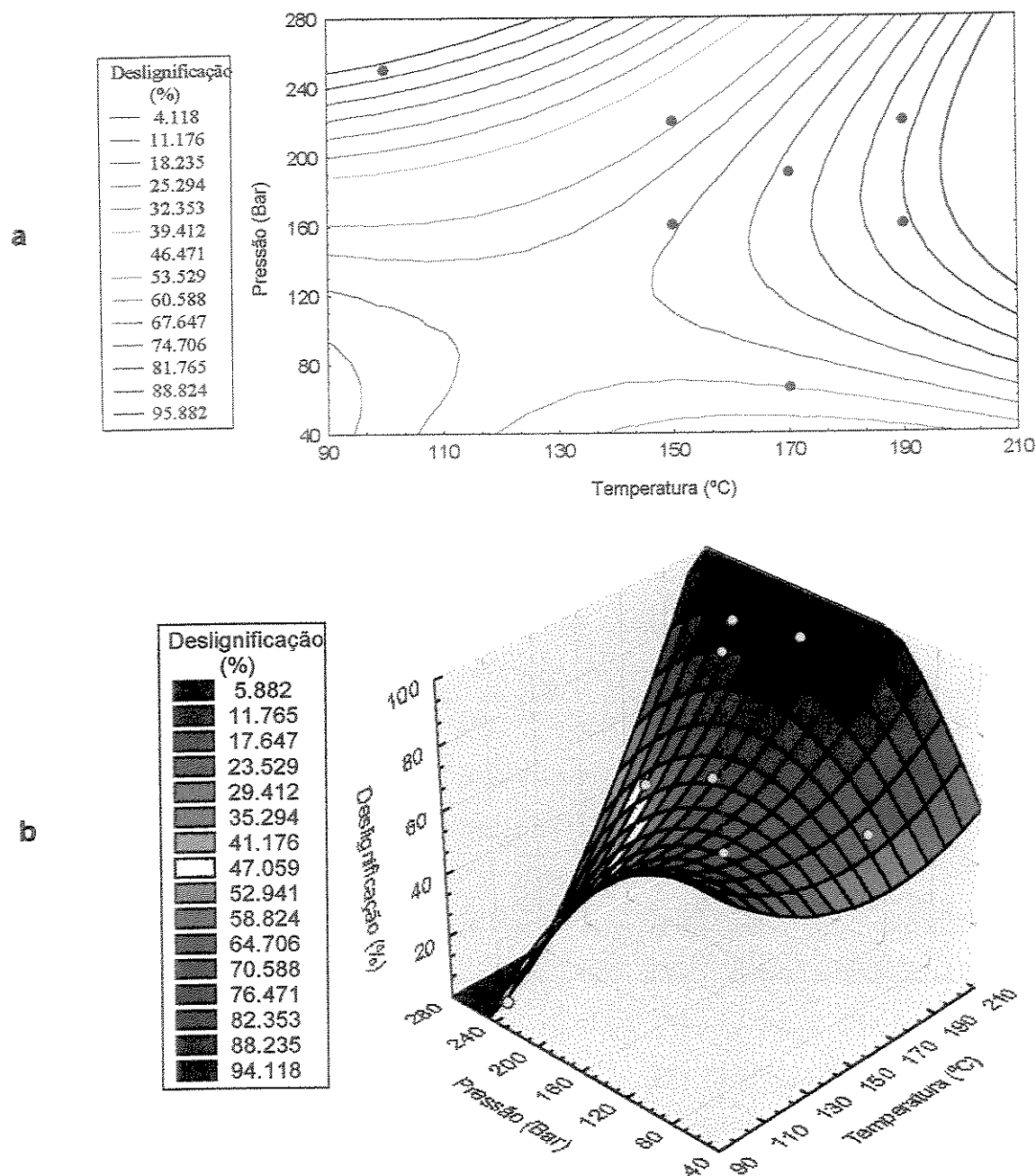


Figura 33. Efeito da pressão e da temperatura sobre a extensão de deslignificação das polpas obtidas com 2 horas, fluxo de dioxano/água (1:1/v:v) ~2,5mL/min. a) curva de nível e b) projeção Pressão x Temperatura x Deslignificação em 3 dimensões.

Pela análise da figuras 33 (a e b) é possível observar que a temperatura exerce um efeito mais pronunciado, sendo a janela de processamento estreita, assim

como indica também a figura 33. As reações processadas a temperaturas inferiores a 170°C são pouco eficientes para a retirada de lignina, ainda que possam levar à dissolução de polioses. Este comportamento deve estar associado às reações de hidrólise de grupos acetila presentes nas polioses e que, uma vez liberados como ácido acético, catalisam as reações que levam à deslignificação e ao forte efeito da passagem da temperatura de transição vítrea da lignina, situada entre 160-185°C.

Por outro lado, a análise do efeito da pressão sobre a deslignificação indica que o processo tem um ponto de máximo em 190bar. Considerando-se que as reações de condensação dos fragmentos de lignina são favorecidas com a redução do pH do meio, pode-se concluir que com o aumento de pressão e o conseqüente aumento na formação de ácido carbônico, estas reações são afetadas de maneira a aumentar os teores de lignina residual, conforme pode ser também observado na Figura 32.

O experimento referente à amostra 48 (Tabela 12) foi realizado sem dióxido de carbono, nas condições de fluxo, temperatura e pressão que forneceram os melhores resultados. Neste caso, a pressurização do sistema foi conseguida com o uso exclusivo da bomba de co-solvente. Os resultados obtidos registram uma perda de massa de apenas 17,3% (rendimento de 82,7%) e um teor de lignina residual de 22,0% (deslignificação de 32,0%). Estes dados comprovam claramente a participação do dióxido de carbono no processo de deslignificação, sendo que esta participação deve ocorrer a uma possível redução de pH provocada por este fluido e pelas próprias propriedades de difusão desta mistura ternária, embora quando em elevadas pressões a recombinação de fragmentos de lignina seja favorecida.

Foi realizado também um experimento (amostra 49) no qual o sistema foi pressurizado pelo próprio cilindro de dióxido de carbono (66bar). Neste experimento, foram mantidas as demais condições nos valores ótimos obtidos anteriormente e já descritos (170°C, 190bar, 2h e fluxo ~2,5mL/min). Os resultados foram pouco satisfatórios, ainda que melhores que os obtidos na ausência de dióxido de carbono.

A extensão de deslignificação foi de 60,5%, com um rendimento de 77,4%. A pequena eficiência observada neste caso pode ser atribuída exclusivamente à pressão e, eventualmente a uma menor acidez do meio, como consequência da menor pressão exercida pelo dióxido de carbono.

4.2.3 - Influência da composição do co-solvente

O estudo do efeito da composição do co-solvente foi realizado com o uso de 5 diferentes percentuais de água e dioxano, e os resultados obtidos estão indicados na Tabela 13, (que reproduz os dados já reportados para a mistura dioxano/água 1:1/v:v). Os pontos experimentais já apresentados para dioxano e água puros (amostras 24 e 26) foram acrescentados a este conjunto e estão representados na Figura 34. Nestes experimentos empregou-se as melhores condições de temperatura, pressão, tempo e fluxo de co-solvente.

Amostra	Co-solvente	Fluxo (mL/min)	Rendimento (%)	Lignina Klason (%)	Nº Kappa	Deslignificação (%)
31	D:A ^a – 1:1	2,34	42,0 ± 1,7	2,8 ± 0,6	15,1 ± 0,1	95,6 ± 1,0
32	D:A – 1:1	2,34	45,3 ± 1,7	2,9 ± 0,6	15,3 ± 0,1	95,1 ± 1,0
39	D:A – 1:3	2,40	46,7 ± 1,7	15,0 ± 0,6	---	73,7 ± 1,0
40	D:A – 3:1	2,62	41,0 ± 1,7	13,8 ± 0,6	---	78,9 ± 1,0
41	D:A – 2:3	2,50	57,1 ± 1,7	16,5 ± 0,6		64,7 ± 1,0
42	D:A – 3:2	2,86	48,0 ± 1,7	4,8 ± 0,6		91,4 ± 1,0

Tabela 13. Polpação de *Eucalyptus urograndis* realizada com 2 horas de duração, pressão de 190 bar e temperatura de 170 °C. Estudo do efeito da composição do co-solvente.
^a Dioxano:Água (1:1 / v:v).

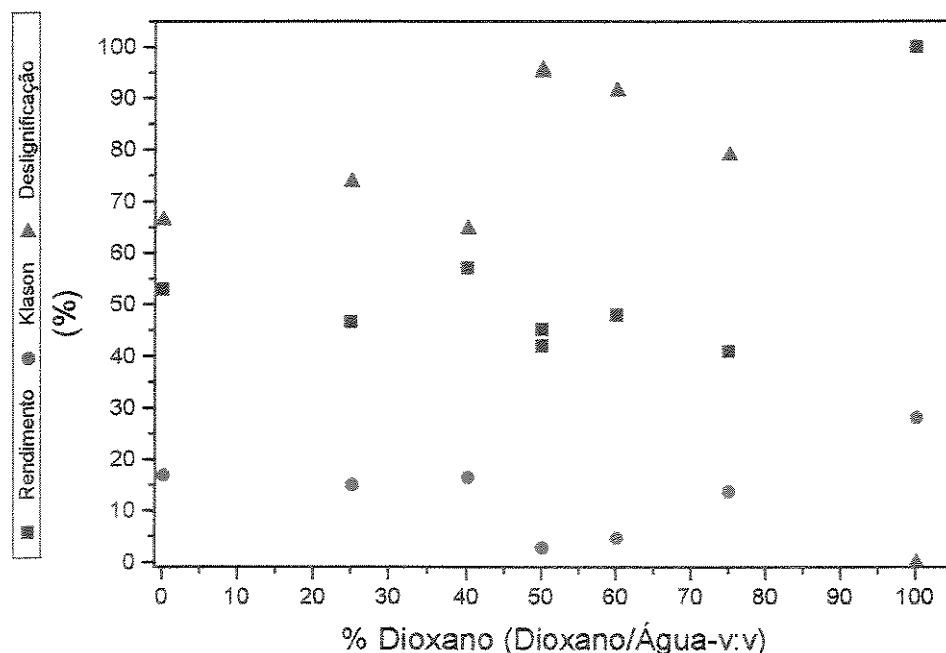


Figura 34. Polpação de *Eucalyptus urograndis*. Efeito da composição do co-solvente.

Ainda que os experimentos tenham sido realizados com fluxos de co-solvente ligeiramente diferentes e que o experimento realizado com 40% de dioxano (v:v) no co-solvente tenha fornecido valores que se desviam do comportamento determinado pelos demais experimentos, o gráfico apresentado na figura 34 indica que a melhor composição, em relação a extensão de deslignificação, da mistura co-solvente é aquela correspondente a proporção dioxano/água 1:1 (v:v). Resultados anteriores obtidos para polpação organossolve desta mesma madeira, realizados com acetona indicaram o mesmo comportamento (Perez et al, 1997). A proporção em volume próxima a 1:1 parece representar o melhor compromisso entre capacidade solvente e poder nucleofílico da mistura solvente, uma vez que é necessário que ocorra a hidrólise de polioses e de ligninas.

4.2.4 - Influência do tempo de reação em modo dinâmico

Tendo sido determinadas as melhores condições experimentais, relativamente à temperatura, pressão, fluxo e composição de co-solvente para 2 horas de tratamento, foi realizado o estudo do efeito do tempo de reação para o intervalo de 30 a 150 minutos. Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 14 e no gráfico da Figura 35.

Amostra	Tempo (min)	Rendimento (%)	Lignina Klason (%)	Deslignificação (%)
43	120	47,9 ± 1,7	7,9 ± 0,6	85,9 ± 1,0
44	150	38,4 ± 1,7	9,2 ± 0,6	86,8 ± 1,0
45	90	46,4 ± 1,7	8,8 ± 0,6	84,7 ± 1,0
46	60	47,2 ± 1,7	4,1 ± 0,6	92,8 ± 1,0
47	30	41,5 ± 1,7	1,0 ± 0,6	98,4 ± 1,0

Tabela 14. Estudo do efeito do tempo de reação para a polpação de *Eucalyptus urograndis* em Dioxano/Água (1:1 / v:v) como co-solvente, com pressão de 190 bar, temperatura de 170 °C e fluxo de 2,42 mL/min.

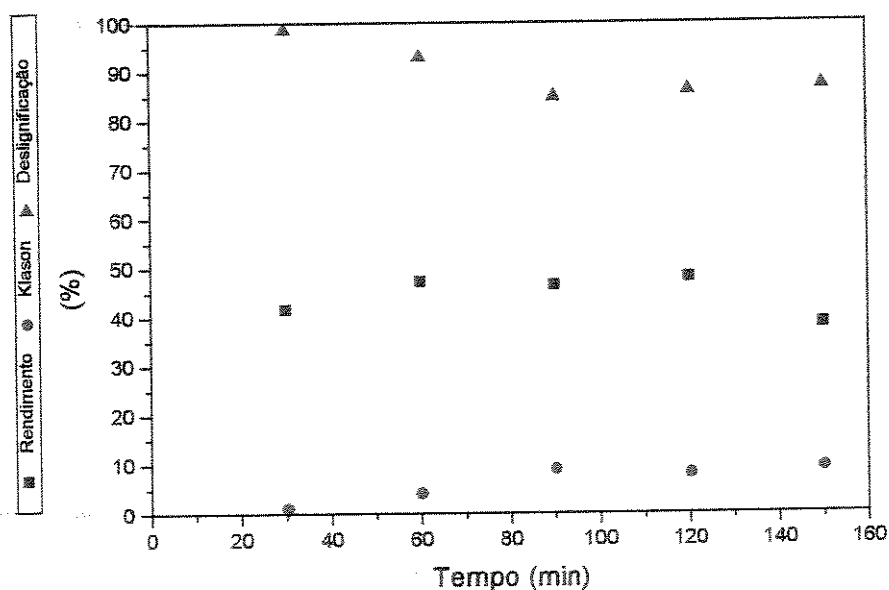


Figura 35. Polpação de *Eucalyptus urograndis*. Efeito do tempo de reação (modo dinâmico).

Os dados apresentados na figura 35 para o comportamento da polpação em função do tempo podem parecer contraditórios, uma vez que os melhores resultados foram obtidos com o menor tempo de reação. A análise dos resultados obtidos permite observar também que nos primeiros 30 minutos atingiu-se praticamente o máximo de deslignificação (98,4%), que indica uma elevada concentração de lignina liberada no meio reacional. A partir deste momento ocorre uma queda na extensão de deslignificação (devido à condensação parcial da lignina), seguida por uma estabilização em torno de 86%. O comportamento verificado para o rendimento da polpação corrobora estas observações, devendo entretanto ser observado que o decréscimo observado em 150 minutos de reação deve-se à perda parcial da fração celulósica, uma vez que os demais componentes do tecido vegetal foram removidos ou encontram-se de certa forma modificados (condensados) e permanecem inertes na polpa obtida.

4.2.5 - Influência do tempo de reação em modo estático

Nos experimentos realizados até este momento, a extração de lignina era realizada no modo dinâmico, quando o restritor era mantido aberto durante o processo, permitindo o controle do fluxo de co-solvente e dióxido de carbono durante todo o processo. Quando o sistema opera com o restritor fechado o processo se desenvolve no modo estático e tem como consequência o enriquecimento, no meio reacional, das frações de lignina e açúcares extraídos. Neste modo de operação, o consumo de co-solvente e de dióxido de carbono são bastante reduzidos e a maior concentração de lignina em solução pode favorecer o processo de deslignificação, embora a ocorrência de reações de condensação se torne mais acentuada.

O efeito do tempo de reação foi também estudado com o sistema operando no modo estático, utilizando 10 gramas de madeira para 50 mL de co-solvente, o que corresponde à metade do volume total do reator. Os resultados encontram-se na tabela 15 e na figura 36.

Amostra	Tempo (min.)	Rendimento (%)	Lignina Klason (%)	Nº Kappa	Deslignificação (%)
50	150	$2,3 \pm 1,7$	$74,3 \pm 0,6$	-	$93,6 \pm 1,0$
51	120	$3,8 \pm 1,7$	$76,8 \pm 0,6$	-	$89,1 \pm 1,0$
52	90	$8,1 \pm 1,7$	$72,5 \pm 0,6$	-	$86,9 \pm 1,0$
53	60	$12,5 \pm 1,7$	$48,4 \pm 0,6$	-	$77,4 \pm 1,0$
54	30	$45,1 \pm 1,7$	$3,2 \pm 0,6$	$16,6 \pm 0,1$	$94,6 \pm 1,0$

Tabela 15. Estudo do efeito do tempo de reação para a polpação de *Eucalyptus urograndis* em 50 mL de Dioxano/Água (1:1 / v:v) como co-solvente, com pressão de 190 bar e temperatura de 170 °C em modo estático.

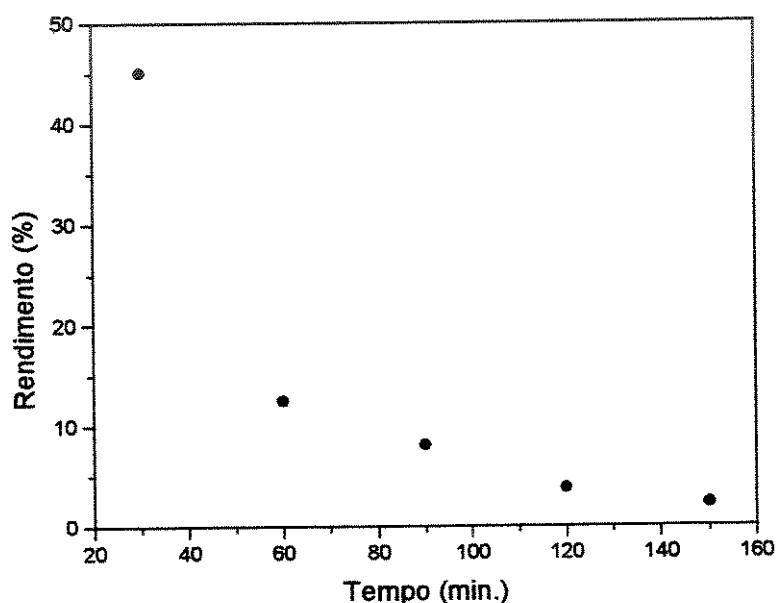


Figura 36. Polpação de *Eucalyptus urograndis*. Efeito do tempo de reação (modo estático).

A análise da tabela 15 indica que o melhor resultado foi obtido com 30 minutos de reação. Neste experimento é possível observar que o processo foi mais seletivo para a remoção de lignina, preservando mais os polissacarídeos. Nos demais experimentos houve significativa hidrólise de polissacarídeos. Cabe lembrar que na literatura são relatados experimentos que levam a uma grande extensão das reações de hidrólise, tanto de lignina quanto de polissacarídeos, utilizando dioxano/água 1:1. Sakakibara (1980) e Omori e col. (1998) relatam que utilizando

esta mistura a 180°C, foi possível obter vários di e trilignóis em apenas 20 minutos. Embora estes pesquisadores tenham empregado temperatura ligeiramente superior, favorecendo a cinética das reações de hidrólise, nos experimentos realizados neste trabalho foi utilizado CO₂, o que pode tornar o meio mais ácido, favorecendo também a cinética destas reações. Assim, é possível justificar os baixos rendimentos e altos teores de lignina residual obtidos nos experimentos realizados com mais de 30 minutos.

A grande perda de rendimento em função do tempo, que pode ser observada na figura 36, indica que mesmo estando o meio reacional submetido à pressão elevada, nos primeiros 30 minutos a lignina não removida protege os polissacarídeos, seja por dificultar o acesso de reagentes (água e CO₂) a estes ou por consumi-los em primeiro lugar.

Os resultados de lignina residual dos experimentos relativos às amostras 50 a 53 indicam que não houve formação de polpa. A inspeção da tabela 15 mostra inclusive que os valores de deslignificação têm um significado puramente matemático, uma vez que materiais que apresentam teores de lignina tão elevados não podem ser denominados de polpa celulósica.

4.2.6 - Comparação dos resultados obtidos com outros já reportados

O estudo realizado neste trabalho com o uso da mistura dioxano/água (com e sem dióxido de carbono) será comparado com os resultados reportados por Machado e colaboradores (1994, 1996). Estes pesquisadores estudaram a extração reativa de lignina de madeira de *Eucalyptus globulus* (na forma de serragem) empregando dioxano puro e misturas dioxano com dióxido de carbono, a pressões de 170bar, temperaturas de 160, 170 e 180°C e tempo de residência de 300 minutos. Nos experimentos realizados com dioxano puro, o aumento da temperatura produziu pequeno efeito sobre as taxas de remoção de hemiceluloses e de lignina. A remoção de lignina limitou-se ao intervalo de 40 a 45%. Os produtos obtidos por estes

autores, particularmente a 180 °C, temperatura para a qual foi observada uma perda da fração de celulose correspondente a ~65%, não podem ser considerados como polpas, quer pelo uso de serragem como matéria prima, quer pela elevada perda de celulose. Os autores insistiram fortemente no fato de que trabalharam em condições anidras, o que deveria necessariamente levar a resultados muito insatisfatórios, uma vez que a deslignificação só ocorre na presença de espécies nucleofílicas ativas, como é o caso da água (utilizada neste trabalho). Os valores obtidos no presente trabalho que mais se aproximam do trabalho realizado por Machado e colaboradores (1994, 1996), foram os relativos aos experimentos referentes às amostras 26 e 48.

O experimento relativo à amostra 26 empregou dioxano puro em presença de dióxido de carbono por um tempo de 120 minutos, enquanto o experimento relativo à amostra 48 empregou mistura dioxano/água na ausência de dióxido de carbono. Ressalta-se o uso de água neste último, em contraste com as condições de processo daqueles autores. Os resultados relativos a estes experimentos (deslignificação de ~0 e 32,0%) foram insatisfatórios quando comparados aos dos autores portugueses que obtiveram aproximadamente 40% de deslignificação. Esta diferença pode ser atribuída às diferenças na mistura solvente (proporção dioxano/dióxido de carbono) ou a ocorrência de excessiva degradação térmica que pode ser inferida a partir dos resultados relatados por aqueles autores, os quais empregaram um meio reacional (dioxano anidro e dióxido de carbono) muito pouco reativo para explicarem os valores obtidos sem que tenha ocorrido extensiva degradação térmica.

A maior extensão de deslignificação encontrada por Machado e equipe (1996) atingiu 75%, valor este muito inferior aos obtidos neste estudo, no qual vários experimentos registraram extensão de deslignificação superior. Os melhores resultados aqui obtidos alcançaram extensões de deslignificação superiores a 97% (com perdas de massa da ordem de 45 a 60%) e correspondem a produção de polpas celulósicas com preservação da morfologia da fibra vegetal.

4.2.7 - Dimensão dos cavacos utilizados e polpa obtida de *Eucalyptus urograndis*

Através das fotos 3a e 3b é possível observar a dimensão dos cavacos utilizados e a polpa obtida com dioxano/água (amostra 32).

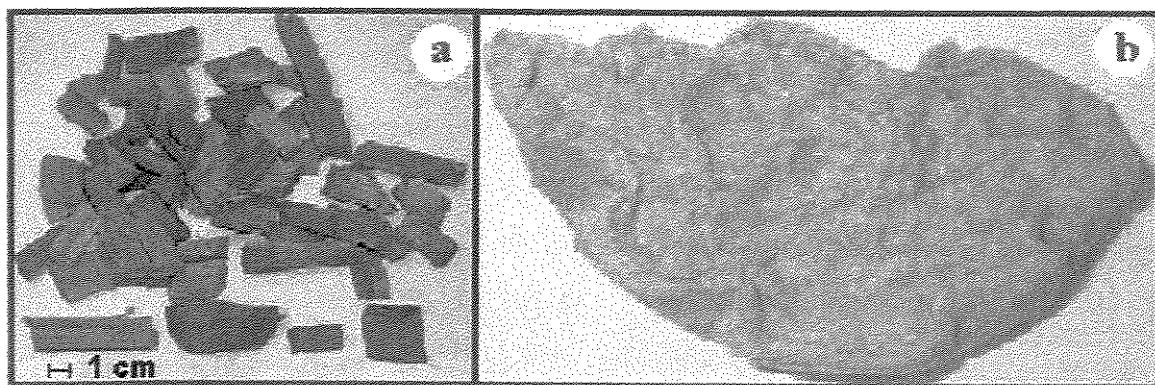


Foto 3 Cavacos utilizados no processo (a) e polpa obtida no tratamento com dioxano/água em sistema pressurizado (b).

As fibras obtidas neste mesmo experimento antes e depois de passarem pelo desfibrador estão indicadas na foto 4 (a, b, c e d), onde pode ser observado que o próprio processo leva a uma liberação parcial das fibras, a qual é completa após a passagem pelo desfibrador.

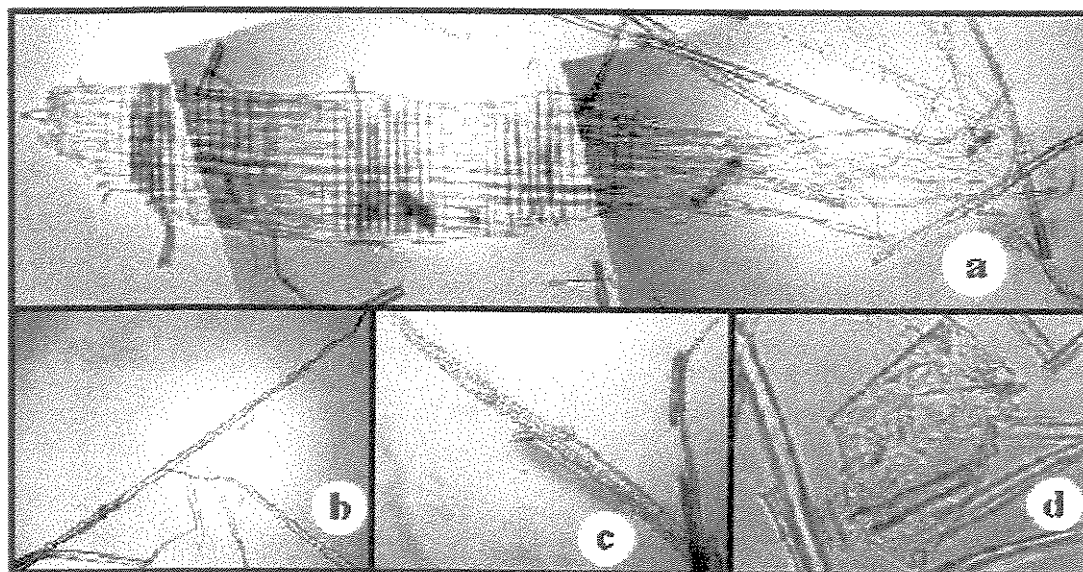


Foto 4. Fibras obtidas no tratamento com dioxano/água pressurizado. Antes (a) e após a etapa de desfibramento (b, c e d). Aumento de 250x.

Em geral, os resultados de polpação obtidos neste trabalho se apresentaram melhores do que os já reportados na literatura (vide introdução), sendo que o valor que mais se aproxima foi o obtido por Kiran e Balkan (1994) que estudaram a deslignificação de abeto vermelho (*red spruce – picea rubens*) na forma de cavacos e diferentes proporções ácido acético/água e ácido acético/dióxido de carbono. Esses autores reportaram que a 180°C, 25MPa (~250 bar) e 3 horas de extração, com o uso de ácido acético no intervalo de fração molar desde 0,73 a 0,41 foram obtidas perdas de massa da ordem de 50% e extensão de deslignificação superior a 90%. Na composição mais eficiente (0,73 em ácido acético) foram registrados 53% de perda de massa e 93% de deslignificação. Deve ser mencionado que embora estes autores tenham empregado uma espécie de madeira mais resistente à deslignificação, os cavacos utilizados foram de dimensões inferiores e o tempo de reação superior ao aqui empregado.

Um dos motivos que poderiam justificar os bons resultados aqui obtidos é o emprego de solução de hidróxido de sódio a 1% na lavagem das polpas. Este procedimento, não adotado no trabalho de Kiran e Balkan, remove apenas as frações de lignina e polioses já liberadas no processo de polpação, uma vez que a lavagem é realizada à temperatura ambiente, mas é bastante útil para a dissolução da lignina liberada no processo.

4.2.8 - Eficiência da etapa de lavagem da polpa obtida

A eficiência da solução de NaOH 1% na lavagem das polpas foi testada em um experimento realizado a parte dos conjuntos programados. O procedimento consistiu em produzir uma polpa nas seguintes condições: P = 190 bar, T = 170 °C, Fluxo = 2,52 mL/min. t = 2 horas e co-solvente dioxano/água 1:1 (v:v). Após o término do processo de polpação, a polpa obtida foi dividida em três frações (A, B e C) de igual massa. A fração A foi lavada com 2 litros de água, a fração B com 1 litro

de solução de NaOH 1% e posteriormente com 1 litro de água e a fração C com 1 litro de uma mistura dioxano/água 1:1 (v:v) e posteriormente com 1 litro de água.

Para cada uma das frações foram realizadas as determinações do rendimento e do teor de lignina residual. Para o cálculo do rendimento, as massas obtidas foram corrigidas com base na massa inicial. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 16.

Amostra	Solução de lavagem	Rendimento (%)	Lignina Klason	Nº Kappa	Deslignificação
A	Água	43,2 ± 1,7	4,6 ± 0,6	24,1 ± 0,1	92,6 ± 1,0
B	NaOH 1%	41,7 ± 1,7	2,9 ± 0,6	15,5 ± 0,1	95,5 ± 1,0
C	Dioxano/água 1:1	42,3 ± 1,7	3,7 ± 0,6	19,7 ± 0,1	94,1 ± 1,0

Tabela 16. Influência da solução de lavagem da polpa no teor de lignina residual.

Com o procedimento adotado foi possível verificar que a etapa de lavagem da polpa com solução de NaOH 1% é mais eficiente para a remoção dos fragmentos de lignina, o que implica em uma melhora de todos os resultados obtidos neste trabalho. No entanto, cabe ressaltar que o desfibrador utilizado no tratamento de todas as polpas obtidas neste trabalho provocou a penetração da lignina em solução no interior das fibras, devido a fragmentação das mesmas provocada pelo equipamento. Desta forma, o ganho obtido com a utilização da solução de NaOH 1% na etapa de lavagem foi parcialmente perdido pela dificuldade de remoção desta fração de lignina presente no interior das fibras, conforme pode ser observado na foto 5.

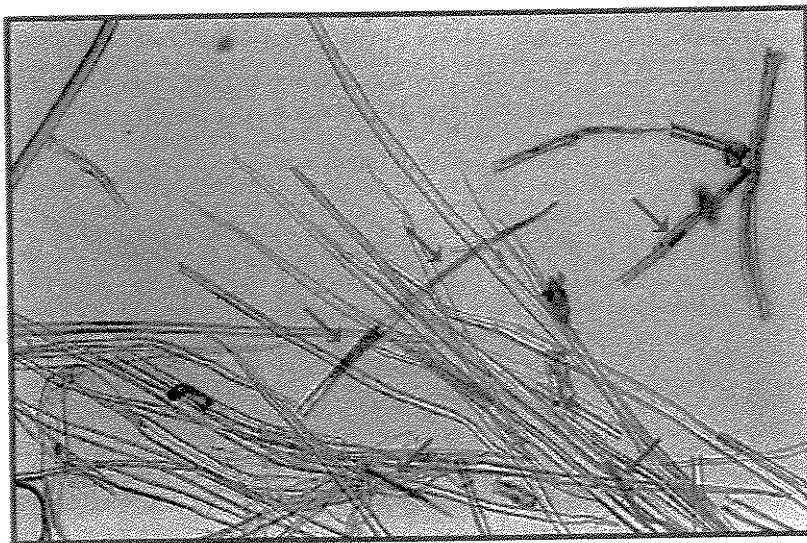


Foto 5. Presença de lignina em solução no interior das fibras de uma polpa obtida com a utilização de dioxano-água.

4.3 - Polpação com Etanol/água em sistema pressurizado

O uso de processos organossolve de polpação empregando mistura etanol/água (1:1/v:v) foi o único destes processos que operou por maior tempo em escala comercial, com produção aproximada de 300 toneladas por dia (Pye e Lora, 1991). A utilização deste sistema solvente possui vantagens adicionais para países como o Brasil devido à elevada produção de etanol. Embora não esteja mais em operação devido a problemas de competitividade com o processo Kraft e a ausência de aplicações em larga escala para a lignina extraída, os resultados obtidos indicam a eficiência deste sistema para o tratamento de madeiras duras (Jonhansson e col., 1987). A polpação com o uso de etanol/água opera a 195°C e pressões da ordem de 25bar (Pye e Lora, 1991). Estes antecedentes foram os motivadores para a realização dos experimentos com etanol/água na presença de dióxido de carbono, em condições de elevadas pressões.

Os experimentos descritos a seguir foram realizados com o objetivo de estudar as principais variáveis do processo, as quais foram ensaiadas seguindo 3 diferentes planejamentos, a seguir discriminados:

- Estudo da composição e do fluxo de co-solvente.
- Estudo da composição e da razão co-solvente/massa de cavacos (estático).
- Estudo do efeito da pressão.

4.3.1 – Influência do fluxo e da composição de co-solvente

O estudo da composição e do fluxo de co-solvente (etanol/água) na presença de dióxido de carbono foi realizado a partir de um planejamento, no qual a temperatura foi fixada em 170°C, a pressão em 190bar e tempo de reação em 2 horas, condições estas que se mostraram muito eficientes para o sistema dioxano/água. Para as demais condições experimentais, foram adotadas variações de 1 mL/min no fluxo, em torno de 2,5 mL/min, ou seja, de 1,5 a 3,5 mL/min, correspondente ao melhor fluxo observado anteriormente, e 10% de etanol na mistura co-solvente, em torno da composição etanol/água 1:1 (v:v), ou seja, $50 \pm 10\%$, que se mostrou a melhor composição co-solvente nos experimentos anteriores. Os resultados obtidos, estão indicados na Tabela 17, a seguir.

Amostra	Massa Inicial (g)	Co-solvente (% de etanol)	Fluxo (mL/min)	Rendimento (%)	Lignina Klason (%)	Deslignificação (%)
1et	9,70	60	2,55	53,3 ± 1,7	9,4 ± 0,6	81,2 ± 1,0
2et	9,41	50	2,55	48,0 ± 1,7	3,3 ± 0,6	94,0 ± 1,0
3et	9,57	40	3,61	52,5 ± 1,7	8,6 ± 0,6	83,1 ± 1,0
4et	9,49	60	3,61	72,9 ± 1,7	10,4 ± 0,6	71,6 ± 1,0
5et	9,43	60	1,47	48,0 ± 1,7	4,9 ± 0,6	91,2 ± 1,0
6et	9,40	40	1,47	45,8 ± 1,7	7,6 ± 0,6	87,1 ± 1,0
7et	9,36	70	2,54	60,9 ± 1,7	16,6 ± 0,6	62,3 ± 1,0
8et	9,82	30	2,54	47,9 ± 1,7	10,3 ± 0,6	81,5 ± 1,0
9et*	9,08	50	1,12	39,4 ± 1,7	12,5 ± 0,6	81,5 ± 1,0
10et	8,56	50	1,12	65,6 ± 1,7	16,1 ± 0,6	60,5 ± 1,0
11et	9,61	50	3,98	53,1 ± 1,7	9,8 ± 0,6	80,5 ± 1,0
12et	17,89	50	2,52	51,8 ± 1,7	7,9 ± 0,6	75,8 ± 1,0

Tabela 17. Polpação de *Eucalyptus urograndis* com etanol/água – dióxido de carbono a 170°C, 190bar e 2 horas de reação com variação no fluxo e composição do co-solvente.*Experimento realizado a 180°C na primeira e 170°C na segunda hora de reação.

Todos os experimentos atingiram elevadas extensões de deslignificação, exceto os experimentos relativos às amostras 7et e 10et. O experimento relativo à amostra 9et foi um ensaio à parte, no qual empregou-se por engano uma temperatura maior na primeira hora de reação (180°C na primeira e 170°C na segunda hora de reação). Os melhores resultados de deslignificação obtidos neste experimento (em comparação ao amostra 10et, realizado a 170°C por duas horas) podem ser atribuídos à maior extensão das reações de hidrólise de ambos, polissacarídeos e lignina. Por tratar-se de experimento isolado, estes resultados não serão discutidos junto com os demais dados da tabela 16. O experimento relativo à amostra 12et foi um primeiro ensaio para verificar o desempenho do sistema com uma maior quantidade de cavacos. Os resultados obtidos, quando comparados aos do experimento relativo à amostra 2et, indicam que a maior quantidade de cavacos exige alteração também do fluxo, em experimento dinâmico, ou da razão co-solvente/cavaco, quando em experimento estático. A partir

desta constatação, este último efeito foi estudado em experimentos posteriores e serão comentados adiante. A Figura 37 (a e b) apresenta, em gráficos de curva de nível e de 3 dimensões, os resultados de rendimento de polpação obtidos para os diferentes fluxos e composição do co-solvente.

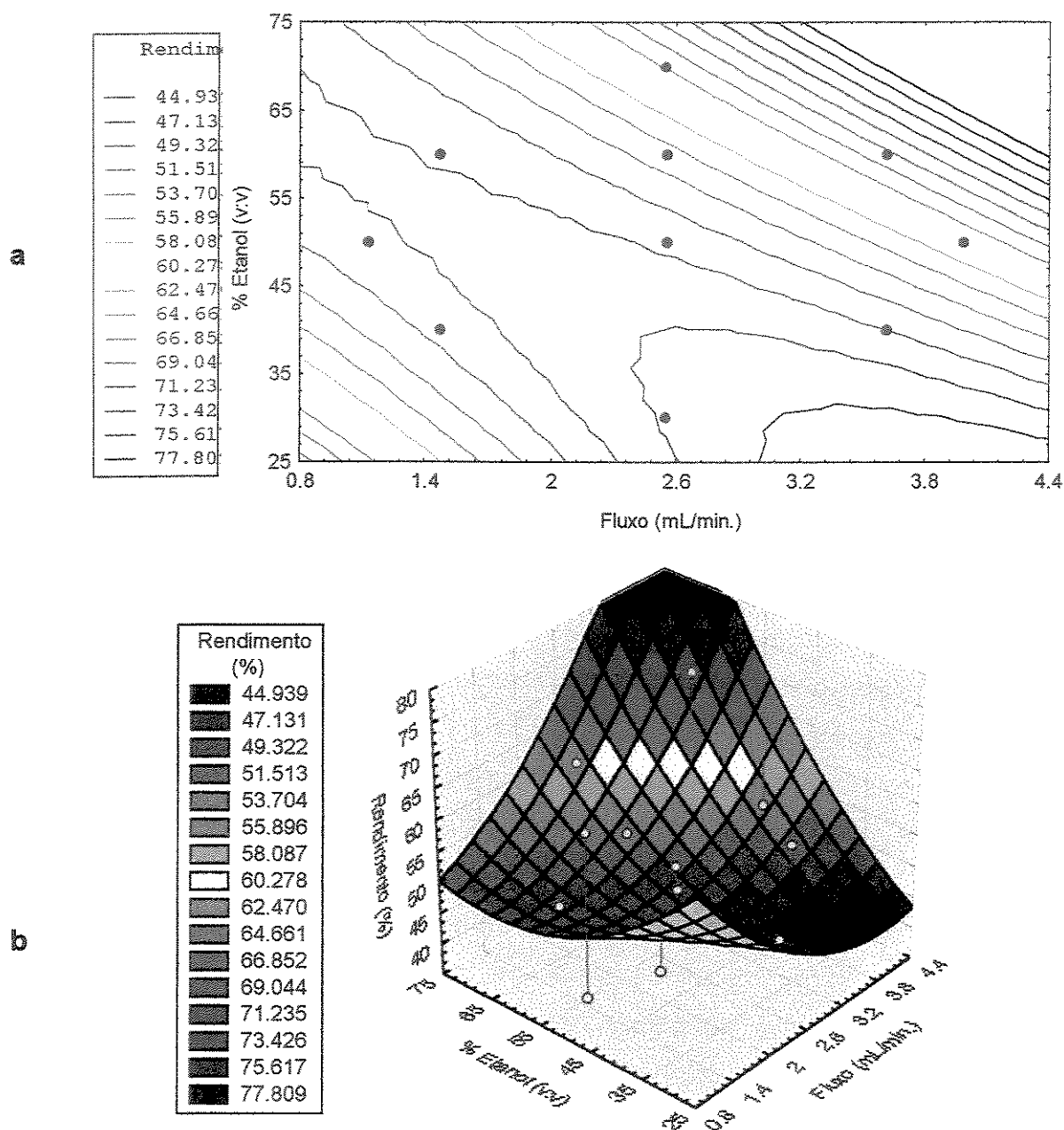
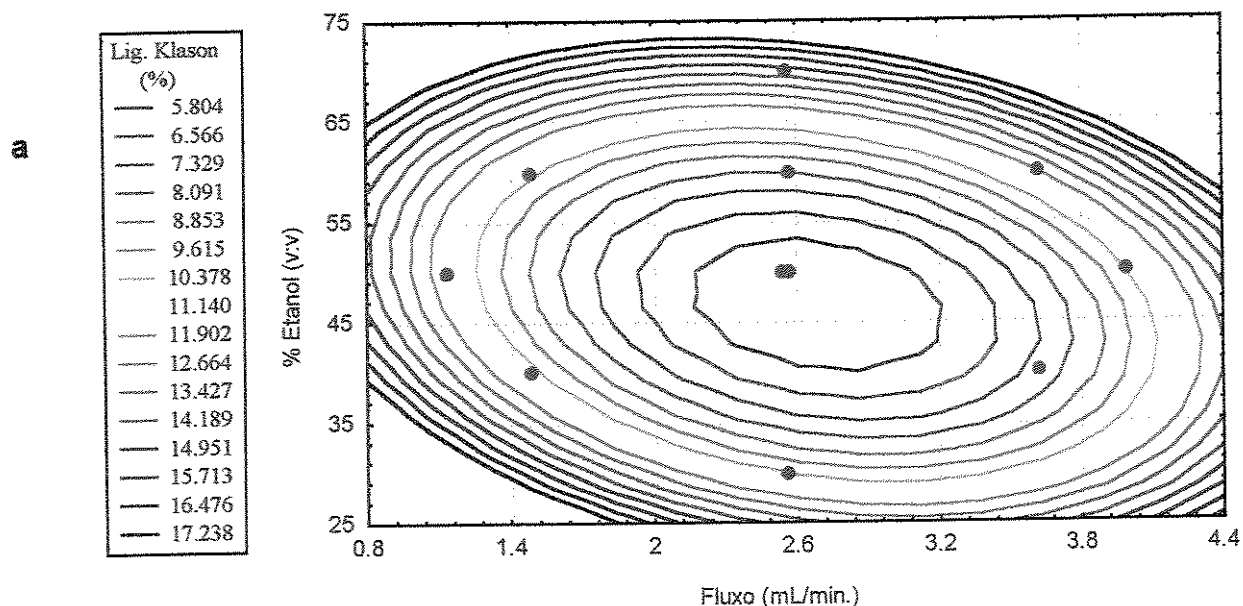


Figura 37. Polpação de *Eucalyptus urograndis* em etanol/água – dióxido de carbono. Efeito do fluxo e composição de co-solvente sobre o rendimento.

A análise da Figura 37 (a e b) indica que para as misturas contendo 40 e 60% de etanol, o aumento do fluxo leva a um aumento do rendimento da polpação, sendo este efeito mais pronunciado para a composição contendo 60% de etanol. Com 50% de etanol, o rendimento atinge um mínimo com um fluxo de 2,55mL/min, sendo que o menor fluxo apresentou maior rendimento. Independentemente dos fluxos empregados neste conjunto de experimentos, o aumento do teor de etanol (no intervalo estudado) leva a maiores rendimentos, sendo este efeito mais pronunciado nos maiores fluxos de co-solvente. A análise conjunta destas duas variáveis, indica que os maiores rendimentos (menores perdas de massa) são obtidos para maiores fluxos e teor de etanol no co-solvente. Os resultados correspondentes aos teores de lignina Klason para as polpas obtidas com este mesmo conjunto de experimentos estão apresentados na Figura 38 (a e b).



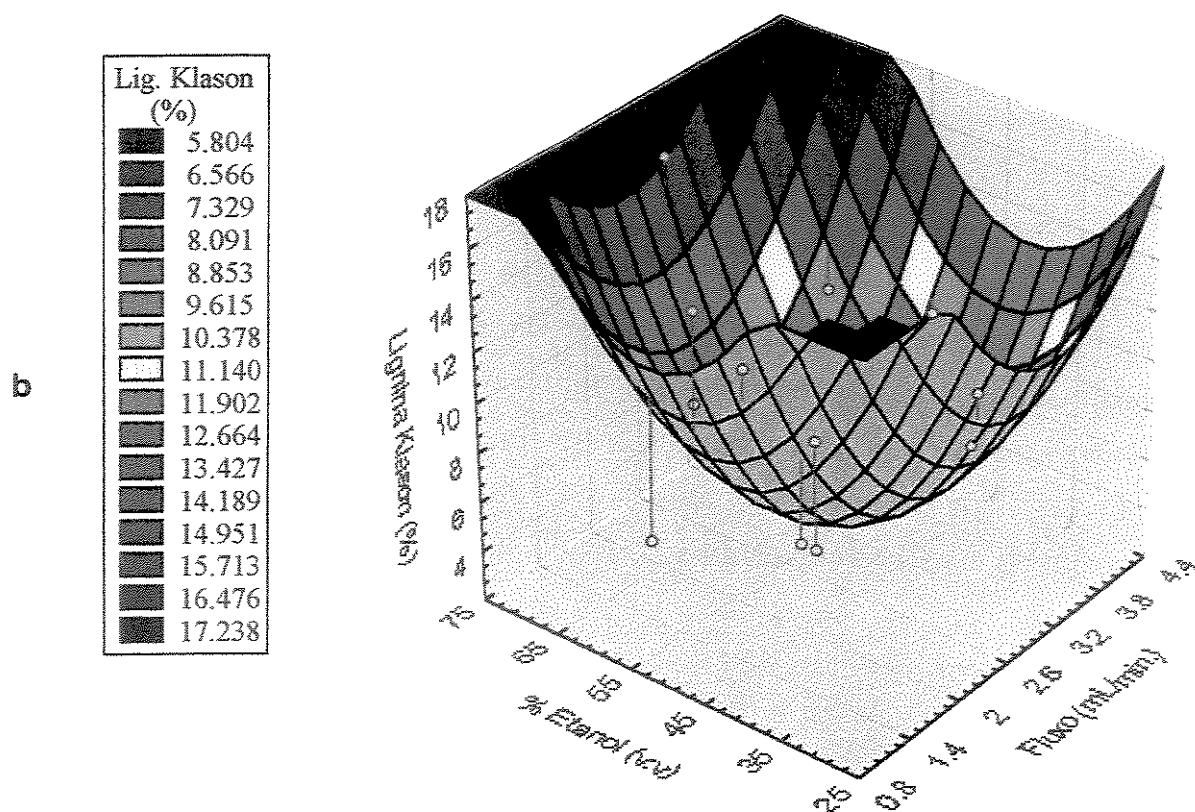


Figura 38 (a e b). Polpação de *Eucalyptus urograndis* em etanol/água – dióxido de carbono. Efeito do fluxo e composição de co-solvente sobre o teor de lignina residual nas polpas.

A análise da Figura 38 (a e b) indica que para as misturas contendo de 40 a 60% de etanol, a variação do fluxo em torno do ponto central correspondente a 2,5 mL/min, leva a maiores teores de lignina residual. O mesmo comportamento pode ser observado em relação a variação da composição de co-solvente. O melhor intervalo de fluxo situa-se entre 2,3 e 3,2 mL/min., onde são obtidos os mais baixos teores de lignina residual. Desta forma, nos intervalos estudados de composição de co-solvente e de fluxo do mesmo no sistema, a eficiência é em muito aumentada na região onde se localiza o ponto central do planejamento. Os resultados relativos à deslignificação estão apresentados na Figura 39 (a e b), a seguir.

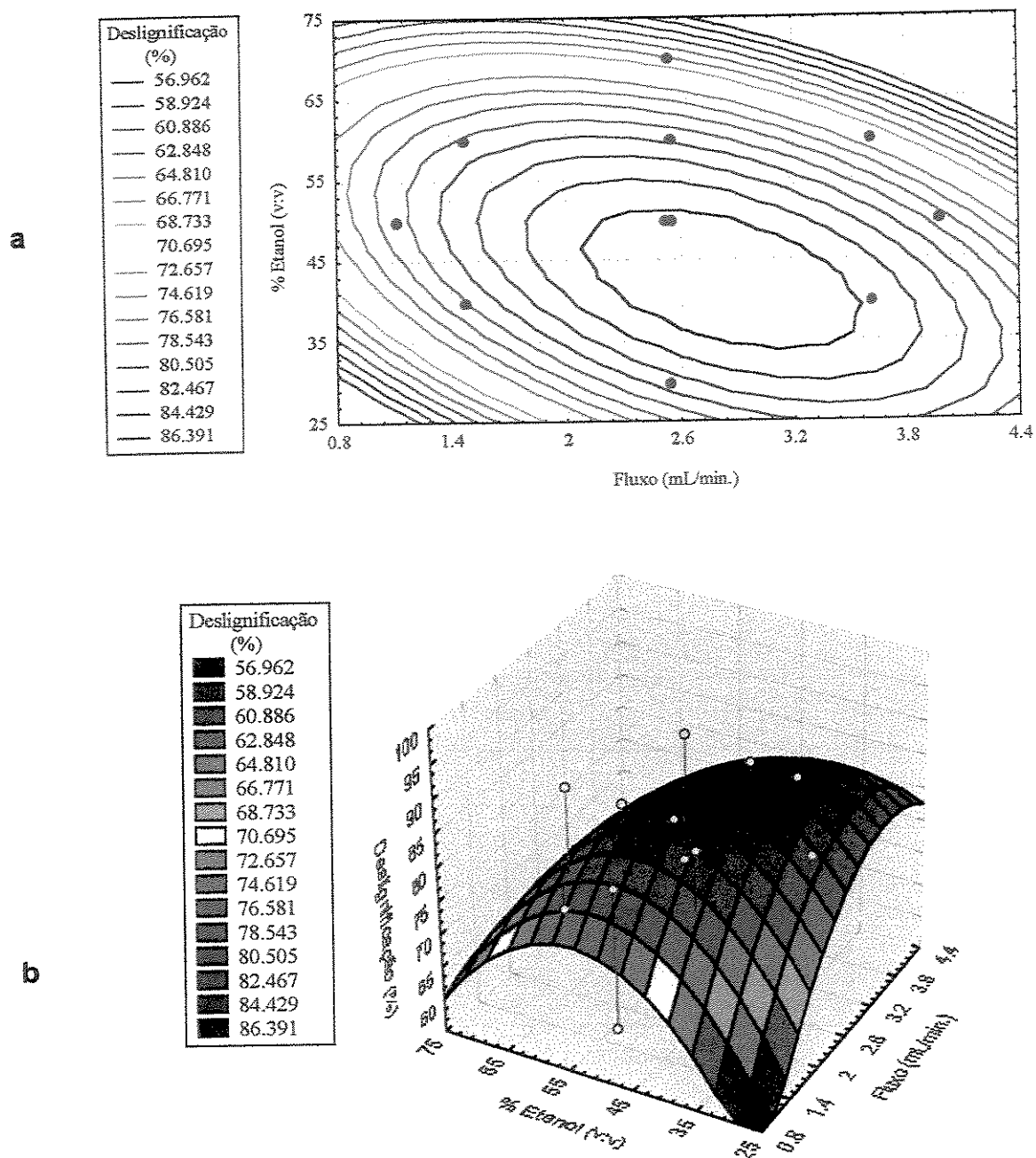


Figura 39 (a e b). Polpação de *Eucalyptus urograndis* em etanol/água – dióxido de carbono. Efeito do fluxo e composição de co-solvente sobre a extensão de designificação.

A análise da figura 39 (a e b) indica que para as misturas contendo 40 e 60% de etanol, a variação do fluxo em torno do ponto central, correspondente a 2,5 mL/min, leva a uma redução na extensão da deslignificação, sendo este efeito mais pronunciado para a composição contendo 60% de etanol. Com 50% de etanol, a deslignificação que é igual a 60,5% para o fluxo de 1,12ml/min sobe para 94,0% com o fluxo de 2,55mL/min e volta a diminuir para 80,5% a 3,98ml/min. A análise do fluxo de co-solvente indica que para o fluxo de 1,47mL/min, o aumento no teor de etanol leva a um aumento na extensão de deslignificação; para fluxo de 3,61mL/min, o aumento no teor de etanol leva à redução da deslignificação. Com o fluxo de 2,5mL/min, a deslignificação aumenta de 81,5% com 30% de etanol para 94,01 com 50% de etanol e, volta a diminuir para 81,2 e 62,3% quando o co-solvente contém 60 e 70% de etanol, respectivamente. A análise destes resultados indica a existência de um ponto ótimo de máxima deslignificação com um fluxo de 2,55mL/min e 50% de etanol na mistura co-solvente.

4.3.2 – Polpação de *Eucalyptus urograndis* em modo estático

O co-solvente empregado não sendo totalmente miscível com o dióxido de carbono líquido (nas condições empregadas neste trabalho) leva a que, nos experimentos realizados com fluxo de co-solvente (modo dinâmico), ocorra a formação de duas fases no reator, com a conseqüente variação da relação entre estas substâncias durante os experimentos. Este comportamento associado ao fato de que a alimentação do reator se dá pela sua parte inferior faz com que ocorra um enriquecimento de co-solvente, relativamente ao dióxido de carbono. No modo dinâmico empregado nos experimentos anteriores, o reator estava inicialmente cheio com dióxido de carbono e após o acionamento da bomba de co-solvente, o mesmo passa a acumular co-solvente, sendo que este acúmulo aumenta com o tempo de reação.

4.3.3 – Influência da composição e volume de co-solvente em modo estático

Visando estudar a dependência da extensão de deslignificação em relação às variáveis composição e volume de co-solvente, mantida fixa a massa de cavacos, foi realizada uma série de experimentos em modo estático, na qual aplicou-se um planejamento fatorial para as variáveis citadas acima. Para estes experimentos foram empregadas massas de cavaco, da ordem de 10g (9,0 – 9,7g em base seca), 170°C, 190bar e 2 horas de reação. As Tabelas 18 e 19 apresentam os níveis empregados no planejamento efetuado e a associação dos mesmos nos diferentes experimentos.

Fatores	$+\sqrt{2}$	+1	0	-1	$-\sqrt{2}$
Co-solvente (% de etanol)	64	60	50	40	36
Volume de Co-solvente (mL)	64	60	50	40	36

Tabela 18. Fatores utilizados no estudo da variação de composição de co-solvente e relação volume de co-solvente/massa de cavacos.

Amostra	Co-solvente (% de etanol)	Volume de Co-solvente (mL)
13et	0	0
14et	+1	+1
15et	-1	+1
16et	-1	-1
17et	+1	-1
18et	$-\sqrt{2}$	0
19et	$+\sqrt{2}$	0
20et	0	$+\sqrt{2}$
21et	0	$+\sqrt{2}$
22et	0	$-\sqrt{2}$
23et	0	0
24et	-1	+1
25et	+1	-1

Tabela 19. Matriz de planejamento fatorial utilizada nos experimentos das amostras 13et – 25et.

Os experimentos relativos às amostras 13et e 23et foram realizados nas mesmas condições por ser esta a condição relativa ao ponto central do planejamento. O fim da fração líquida de dióxido de carbono no reservatório (torpedo) fez com que os experimentos relativos às amostras 15et, 17et, 20et apresentassem problemas e por isto fossem realizados novamente. Estes experimentos estão representados pelos números 24et, 25et e 21et, respectivamente. Os resultados obtidos nesta série estão apresentados na Tabela 20.

Amostra	Co-Solvente (% de etanol)	Volume de Co-solvente (mL)	Rendi- mento (%)	Lignina Klason (%)	Nº Kappa	Deslignifi- cação (%)
13et	50	50	42,4 ± 1,7	1,5 ± 0,6	16,2 ± 0,1	97,6 ± 1,0
14et	60	60	48,1 ± 1,7	6,0 ± 0,6	37,2 ± 0,1	89,2 ± 1,0
15et	40	60	48,1 ± 1,7	5,3 ± 0,6	23,0 ± 0,1	90,5 ± 1,0
16et	40	40	49,4 ± 1,7	10,0 ± 0,6	---	81,5 ± 1,0
17et	60	40	41,3 ± 1,7	8,2 ± 0,6	30,5 ± 0,1	87,2 ± 1,0
18et	36	50	43,4 ± 1,7	5,7 ± 0,6	19,1 ± 0,1	90,7 ± 1,0
19et	64	50	45,7 ± 1,7	6,6 ± 0,6	32,4 ± 0,1	88,7 ± 1,0
20et	50	64	52,6 ± 1,7	7,4 ± 0,6	---	85,5 ± 1,0
21et	50	64	53,7 ± 1,7	8,6 ± 0,6	21,8 ± 0,1	82,6 ± 1,0
22et	50	36	37,5 ± 1,7	2,8 ± 0,6	16,7 ± 0,1	96,1 ± 1,0
23et	50	50	44,8 ± 1,7	2,7 ± 0,6	---	95,5 ± 1,0
24et	40	60	40,6 ± 1,7	5,6 ± 0,6	19,7 ± 0,1	91,4 ± 1,0
25et	60	40	43,2 ± 1,7	6,8 ± 0,6	28,7 ± 0,1	89,0 ± 1,0

Tabela 20. Polpação de *Eucalyptus urograndis* com etanol/água – dióxido de carbono a 170°C, 190bar e 2 horas de reação com variação da composição de co-solvente e relação volume de co-solvente/massa de cavacos.

Dentre estes experimentos, a maior extensão de deslignificação (97,6 e 95,5%, com rendimentos de 42,4 e 44,8%, respectivamente), foi obtida no ponto central do planejamento. Apesar do uso de cavacos industriais, a repetição dos experimentos citados acima, mostrou que o sistema apresenta uma boa reprodutibilidade nos resultados. Os resultados obtidos são expressos nas Figuras 40, 41 e 42.

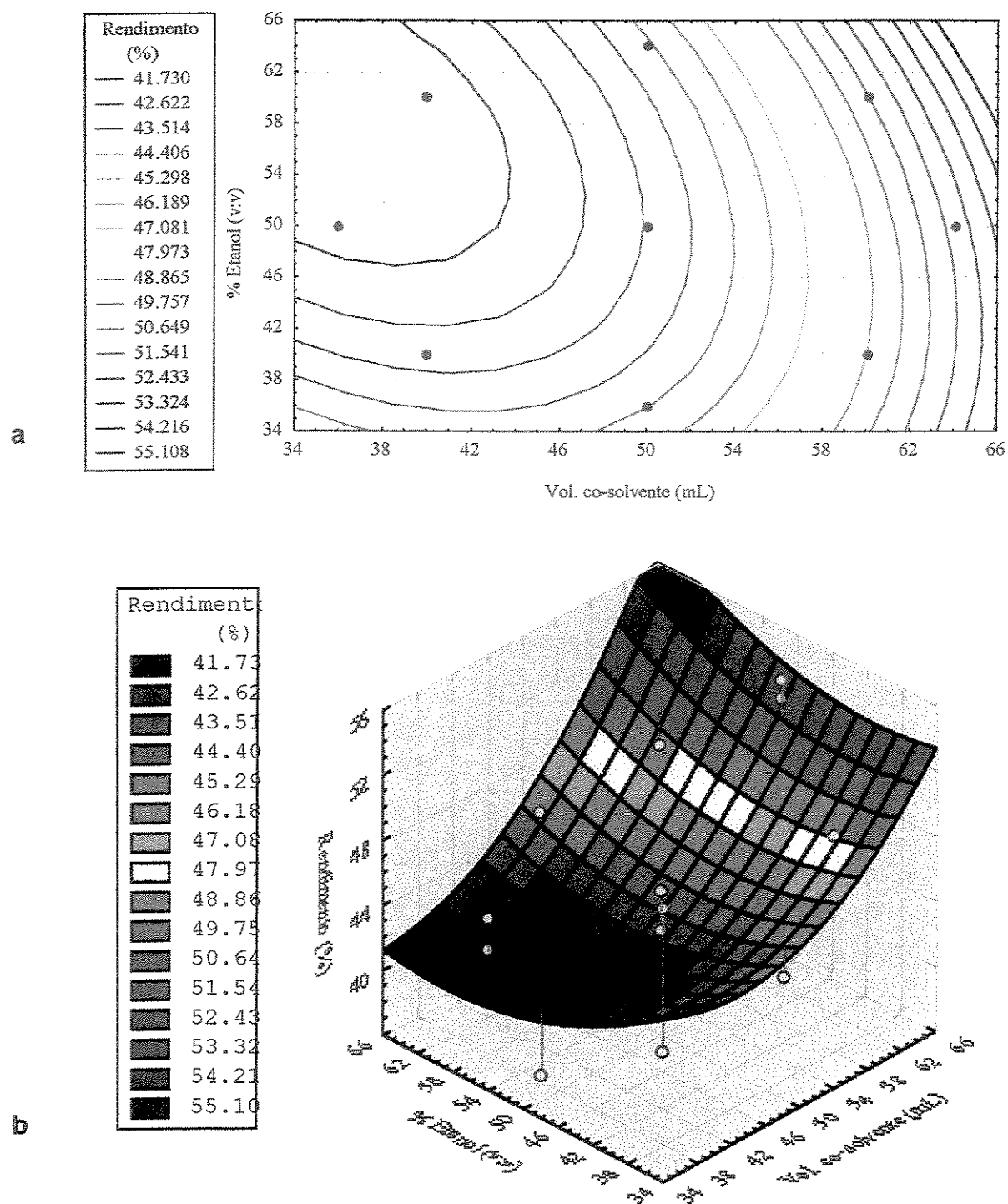
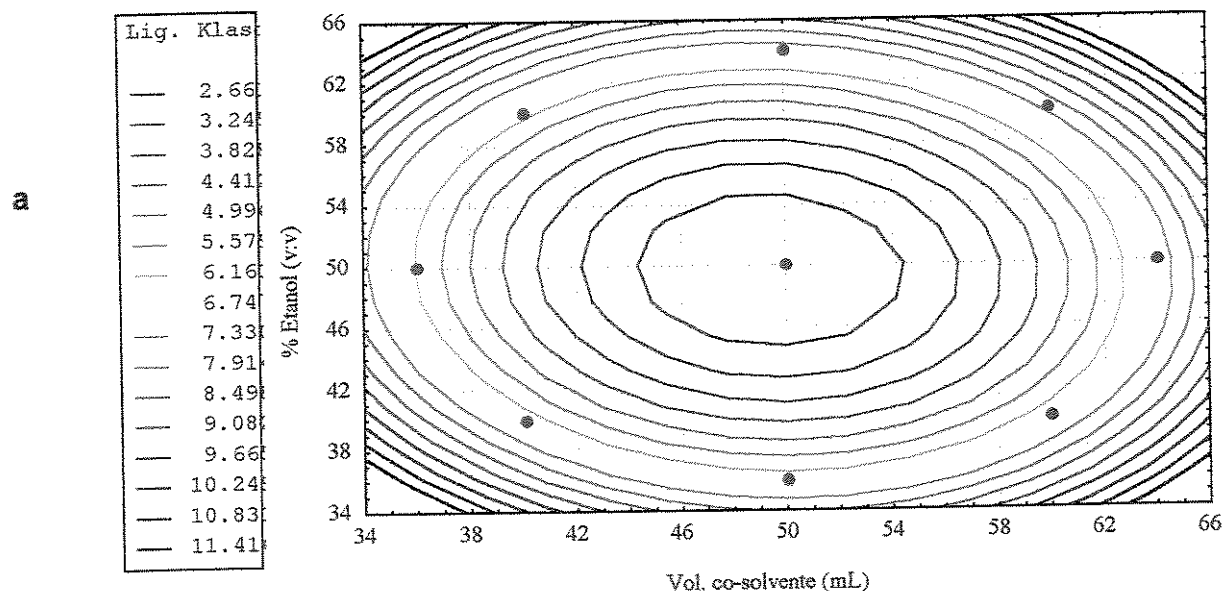


Figura 40 (a e b). Efeito da composição de co-solvente e volume de co-solvente no reator sobre o rendimento de polpa obtida com etanol/água – dióxido de carbono, em modo estático.

Para todas as diferentes composições, o aumento de volume de co-solvente leva a um aumento do rendimento de polpa, sendo este efeito mais pronunciado para co-solvente contendo os maiores teores de etanol, conforme pode ser visto na Figura 40 b. O aumento de rendimento observado para estas condições, pode estar associado a redução de pH, pois com os maiores volumes de co-solvente e maiores teores de etanol na mistura, a solubilidade do dióxido de carbono é reduzida, afetando assim a acidez do meio. Com relação ao efeito da composição do co-solvente, observa-se que em cada um dos volumes de co-solvente empregados, o rendimento de polpação se mantém praticamente constante até 50 mL e aumenta significativamente com o emprego de maiores volumes, indicando que para composições ricas em água a presença de etanol exerce pouca influência no rendimento, uma vez que as reações de hidrólise de lignina e dos polissacarídeos, assim como a qualidade solvente da mistura, são afetadas apenas quando o teor de etanol se torna elevado.

Os efeitos das variáveis estudadas, nesta série de experimentos, sobre os teores de lignina residual estão representados no gráfico da Figura 41 (a e b).



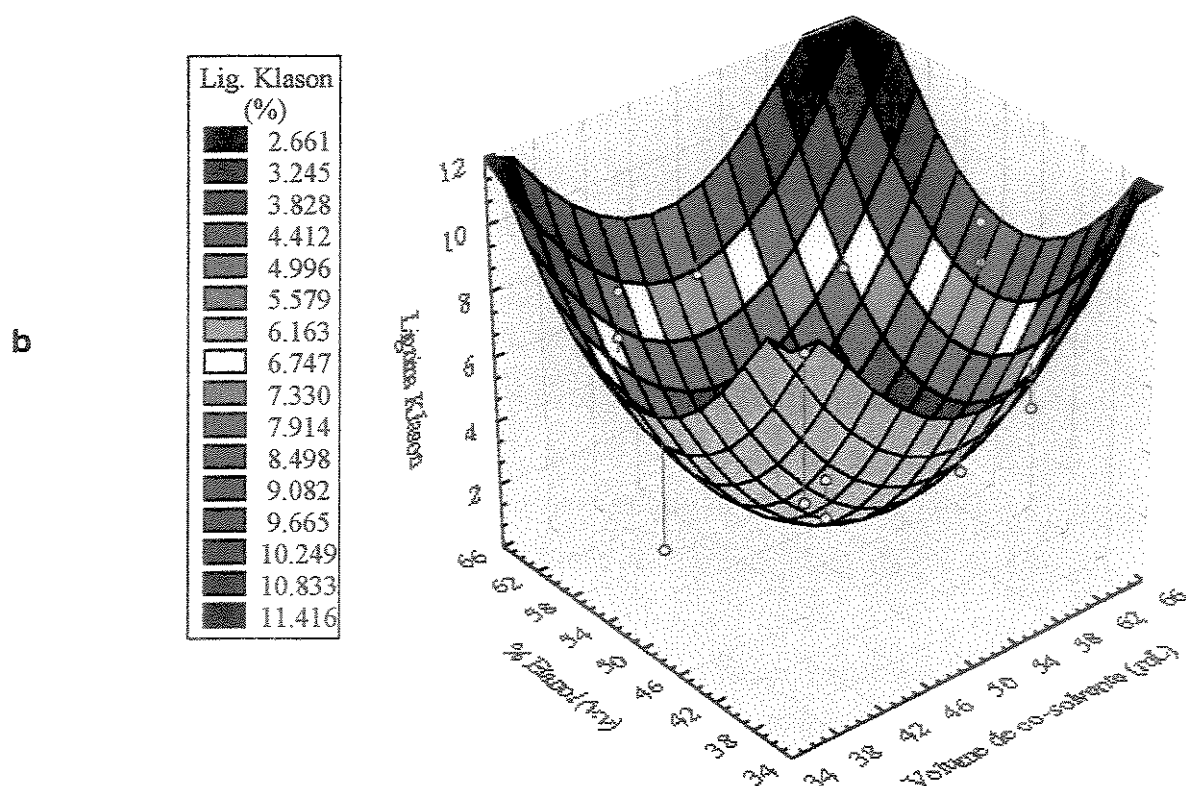


Figura 41 (a e b). Efeito da composição de co-solvente e volume de co-solvente no reator sobre o teor de lignina residual das polpas obtidas com etanol/água – dióxido de carbono, em modo estático.

A análise do comportamento destas duas variáveis sobre os teores de lignina residual indica a existência de quatro regiões de teores de lignina residual mais elevados, situadas nos extremos de composição do co-solvente e do volume empregado do mesmo, conforme pode ser observado na figura 41 b. Por outro lado, o ponto central do planejamento coincide com os menores teores de lignina residual (aproximadamente 2%), sendo que a polpa mais deslignificada foi obtida no experimento realizado com o uso de 50 mL de co-solvente. A elevação do teor de lignina residual, em torno do ponto central, indica que os fatores pH do meio e a qualidade do solvente, ambos dependentes das duas variáveis estudadas, afetam de maneira significativa as reações de condensação dos fragmentos de lignina e a dissolução destes fragmentos. A razão volume de co-solvente/massa de cavacos

correspondente ao melhor resultado obtido é da mesma ordem que aquela empregada nos processos industriais de polpação.

Os efeitos destas variáveis sobre a extensão de deslignificação estão apresentados na figura 42 (a e b)

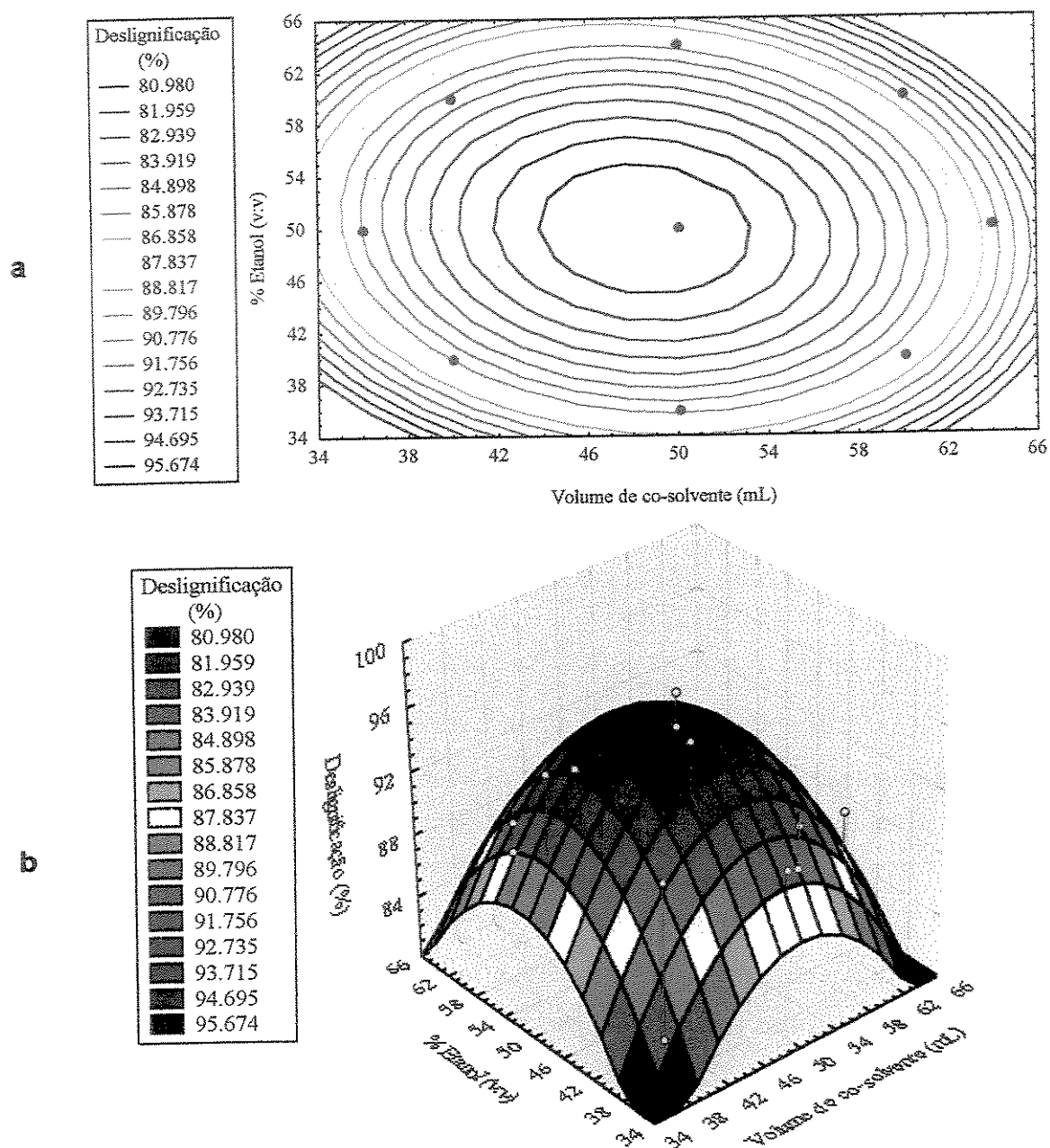


Figura 42 (a e b). Efeito da composição de co-solvente e volume de co-solvente no reator sobre a extensão de deslignificação nas polpas obtidas com etanol/água – dióxido de carbono, em modo estático.

O mesmo comportamento observado para os teores de lignina residual foi também verificado no caso da extensão de deslignificação, ou seja a existência de cinco regiões diferentes. As duas primeiras regiões, correspondentes a teores de etanol menores com os extremos de volume apresentaram extensões de deslignificação da ordem de 90%. A região correspondente a 50% de etanol na mistura co-solvente e volumes de co-solvente no reator da ordem de 50 mL. apresentou extensão de deslignificação da ordem de 95%, enquanto duas outras regiões que compreendem os maiores teores de etanol, com os extremos de volume de co-solvente, apresentaram menor extensão de deslignificação. Também neste caso, a capacidade solvente e a acidez do meio reacional foram os fatores determinantes para que os melhores resultados fossem obtidos na região central. Nesta região, a lignina dissolve melhor, o que facilita a sua retirada da polpa e as reações de condensação de seus fragmentos ocorre em menor extensão.

4.3.4 – Influência da pressão e de CO₂ no processo de polpação em modo estático

Outro conjunto de experimentos foi realizado visando o estudo da influência da pressão e da pressurização por dióxido de carbono. Neste conjunto a pressurização foi realizada pela introdução de dióxido de carbono pressurizado pelo booster, ou diretamente pela bomba de co-solventes, que permite a obtenção de pressões de até 5.000 psi, nos casos em que dióxido de carbono não era utilizado. Para que a relação massa de cavacos/volume de co-solvente fosse mantida, nos experimentos realizados sem dióxido de carbono utilizou-se o dobro da massa de cavacos. Foram realizados apenas oito experimentos aos quais foram acrescentados para análise os experimentos relativos às amostras 13et e 23et, já apresentados anteriormente. O objetivo deste estudo foi verificar a influência da fonte de pressurização, o que na verdade implica na presença ou não de dióxido de carbono e diferentes pressões de trabalho. Estas pressões foram escolhidas de

modo o cobrir o intervalo de maior pressão já estudado (190bar) até a pressão gerada apenas pelo próprio aquecimento da mistura co-solvente (em reator fechado), a qual corresponde à pressão empregada no processo organossolve etanol/água (processo ALCELL).

Foi também realizado um experimento à pressão de 66bar, equivalente à pressão do cilindro de dióxido de carbono no momento do ensaio. Os resultados obtidos estão expressos na Tabela 21 e apresentados na Figura 43, à qual foram incluídos os dados obtidos nos experimentos relativos às amostras 13et e 23et, anteriormente citados.

Amostra	Massa Inicial (g)	Pressão (bar)	Volume de co-solvente (mL)*	Rendimento (%)	Lignina Klason (%)	Nº Kappa	Deslignificação (%)
13et	8,96	190	50	42,4 ± 1,7	1,5 ± 0,6	16,2 ± 0,1	97,6 ± 1,0
23et	9,18	190	50	44,8 ± 1,7	2,7 ± 0,6	---	95,5 ± 1,0
26et	9,15	66	50	44,0 ± 1,7	4,7 ± 0,6	15,8 ± 0,1	92,2 ± 1,0
27et	18,17	190	100	54,9 ± 1,7	7,3 ± 0,6	26,3 ± 0,1	85,0 ± 1,0
28et	9,30	135	50	44,6 ± 1,7	6,1 ± 0,6	16,3 ± 0,1	89,8 ± 1,0
29et	9,49	80	50	43,5 ± 1,7	10,3 ± 0,6	16,3 ± 0,1	83,2 ± 1,0
30et	18,64	25	100	53,5 ± 1,7	6,1 ± 0,6	34,6 ± 0,1	87,8 ± 1,0
31et	18,23	80	100	50,3 ± 1,7	7,0 ± 0,6	39,7 ± 0,1	86,8 ± 1,0
32et	18,69	135	100	53,1 ± 1,7	4,4 ± 0,6	46,4 ± 0,1	91,3 ± 1,0
33et	9,73	26	50	52,3 ± 1,7	9,3 ± 0,6	28,9 ± 0,1	81,9 ± 1,0

Tabela 21. Polpação de *Eucalyptus urograndis* com etanol/água (1:1/v:v) a 170°C, 2 horas de reação e razão co-solvente/massa de cavaco igual a 5mL/g, em modo estático. Efeito da pressão e da presença de dióxido de carbono.*O volume total do reator corresponde a 100mL.

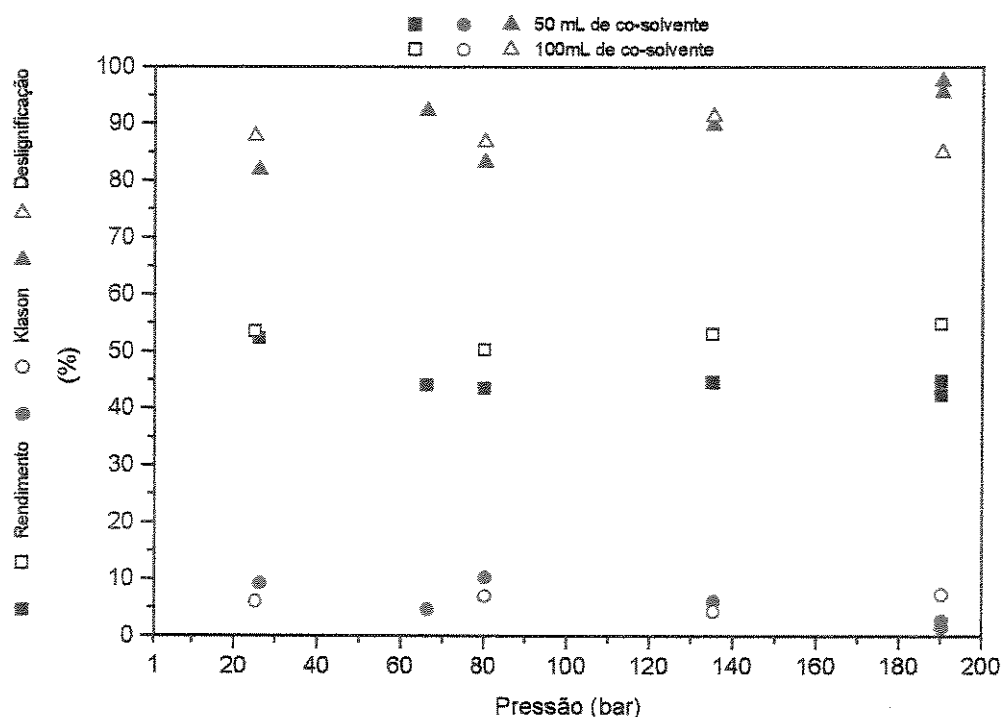


Figura 43. Efeito da pressão e da presença de dióxido de carbono sobre a polpação de *Eucalyptus urograndis* com etanol/água (1:1/v:v) a 170°C, 2 horas de reação e razão co-solvente/massa de cavaco igual a 5mL/g, em modo estático.

Os valores de rendimento obtidos situaram-se entre 42,4 a 52,3% para os experimentos realizados com pressurização de dióxido de carbono e entre 50,3 a 54,9% para os ensaios que contaram com pressurização pela bomba de co-solvente. O teor de lignina residual apresentou variação no intervalo de 1,5 a 10,3% para o sistema pressurizado com dióxido de carbono e no intervalo de 4,4 a 7,3% para os ensaios que contaram com pressurização pela bomba de co-solvente. Com respeito à extensão de deslignificação, os resultados encontram-se no intervalo de 81,9 a 92,2% com pressurização por dióxido de carbono e de 85,0 a 91,3% com pressurização pela bomba de co-solvente.

A análise dos resultados deve considerar a pressão de trabalho e a presença de dióxido de carbono. Os rendimentos obtidos apresentaram-se aproximadamente constantes no sistema pressurizado pela bomba de co-solvente, enquanto que a pressurização por dióxido de carbono leva a uma acentuada redução do rendimento com o aumento da pressão de 26bar para 80bar, e a partir deste ponto ocorre uma estabilização da perda de massa. Este efeito poderia ser explicado pela melhor qualidade solvente do sistema contendo dióxido de carbono e pelo aumento da acidez verificada no intervalo de 26 a 80bar, a qual se manteria constante com posterior aumento da pressão. O comportamento observado para a variação dos teores de lignina residual (constantes para o sistema sem dióxido de carbono e redução com o aumento da pressão, quando da presença de dióxido de carbono) pode também ser atribuído à qualidade solvente e a acidez do meio. Os efeitos observados para a variação de rendimento e de lignina residual são ambos responsáveis pelos valores correspondentes obtidos para a extensão de deslignificação. Os experimentos realizados sem a presença de dióxido de carbono apresentaram valores de extensão de deslignificação com pequena dependência em relação à pressão. O uso de dióxido de carbono por sua vez, levou a extensões de deslignificação crescentes com o aumento da pressão. Estes resultados reforçam as afirmações apresentadas quanto ao efeito da presença de dióxido de carbono, ou seja, neste sistema os resultados foram melhores e indicam uma melhor qualidade solvente e a importância da acidez para o sucesso da deslignificação.

A figura 45 mostra que, de maneira geral, os experimentos realizados sem dióxido de carbono apresentaram maior extensão de deslignificação e menores teores de lignina residual, exceto para a pressão de 190 bar. Esta figura mostra também que os valores de rendimento, em todos os casos, são mais elevados na ausência de dióxido de carbono, inclusive para a pressão de 190 bar. Neste estudo, foi possível perceber que a acidez do meio atua em dois tipos de reação distintos, ou seja, favorece a hidrólise de lignina, o que é desejável, porém favorece também as reações de condensação da lignina liberada, o que é indesejado. Para pressões de até 135 bar, a presença de dióxido de carbono parece ter favorecido mais as reações

de condensação, o que justifica os piores resultados nestes casos. No entanto, à pressões mais elevadas, a acidez do meio parece ter sido suficiente para compensar, com as reações de hidrólise, as reações de condensação que levam a resultados piores de lignina residual e de deslignificação.

4.3.5 – Influência do tempo de reação em modo estático

O efeito do tempo de processo, com o sistema operando no modo estático, foi estudado em um conjunto de cinco experimentos. Os resultados estão expressos na tabela 22 e na figura 44.

Amostra	Tempo (min)	Rendimento (%)	Lignina Klason (%)	Deslignificação (%)
34et	150	43,4 ± 1,7	3,1 ± 0,6	95,0 ± 1,0
35et	120	51,0 ± 1,7	4,8 ± 0,6	90,8 ± 1,0
36et	90	54,8 ± 1,7	7,8 ± 0,6	84,0 ± 1,0
37et	60	54,2 ± 1,7	7,1 ± 0,6	85,6 ± 1,0
38et	30	55,1 ± 1,7	7,3 ± 0,6	84,9 ± 1,0

Tabela 22. Estudo do efeito do tempo de reação para a polpação de *Eucalyptus urograndis* em 50 mL de etanol/água (1:1 / v:v) como co-solvente, com pressão de 190 bar, temperatura de 170 °C em modo estático.

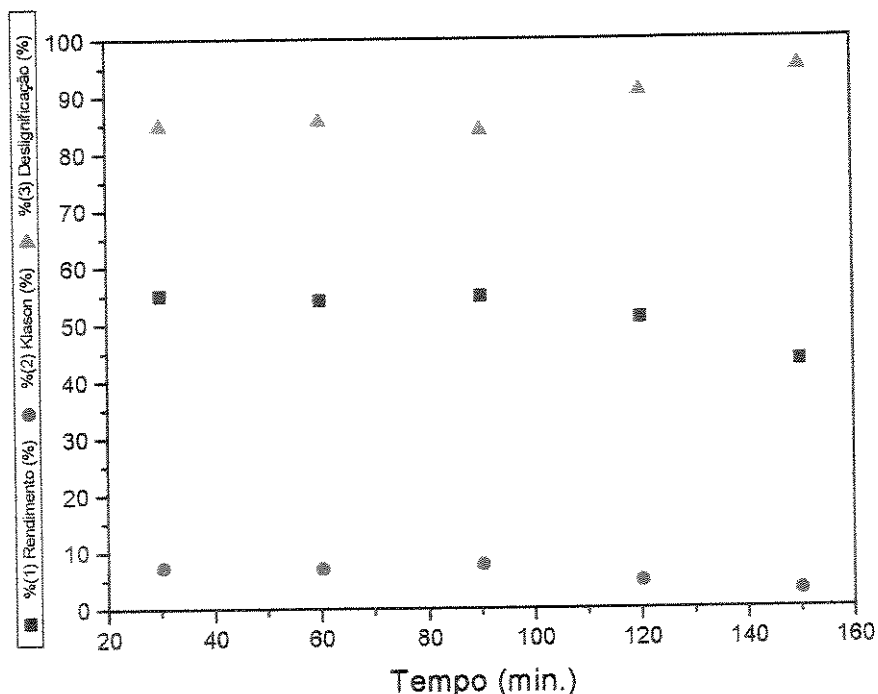


Figura 44. Efeito da variação do tempo de processo sobre a polpação de *Eucalyptus urograndis* em 50 mL de etanol/água (1:1 / v:v) como co-solvente, com pressão de 190 bar, temperatura de 170 °C em modo estático.

Os resultados obtidos indicam que com apenas 30 minutos de processo é possível remover a lignina em grande extensão. Pelos valores de rendimento obtidos com 30, 60 e 90 minutos é possível afirmar que nestes intervalos a fração de polissacarídeos foi bastante preservada. Após os primeiros 90 minutos de processo pode ser observada uma redução no rendimento e no teor de lignina residual. Nestes casos, é possível que a remoção de lignina ainda presente na polpa tenha ocorrido devido ao aumento de acidez do meio reacional.

Quanto a extensão de deslignificação, por ser esta variável dependente do rendimento e do teor de lignina residual, também não foi observada variação significativa no intervalo de 30 a 90 minutos. Para tempos de processo maiores que 90 minutos as polpas apresentaram-se mais deslignificadas, embora este ganho tenha representado uma perda da fração de polissacarídeos.

4.3.6 – Influência do tempo de reação em modo dinâmico

O efeito do tempo de processo também foi estudado para a polpação em modo dinâmico. A tabela 23 e a figura 45 apresentam os resultados obtidos.

Amostra	Tempo (min.)	Rendimento (%)	Lignina Klason (%)	Deslignificação (%)
39et	150	53,4 ± 1,7	8,5 ± 0,6	83,0 ± 1,0
40et	120	50,5 ± 1,7	6,2 ± 0,6	88,2 ± 1,0
41et	90	49,8 ± 1,7	7,0 ± 0,6	87,1 ± 1,0
42et	60	48,7 ± 1,7	6,0 ± 0,6	88,7 ± 1,0
43et	30	52,5 ± 1,7	6,5 ± 0,6	87,2 ± 1,0

Tabela 23. Estudo do efeito do tempo de reação para a polpação de *Eucalyptus urograndis* em etanol/água (1:1 / v:v) como co-solvente, com pressão de 190 bar, temperatura de 170 °C e fluxo de 2,53 mL/min.

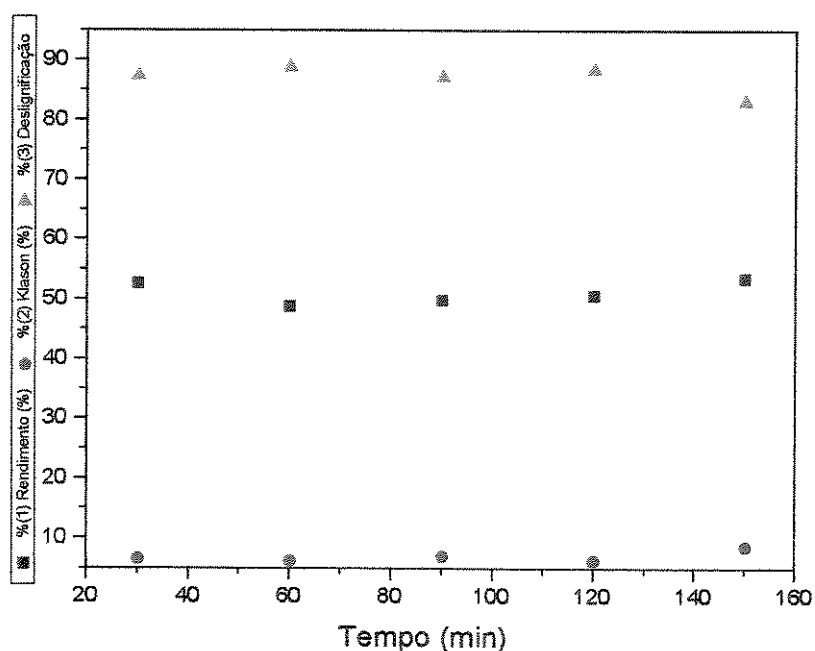


Figura 45. Estudo do efeito do tempo de reação para a polpação de *Eucalyptus urograndis* em etanol/água (1:1 / v:v) como co-solvente, com pressão de 190 bar, temperatura de 170 °C e fluxo de 2,53 mL/min.

Neste caso, como o sistema é mantido em fluxo, os fragmentos de lignina e açúcares são constantemente removidos do reator, de maneira que a concentração dos mesmos é sempre muito inferior à do modo estático. Desta forma, é possível observar que também nos primeiros 30 minutos de processo ocorre expressiva deslignificação. Comparando este resultado com aquele obtido no modo estático para o mesmo tempo de processo, pode-se afirmar que a presença de açúcares ou lignina já extraída no meio reacional afeta muito pouco o processo, pelo menos até os primeiros 90 minutos. Embora não tenha sido possível realizar medições de pH no reator devido a elevada pressão a que o mesmo estava submetido, é possível que o pH caia após 90 minutos de processo no modo estático, conforme discutido anteriormente, e se mantenha constante no modo dinâmico.

Os resultados obtidos, com até 120 minutos de processo indicam, pelos valores de rendimento, lignina residual e deslignificação, que os primeiros trinta minutos são mais importantes para a polpação, uma vez que pouca diferença pode ser observada nestes resultados. No modo dinâmico, para os primeiros 90 minutos de processo, a manutenção de baixos teores de lignina dissolvida melhora a qualidade do solvente, tornando mais fácil a remoção de lignina da polpa e evitando que as reações de condensação da lignina em solução.

A figura 45 mostra que apenas após com 150 minutos de processo a extensão de deslignificação sofre uma pequena redução. Como neste caso o rendimento foi um pouco maior, é possível que neste experimento (amostra 39et) tenha ocorrido, em maior extensão, reações de condensação da lignina em solução.

4.3.7 – Eficiência da etapa de lavagem da polpa obtida

O mesmo procedimento adotado para verificar a influência da solução de lavagem da polpa, relatada anteriormente para a série de experimentos utilizando dioxano na mistura co-solvente, também foi adotado nesta fase do trabalho. A tabela 24 apresenta os resultados obtidos.

Amostra	Solução de lavagem	Rendimento (%)	Lignina Klason (%)	Deslignificação (%)
A	Água	53,2 ± 1,7	8,4 ± 0,6	83,3 ± 1,0
B	NaOH 1%	51,6 ± 1,7	7,1 ± 0,6	86,3 ± 1,0
C	Etanol/água 1:1	52,0 ± 1,7	7,6 ± 0,6	85,2 ± 1,0

Tabela 24. Influência da solução de lavagem da polpa no teor de lignina residual.

Neste caso, também há um ganho quando se utiliza solução de NaOH 1% a frio, porém da mesma forma como descrito anteriormente, este procedimento não extraiu lignina quimicamente ligada aos polissacarídeos e visa apenas melhorar a limpeza da polpa obtida.

4.4 – Polpação com Etanol/água em sistema pressurizado com fluxo invertido

Nos experimentos realizados até o momento, a entrada de dióxido de carbono e de co-solvente no reator se dava pela parte inferior, com a saída posicionada na parte superior do mesmo, conforme figuras 27 (Procedimento experimental) e 46 (1). Quando o sistema era operado no modo estático, portanto não havendo fluxo desta mistura, a composição no interior do reator se mantinha fixa durante o experimento. No entanto, quando o sistema era operado no modo dinâmico uma mudança na composição poderia estar ocorrendo, de modo a enriquecer a mistura com as frações mais densas e com a conseqüente redução da quantidade de dióxido de carbono no meio reacional. Caso tivesse ocorrido esta mudança na composição, aqueles experimentos planejados para ocorrer no estado supercrítico poderiam passar para um estado subcrítico durante a polpação. Com o objetivo de verificar se a manutenção da composição no meio reacional poderia levar a resultados diferentes, foram feitas modificações no sistema com a troca de posição de entrada pela de saída, de modo a inverter o fluxo de co-solvente e de dióxido de carbono, conforme figura 46 (2).

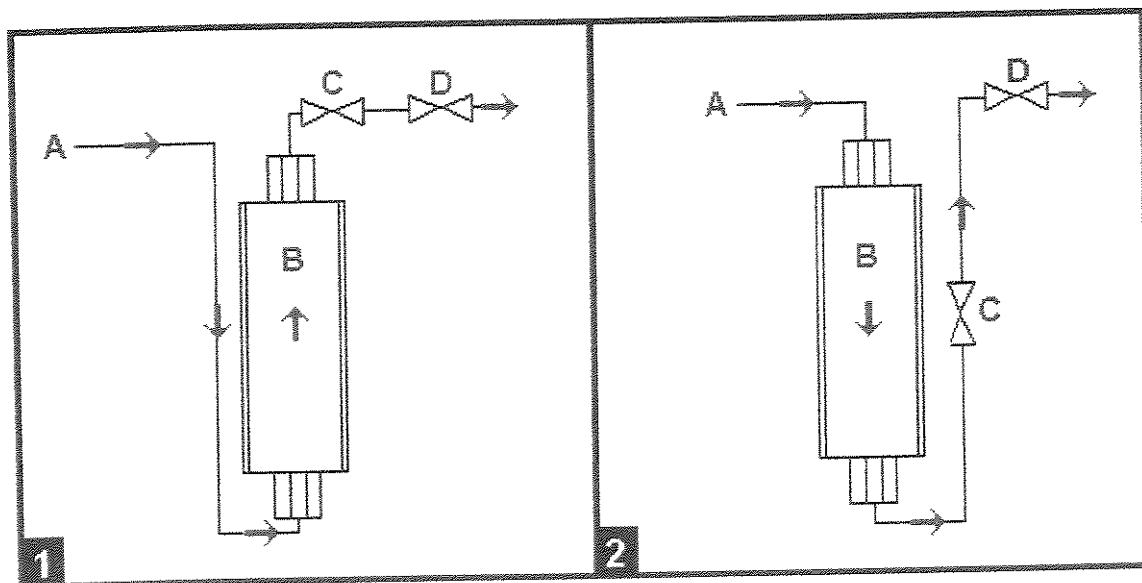


Figura 46. 1 – configuração original do sistema. 2 – sistema invertido, utilizado neste conjunto de experimentos. A – entrada de CO₂ e co-solvente, B – reator, C – válvula, D – restritor.

Os experimentos foram planejados, de maneira a verificar se nestas condições ocorre a formação de polpa, assim como a influência das variáveis temperatura, pressão, fluxo e composição de co-solvente no rendimento, lignina Klason e deslignificação. Nos experimentos deste planejamento o tempo foi fixado em 1 hora. As Tabelas 25 e 26 apresentam os níveis empregados no planejamento efetuado e a associação dos mesmos nos diferentes experimentos e a tabela 27 apresenta os resultados obtidos.

	Pressão (bar)	Temp. (°C)	fluxo (mL/min)	Co-Solvente (% de etanol)
0	190	170	5,5	60
+1	290	190	8,0	80
-1	90	150	3,0	40

Tabela 25. Fatores utilizados no estudo da polpação de *Eucalyptus urograndis* com o sistema invertido, em experimentos com 1 hora de duração.

Experimento (Amostra)	Pressão	Temperatura	fluxo	Solvente
1 (56et)	-1	-1	-1	-1
2 (57et)	1	-1	-1	-1
3 (58et)	-1	1	-1	-1
4 (59et)	1	1	-1	-1
5 (60et)	-1	-1	1	-1
6 (61et)	1	-1	1	-1
7 (62et)	-1	1	1	-1
8 (63et)	1	1	1	-1
9 (64et)	-1	-1	-1	1
10 (65et)	1	-1	-1	1
11 (66et)	-1	1	-1	1
12 (67et)	1	1	-1	1
13 (68et)	-1	-1	1	1
14 (69et)	1	-1	1	1
15 (70et)	-1	1	1	1
16 (71et)	1	1	1	1
0 (72et)	0	0	0	0
0 (73et)	0	0	0	0

Tabela 26. Matriz de planejamento fatorial utilizada nos experimentos relativos às amostras 56et – 73et.

Amostra	Pressão (bar)	Temp. (°C)	Fluxo (mL/min)	Co-Solvente (% de etanol)	Rend. (%)	Lignina Klason (%)	Deslignificação (%)
56et	90	150	3	40	55,5	6,6	87,2
57et	290	150	3	40	55,6	13,6	71,8
58et	90	190	3	40	34,6	29,9	61,3
59et	290	190	3	40	34,5	9,8	87,4
60et	90	150	8	40	47,4	3,4	94,0
61et	290	150	8	40	55,6	13,2	72,5
62et	90	190	8	40	34,5	5,8	92,5
63et	290	190	8	40	31,5	11,4	86,7
64et	90	150	3	80	71,0	24,6	34,8
65et	290	150	3	80	81,4	27,0	17,9
66et	90	190	3	80	58,3	23,2	49,3
67et	290	190	3	80	56,6	18,6	60,7
68et	90	150	8	80	76,6	21,8	37,4
69et	290	150	8	80	74,3	25,7	28,5
70et	90	190	8	80	44,1	12,5	79,4
71et	290	190	8	80	56,5	15,0	68,2
72et	190	170	5,5	60	44,4	8,7	85,5
73et	190	170	5,5	60	51,0	8,7	83,5

Tabela 27. Resultados obtidos, com 1 hora de duração, para a polpação de *Eucalyptus urograndis* com o sistema invertido.

Os resultados obtidos nesta série de experimentos foram tratados com o programa *statgraphics* (*Statistical Graphics System*), versão 5.0. Para a análise dos resultados da influência das variáveis e de suas interações sobre o rendimento, teores de lignina residual e de deslignificação, foram levados em consideração os valores do nível $p < 0,4$ (p = nível de confiabilidade) apenas para as interações, gerados na planilha de análise de variância ANOVA completa. A partir da exclusão das interações que apresentaram $p > 0,4$ foi gerada uma outra planilha ANOVA que expressa melhor as influências das variáveis sobre os efeitos.

4.4.1 - Influência das variáveis sobre o teor de lignina residual

Para a análise da influência das variáveis e de suas interações sobre o teor de lignina residual, são apresentadas a seguir as tabelas 28 (ANOVA) e 29 (efeitos estimados).

Efeito	Soma dos quadrados	F	Média	Razão-F	valor-p
A:Pressão	2,814006	1	2,81401	,08	,7843
B:Temp	5,796056	1	5,79606	,17	,6955
C:Fluxo	121,826406	1	121,82641	3,60	,0995
D:Solvente	350,344806	1	350,34481	10,36	,0147
AB	98,257656	1	98,25766	2,91	,1320
AC	87,562806	1	87,56281	2,59	,1516
AD	,195806	1	,19581	,01	,9423
BC	53,545806	1	53,54581	1,58	,2486
BD	155,563256	1	155,56326	4,60	,0691
CD	3,753906	1	3,75391	,11	,7522
Erro total	236,687288	7	33,81247		
Total (corr.)	1116,34780	17			

R-squared = 0,787981

R-squared (adj. for d.f.) = 0,485096

Tabela 28. ANOVA – estudo do efeito das variáveis e de suas interações sobre o teor de lignina residual.

média	=	15,52	+/- 1,37057
A:Pressão	=	0,83875	+/- 2,90742
B:Temp	=	-1,20375	+/- 2,90742
C:Fluxo	=	-5,51875	+/- 2,90742
D:Solvente	=	9,35875	+/- 2,90742
AB	=	-4,95625	+/- 2,90742
AC	=	4,67875	+/- 2,90742
AD	=	0,22125	+/- 2,90742
BC	=	-3,65875	+/- 2,90742
BD	=	-6,23625	+/- 2,90742
CD	=	0,96875	+/- 2,90742

erro padrão estimado a partir de um erro total com 7 graus de liberdade ($t = 2.36531$)

Tabela 29. Efeitos estimados das variáveis e de suas interações sobre o teor de lignina residual.

A análise dos valores p na tabela 28 e dos valores dos efeitos estimados na tabela 29, permitem concluir que as interações AD (pressão e fluxo) e CD (fluxo e % de etanol) podem ser eliminadas por serem estatisticamente pouco significativas. Eliminando estas interações, foram construídas novas tabelas ANOVA (tabela 30) e de efeitos estimados (tabela 31), a partir das quais foram feitos os gráficos pareto (figura 47) e de lignina residual observada versus predita (figura 48).

Efeito	Soma dos quadrados	F	Média	Razão-F	valor-p
A:Pressão	2,814006	1	2,81401	,11	,7564
B:Temp	5,796056	1	5,79606	,22	,6574
C:Fluxo	121,826406	1	121,82641	4,56	,0616
D:Solvente	350,344806	1	350,34481	13,10	,0056
AB	98,257656	1	98,25766	3,67	,0875
AC	87,562806	1	87,56281	3,27	,1038
BC	53,545806	1	53,54581	2,00	,1907
BD	155,563256	1	155,56326	5,82	,0391
Erro Total	240,637000	9	26,73744		
Total (corr.)	1116,34780	17			

R-squared = 0,784443

R-squared (adj. for d.f.) = 0,592836

Tabela 30. ANOVA – estudo do efeito das variáveis e de suas interações, excluídas as AD e CD, sobre o teor de lignina residual.

Média	=	15,52	+/- 1,21878
A:Pressão	=	0,83875	+/- 2,58541
B:Temp	=	-1,20375	+/- 2,58541
C:Fluxo	=	-5,51875	+/- 2,58541
D:Solvente	=	9,35875	+/- 2,58541
AB	=	-4,95625	+/- 2,58541
AC	=	4,67875	+/- 2,58541
BC	=	-3,65875	+/- 2,58541
BD	=	-6,23625	+/- 2,58541

erro padrão estimado a partir de um erro total com 9 graus de liberdade ($t = 2,26277$)

Tabela 31. Efeitos estimados das variáveis e de suas interações, excluídas as AD e CD, sobre o teor de lignina residual.

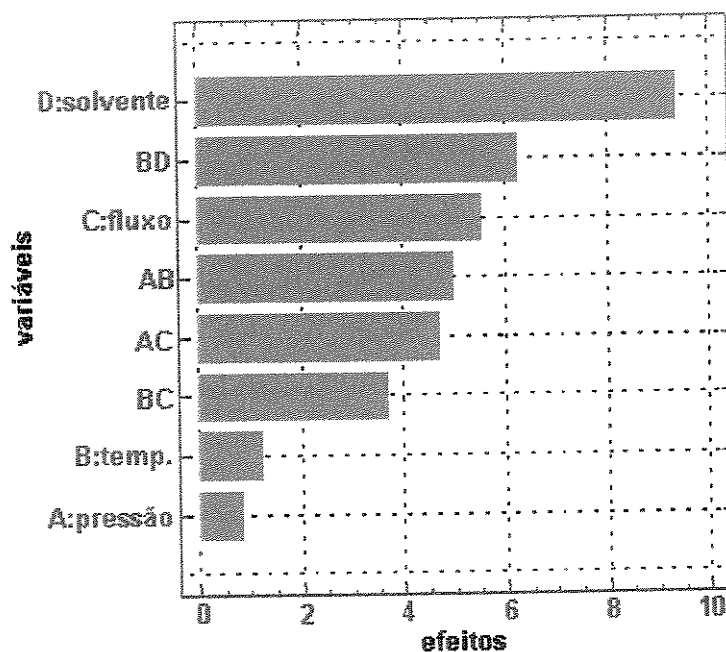


Figura 47. Pareto – Influência das variáveis e de suas interações, exceto AD e CD, sobre o teor de lignina residual.

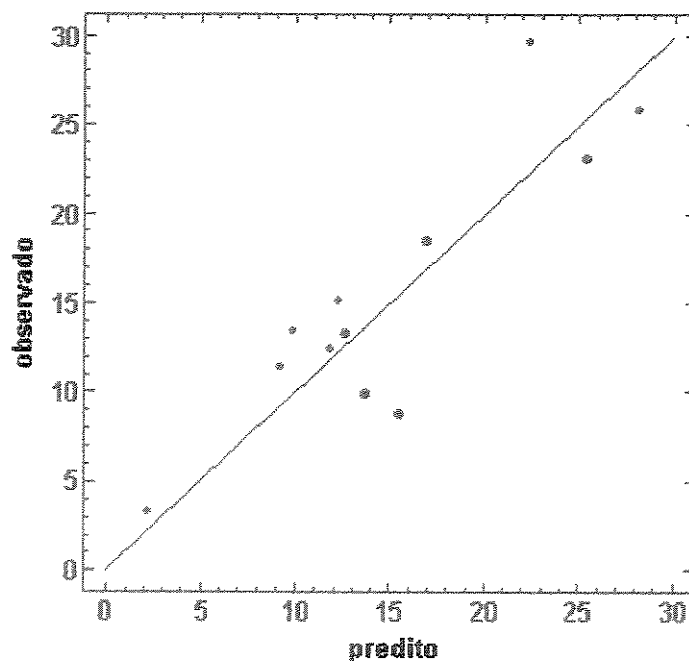


Figura 48. Projeção da proximidade, recalculada sem as interações AD e CD, entre o teor de lignina residual predito e o observado.

Com a exclusão das interações AD e CD, a análise dos demais efeitos permitiu a obtenção dos coeficientes da equação que permite o cálculo do teor de lignina residual, conforme abaixo:

$$L. R. = 15,52 + 0,419375A - 0,601875B - 2,75938C + 4,67938D - 2,47813AB + 2,33937AC - 1,82938BC - 3,11813BD$$

Onde: L. R. = Lignina Residual, A = Pressão, B = Temperatura, C = Fluxo e D = Composição do solvente.

A equação para a obtenção do teor de lignina residual (L.R.), indica pela grandeza dos coeficientes, que para este conjunto de experimentos o fluxo e a composição de co-solvente são as variáveis independentes mais significativas. É possível observar também que isoladamente as variáveis pressão e temperatura contribuem pouco para a determinação dos valores de L. R., mas a interação destas contribui com a mesma ordem de grandeza que a variável fluxo isoladamente. O gráfico da figura 49, mostra a dependência do teor de lignina Klason em relação as variáveis mais significativas (composição e fluxo do co-solvente), a partir dos resultados da tabela 27.

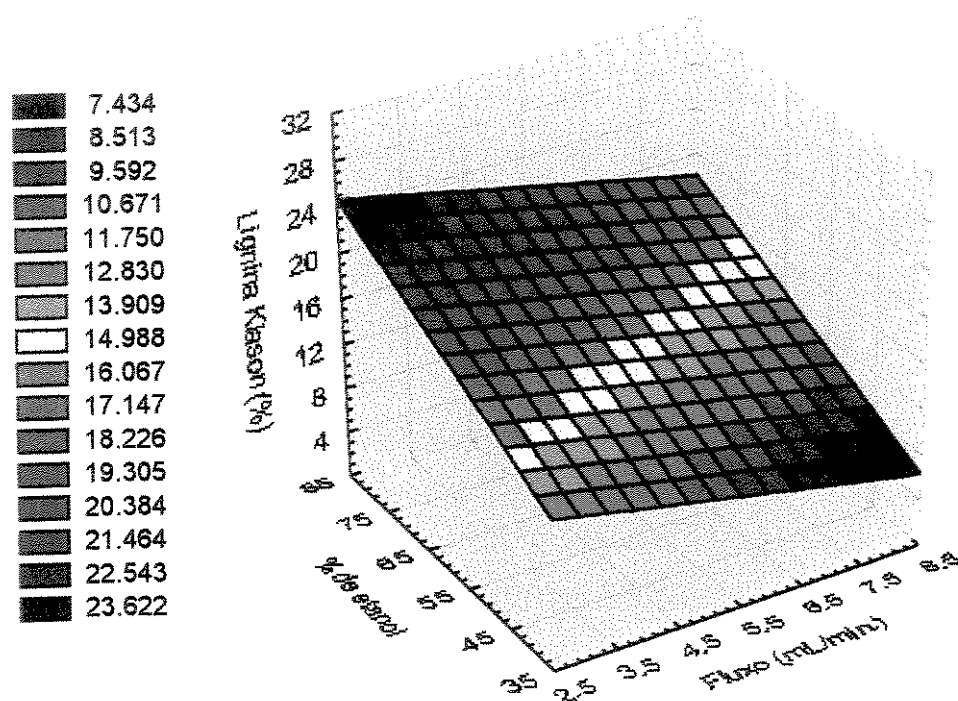


Figura 49. Dependência do teor de lignina Klason em relação à composição e fluxo do co-solvente.

Pela análise da figura 49, é possível verificar uma tendência de que os mais baixos teores de lignina residual são obtidos com os menores percentuais de etanol na mistura co-solvente e com os maiores fluxos desta. Analisando o processo de polpação apenas por este aspecto, podemos concluir que estes resultados se devem a melhor capacidade solvente das composições contendo maior percentual

de água, o que facilita a remoção da lignina e de açúcares, associada aos maiores fluxos que favorecem a renovação do solvente no meio reacional.

Quando comparada a análise estatística aos valores da tabela 27, podemos observar que de fato os experimentos relativos às amostras 56et a 63et, realizados com 40% de etanol na mistura co-solvente, apresentaram teores de lignina residual médio (11,7%) significativamente menores que os experimentos relativos às amostras 64et a 71et (21,1%), ao quais foram realizados com 80% de etanol na mistura co-solvente. Observamos ainda que, dentre o subconjunto de experimentos realizados com 40% de etanol na mistura co-solvente, aqueles para os quais o fluxo foi de 3 mL/min apresentam teor de lignina residual médio de 15,0%, contra 8,5% quando o fluxo é aumentado para 8 mL/min.

Quando feita esta mesma comparação para os experimentos realizados com 80% de etanol na mistura co-solvente, os valores médios de lignina residual obtidos são de 23,4% para os experimentos com fluxo de 3 mL/min e de 18,8% para os de 8 mL/min. Tomando-se subconjuntos de experimentos, dois a dois, em que a única variável é a pressão, observa-se que na maior parte dos pares (6 de 8 no total) o aumento de pressão leva a maiores teores de lignina residual, indicando que nestas condições é possível que os mais baixos valores de pH favorecem as reações de condensação da lignina, dificultando sua remoção. Quando o mesmo procedimento é adotado em relação a variável temperatura, observa-se que em 6 pares, contra 2, o aumento da temperatura leva a menores teores de lignina residual, indicando neste caso que a maior remoção de lignina em temperaturas da ordem de 190°C pode estar associada a transição vítrea desta, que ocorre em torno de 180°C. É provável também que nas maiores temperaturas tenha ocorrido aumento do pH, já que a formação do ácido carbônico no meio reacional é dependente da temperatura.

4.4.2 - Influência das variáveis sobre o rendimento

Para a análise dos efeitos das variáveis e de suas interações sobre o rendimento, são apresentadas a seguir as tabelas 32 (ANOVA) e 33 (efeitos estimados)

Efeito	Soma dos quadrados	F	Média	Razão-F	valor-p
A:Pressão	36,15016	1	36,1502	1,07	,3345
B:Temp	1737,84766	1	1737,8477	51,62	,0002
C:Fluxo	45,39391	1	45,3939	1,35	,2836
D:Solvente	1798,82016	1	1798,8202	53,43	,0002
AB	4,89516	1	4,8952	,15	,7182
AC	2,68141	1	2,6814	,08	,7888
AD	11,47516	1	11,4752	,34	,5837
BC	3,85141	1	3,8514	,11	,7486
BD	4,89516	1	4,8952	,15	,7182
CD	1,35141	1	1,3514	,04	,8490
Erro total	235,65413	7	33,6649		
Total (corr.)	3883,01569	17			

R-squared = 0,939312

R-squared (adj. for d.f.) = 0,852614

Tabela 32. ANOVA – estudo do efeito das variáveis e de suas interações sobre o rendimento.

Média	=	53,5194 +/- 1,36758
A:Pressão	=	3,00625 +/- 2,90107
B:Temp	=	-20,8438 +/- 2,90107
C:Fluxo	=	-3,36875 +/- 2,90107
D:Solvente	=	21,2062 +/- 2,90107
AB	=	-1,10625 +/- 2,90107
AC	=	0,81875 +/- 2,90107
AD	=	1,69375 +/- 2,90107
BC	=	-0,98125 +/- 2,90107
BD	=	-1,10625 +/- 2,90107
CD	=	-0,58125 +/- 2,90107

erro padrão estimado a partir de um erro total com 7 graus de liberdade (t = 2,36531)

Tabela 33. Efeitos estimados das variáveis e de suas interações sobre o rendimento.

A análise dos valores p na tabela 32 e dos valores dos efeitos estimados na tabela 33, permitem concluir que todas as interações podem ser eliminadas por serem estatisticamente pouco significativas. Desta forma, considerando apenas as influências das variáveis isoladas, foram construídas novas tabelas ANOVA (tabela 34) e de efeitos estimados (tabela 35), a partir das quais foram feitos os gráficos pareto (figura 50) e de rendimento observado versus predito (figura 51).

Efeito	Soma dos quadrados	F	Média	Razão-F	valor-p
A:Pressão	36,15016	1	36,1502	1,77	,2057
B:Temp	1737,84766	1	1737,8477	85,32	,0000
C:Fluxo	45,39391	1	45,3939	2,23	,1594
D:Solvente	1798,82016	1	1798,8202	88,31	,0000
Erro total	264,80382	13	20,3695		
Total (corr.)	3883.01569	17			

R-squared = 0,931805

R-squared (adj. for d.f.) = 0,910821

Tabela 34. ANOVA – estudo do efeito das variáveis, excluídas todas as interações, sobre o rendimento.

média	=	53,5194	+/- 1,06379
A:Pressão	=	3,00625	+/- 2,25663
B:Temp	=	-20,8438	+/- 2,25663
C:Fluxo	=	-3,36875	+/- 2,25663
D:Solvente	=	21,2062	+/- 2,25663

erro padrão estimado a partir de um erro total com 13 graus de liberdade ($t = 2,16092$)

Tabela 35. Efeitos estimados das variáveis, excluídas todas as interações, sobre o rendimento.

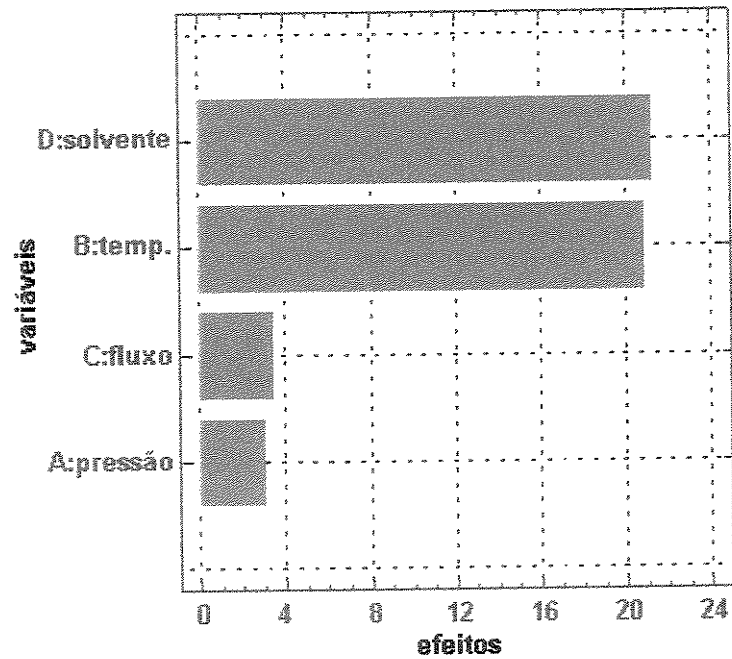


Figura 50. Pareto – Influência das variáveis, excluídas todas as interações, sobre o rendimento.

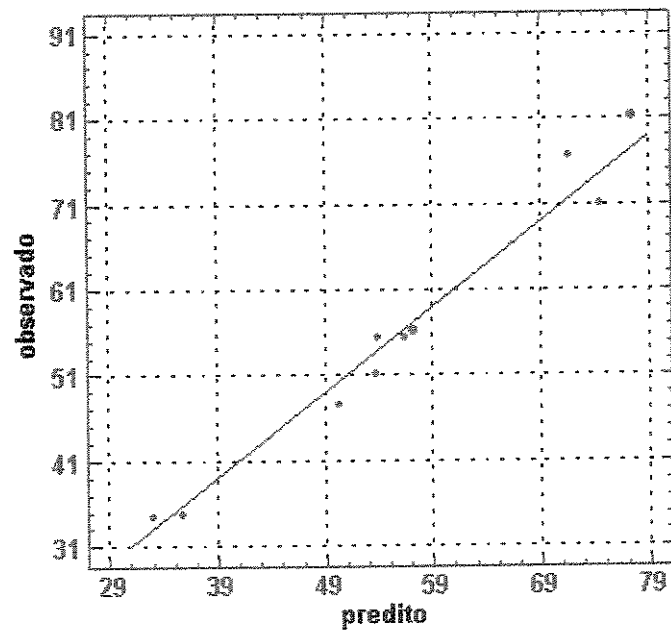


Figura 51. Projeção da proximidade, recalculada sem as interações, entre o rendimento predito e o observado.

Com a exclusão de todas as interações, a análise dos efeitos permitiu a obtenção dos coeficientes da equação que permite o cálculo do rendimento, conforme abaixo:

$$R = 53,5194 + 1,50312A - 10,4219B - 1,68438C + 10,6031D$$

Onde: R = rendimento, A = Pressão, B = Temperatura, C = Fluxo e D = Composição do solvente.

A análise da grandeza dos coeficientes da equação para a obtenção do rendimento (R), indica que para o conjunto de experimentos as variáveis temperatura e composição do co-solvente são as mais significativas, sendo que o valor negativo do coeficiente da variável temperatura mostra que o rendimento é inversamente proporcional a esta. O gráfico da figura 52, construído com os dados da tabela 27 (início-resultados), mostra a dependência do rendimento em relação as variáveis mais significativas (temperatura e composição do co-solvente).

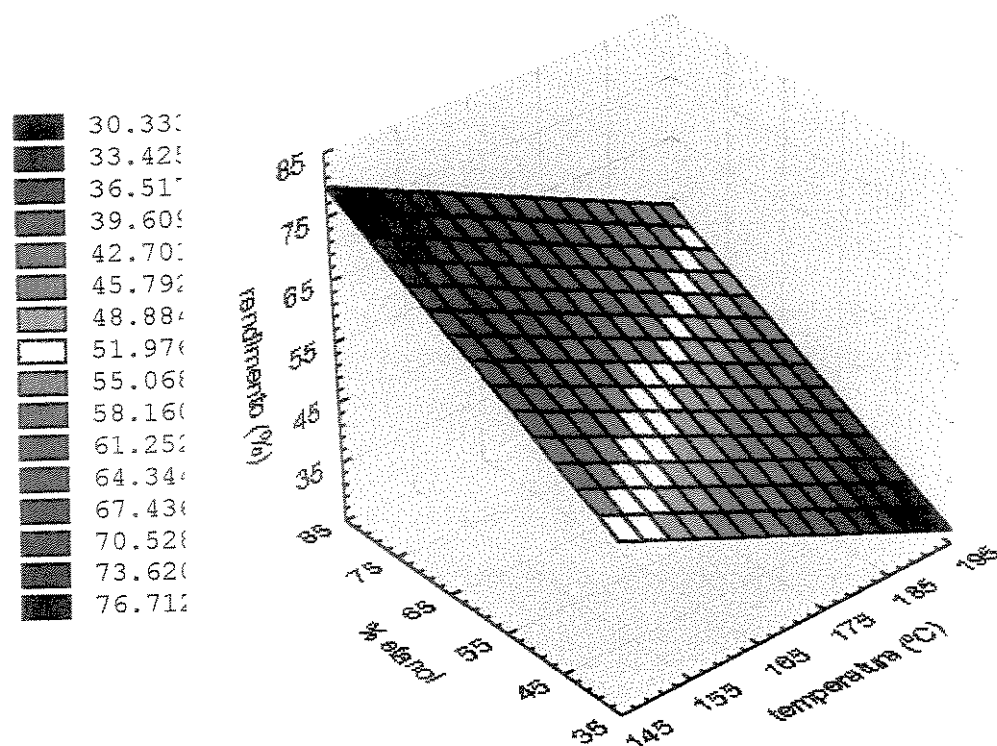


Figura 52. Dependência do rendimento em relação à composição do co-solvente e da temperatura.

Conforme discutido anteriormente e pela análise da figura 52, é possível verificar uma tendência de que os menores rendimentos sejam obtidos a temperaturas mais altas e com misturas co-solvente mais ricas em água. Analisando isoladamente a influência das variáveis sobre o rendimento, podemos concluir que as maiores perdas de massa, observadas em temperaturas mais altas, se devem a maior facilidade de remoção da lignina quando o processo ocorre acima da temperatura de transição vítrea desta substância, conforme discutido na análise feita para a lignina residual. Em relação à cinética das reações de hidrólise, tanto de lignina quanto dos polissacarídeos, a variação da temperatura atua inversamente no

rendimento, uma vez que sempre que estas reações são favorecidas a perda de massa aumenta.

A dependência do rendimento em relação as variáveis temperatura e composição do co-solvente, apresentada na figura 52, pode também ser observada quando se analisa, isoladamente cada uma destas, na tabela 27. Quanto à composição do co-solvente, a média dos rendimentos obtidos com 40% de etanol é de 43,7%, contra 64,9% quando o teor de etanol é de 80% na mistura. Tomando-se os oito pares em que esta foi a única variável, o rendimento sofre redução com o menores teores de etanol na composição co-solvente.

Em relação a influência da temperatura, a 150°C foi obtida média de 64,5% no rendimento, contra 43,8% quando a temperatura é elevada a 190°C. Nos oito pares de experimentos em que esta foi a única variável, os valores de rendimentos caem com o aumento de temperatura.

A influência do fluxo de co-solvente, pouco significativa na análise estatística, é também baixa quando se analisa os resultados da tabela, segundo os quais para os experimentos com 40% de etanol na mistura co-solvente e fluxo de 3 mL/min um rendimento médio de 45,5%, pode ser observado, contra 42,3% para fluxo de 8 mL/min. Uma diferença, também pouco expressiva, é observada para os experimentos com teor de etanol de 80%. Nestes, a média dos rendimentos é de 66,8% para fluxo de 3 mL/min e de 62,9% para fluxo de 8 mL/min.

Quanto a influência da pressão, pode-se observar que nos oito pares de experimentos em que esta foi a única variável, a 90 bar o rendimento médio foi de 52,8%, contra 55,8% quando os experimentos eram realizados a 290 bar. No entanto, o número de experimentos que sofre redução de rendimento com a elevação de pressão é igual ao que tem este efeito diretamente proporcional à pressão. De maneira geral, a comparação das contribuições das variáveis isoladas na tabela 27 é coerente com a análise estatística e reflete a grandeza dos coeficientes da equação para o cálculo do rendimento.

4.4.3 - Influência das variáveis sobre a deslignificação

Para a análise dos efeitos das variáveis sobre a extensão de deslignificação, são apresentadas a seguir as tabelas 36 e 37.

ANOVA para Klason – estudo de 4 fatores

Efeito	Soma dos quadrados	F	Média	Razão-F	valor-p
A:Pressão	112,89062	1	112,8906	,78	,4164
B:Temp	1251,74440	1	1251,7444	8,62	,0219
C:Fluxo	492,17423	1	492,1742	3,39	,1083
D:Solvente	4803,87610	1	4803,8761	33,06	,0007
AB	431,39290	1	431,3929	2,97	,1285
AC	174,37202	1	174,3720	1,20	,3095
AD	5,06250	1	5,0625	,03	,8591
BC	140,18560	1	140,1856	,96	,3688
BD	1166,56403	1	1166,5640	8,03	,0253
CD	10,17610	1	10,1761	,07	,8016
Erro total	1017,01755	7	145,2882		
Total (corr.)	9605,45605	17			

R-squared = 0,894121

R-squared (adj. for d.f.) = 0,742865

Tabela 36. ANOVA – estudo do efeito das variáveis e de suas interações sobre a deslignificação.

média	=	66,5883	+/-	2,84105
A:Pressão	=	-5,3125	+/-	6,02678
B:Temp	=	17,69	+/-	6,02678
C:Fluxo	=	11,0925	+/-	6,02678
D:Solvente	=	-34,655	+/-	6,02678
AB	=	10,385	+/-	6,02678
AC	=	-6,6025	+/-	6,02678
AD	=	-1,125	+/-	6,02678
BC	=	5,92	+/-	6,02678
BD	=	17,0775	+/-	6,02678
CD	=	1,595	+/-	6,02678

erro padrão estimado a partir de um erro total com 7 graus de liberdade (t = 2,36531)

Tabela 37. Efeitos estimados das variáveis e de suas interações sobre a deslignificação.

A análise dos valores p na tabela 36 e dos valores dos efeitos estimados na tabela 37, permitem concluir que, assim como observado na análise de lignina residual, as interações AD (pressão e fluxo) e CD (fluxo e % de etanol) podem ser eliminadas por serem estatisticamente pouco significativas. Eliminando estas interações, foram construídas novas tabelas ANOVA (tabela 38) e de efeitos estimados (tabela 39), a partir das quais foram feitos os gráficos pareto (figura 53) e de designificação observada versus predita (figura 54).

Efeito	Soma dos quadrados	F	Média	Razão-F	valor-p
A:Pressão	112,89062	1	112,8906	,98	,3574
B:Temp	1251,74440	1	1251,7444	10,91	,0092
C:Fluxo	492,17423	1	492,1742	4,29	,0682
D:Solvente	4803,87610	1	4803,8761	41,88	,0001
AB	431,39290	1	431,3929	3,76	,0844
AC	174,37202	1	174,3720	1,52	,2488
BC	140,18560	1	140,1856	1,22	,2976
BD	1166,56403	1	1166,5640	10,17	,0110
Erro total	1032,25615	9	114,6951		
Total (corr.)	9605,45605	17			

R-squared = 0,892534

R-squared (adj. for d.f.) = 0,797009

Tabela 38. ANOVA – estudo do efeito das variáveis, excluídas todas as interações, sobre designificação.

Média	=	66,5883	+/- 2,52427
A:Pressão	=	-5,3125	+/- 5,35479
B:Temp	=	17,69	+/- 5,35479
C:Fluxo	=	11,0925	+/- 5,35479
D:Solvente	=	-34,655	+/- 5,35479
AB	=	10,385	+/- 5,35479
AC	=	-6,6025	+/- 5,35479
BC	=	5,92	+/- 5,35479
BD	=	17,0775	+/- 5,35479

erro padrão estimado a partir de um erro total com 9 graus de liberdade ($t = 2,26277$)

Tabela 39. Efeitos estimados das variáveis, excluídas as interações AD e CD, sobre a designificação.

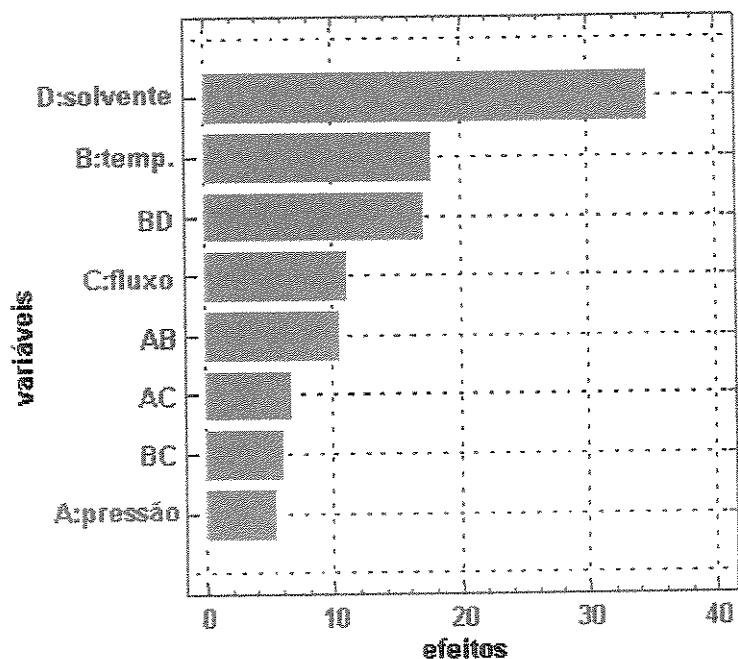


Figura 53. Pareto – Influência das variáveis, excluídas as interações AD e CD, sobre a designificação.

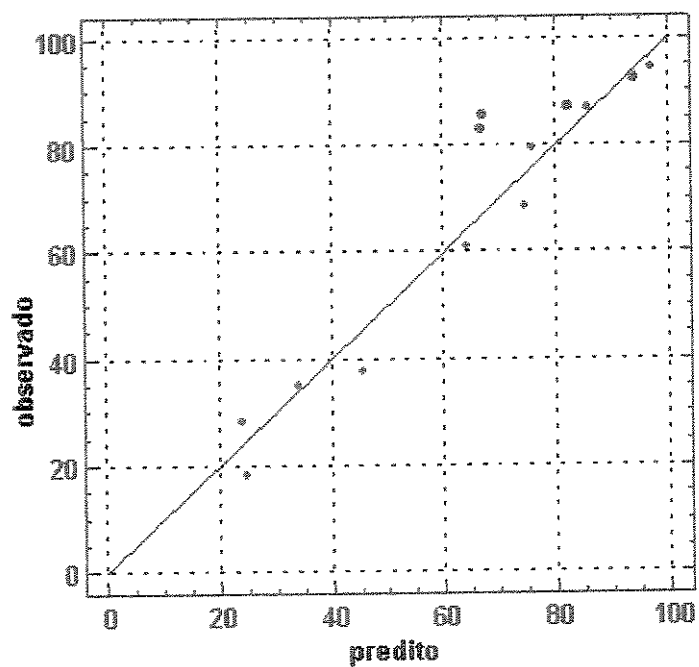


Figura 54. Projeção da proximidade, recalculada sem as interações AD e CD, entre a designificação predita e a observada.

Com a exclusão das interações AD e CD, a análise dos demais efeitos permitiu a obtenção dos coeficientes da equação que permite o cálculo da extensão de deslignificação, conforme abaixo:

$$D = 66.5883 - 2.65625A + 8.845B + 5.54625C - 17.3275D + 5.1925AB - 3.30125AC + 2.96BC + 8.53875BD$$

Onde: D = deslignificação, A = Pressão, B = Temperatura, C = Fluxo e D = Composição do solvente.

A equação para a obtenção da extensão de deslignificação (D), indica pela grandeza dos coeficientes, que para este conjunto de experimentos a temperatura e a composição de co-solvente são as variáveis independentes mais significativas. É possível observar também das quatro interações, as correspondentes a AB e BD, ambas com a participação da temperatura, são as que mais contribuem para a deslignificação. O gráfico da figura 55, construído a partir dos resultados da tabela 27, mostra a dependência da deslignificação em relação as variáveis mais significativas (temperatura e composição do co-solvente).

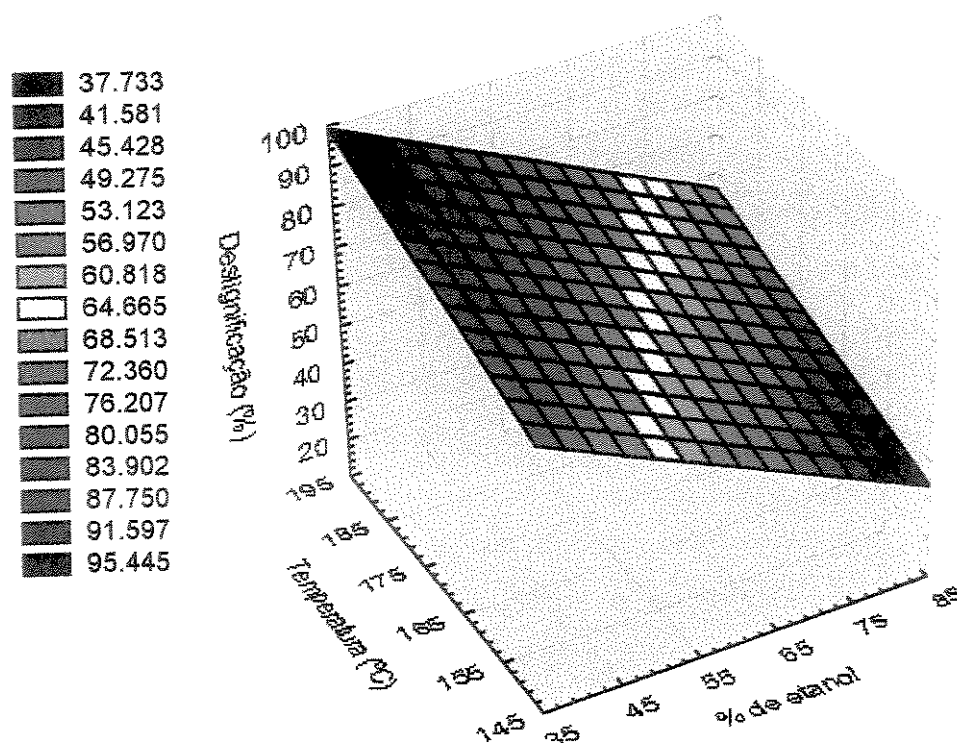


Figura 55. Dependência da extensão de deslignificação em relação à composição do co-solvente e da temperatura

Pela análise da figura 55, é possível verificar uma tendência de que as maiores extensões de deslignificação sejam obtidas com os menores percentuais de etanol na mistura co-solvente e com as maiores temperaturas. Conforme discutido anteriormente, a capacidade solvente da mistura é muito importante em processos de polpação, uma vez que a retirada de lignina do meio reacional evita sua recombinação. Na série de experimentos realizados sem que o sistema sofresse alteração, a mistura co-solvente que melhor removia lignina e açúcares do meio reacional era aquela que continha 50% de etanol, valor próximo à melhor composição de etanol utilizada nesta série.

A extensão de deslignificação leva em consideração o teor de lignina residual e o rendimento do processo. Desta forma, a influência da temperatura, sobretudo do ponto de vista cinético e da transição vítrea da lignina, conforme observado nas análises anteriores, favorece a deslignificação por oferecer melhores condições de reação e de remoção da lignina. Mesmo ocorrendo perda de massa da fração de polissacarídeos nas maiores temperaturas, rendimentos da ordem de 50% são desejados em processos de polpação, desde que acompanhados de baixos teores de lignina residual.

Os resultados obtidos para a extensão de deslignificação, conforme tabela 27, indicam que em relação à composição co-solvente, uma média de 81,7% de deslignificação é obtida para experimentos com 40% de etanol, contra 47,0% em média, para aqueles com 80%. Isoladamente, os oito pares de experimentos em que a composição co-solvente é a única variável indicam menores extensões de deslignificação com o aumento do teor de etanol.

Em relação à temperatura, os experimentos realizados a 150°C com teor de etanol de 40% apresentam extensão de deslignificação média de 81,4%, contra uma média de 82,0% quando a temperatura passa para 190°C, indicando pequena influência da temperatura, nestes casos. Quando o teor de etanol passa para 80%, os experimentos realizados a 150°C apresentam, em média, 29,7% de deslignificação contra 64,4% a 190°C, indicando que com o aumento do teor de etanol a temperatura exerce maior influência. Isoladamente, dos oito pares de experimentos em que a temperatura é a única variável, em seis a extensão de deslignificação aumenta com a temperatura.

Quanto à influência da pressão, quando se passa de 90 bar para 290 bar, em seis pares de experimentos as extensões de deslignificação foram reduzidas, indicando também neste caso, que as reações de condensação da lignina em solução devem estar sendo favorecidas pela maior acidez do meio.

Para esta série de experimentos, analisando o processo de polpação como um todo, podemos concluir pelos resultados obtidos que o sistema modificado se comporta de maneira semelhante ao utilizado nos primeiros experimentos.

Embora a mudança introduzida no reator tenha garantido a manutenção da relação entre os teores de dióxido de carbono e co-solvente, nas melhores condições este sistema apresentou teor de lignina residual de 3,4%, rendimento de 47,4% e extensão de deslignificação da ordem de 94,0%. Considerando estes dados, é possível concluir também que para o sistema utilizado anteriormente (figuras 27 e 46), a relação entre teor de dióxido de carbono e co-solvente não deve ter sofrido alteração significativa durante o processo de polpação, mesmo para aqueles experimentos realizados com 150 minutos de duração.

4.5 - Análise das polpas e das ligninas

Dentre os experimentos realizados neste trabalho é possível destacar duas categorias principais se considerarmos o sistema solvente empregado: aqueles que utilizam dioxano e aqueles que utilizam etanol na mistura co-solvente. Nos dois casos foi possível observar a formação de polpa celulósica em tempo de operação reduzido e com rendimentos elevados. Com o objetivo de verificar a influência do solvente orgânico, assim como do teor com que este é empregado na mistura co-solvente sobre a polpa e lignina obtidas, foram preparadas duas séries de experimentos, nas quais o percentual de solvente orgânico foi variado. As tabelas 40 e 41 apresentam os resultados obtidos para a variação do teor de dioxano e de etanol, respectivamente, em dois conjuntos de experimentos realizados no modo dinâmico.

Amostra	Co-Solvente % dioxano (dioxano/água)	Rendimento (%)	Lignina Klason (%)	Deslignificação (%)
45a	10	63,2 ± 1,7	26,9 ± 0,6	36,4 ± 1,0
46a	20	71,1 ± 1,7	20,5 ± 0,6	45,5 ± 1,0
47a	30	53,2 ± 1,7	11,0 ± 0,6	78,1 ± 1,0
48a	50	55,4 ± 1,7	13,0 ± 0,6	73,0 ± 1,0
49a	70	53,0 ± 1,7	58,4 ± 0,6	
50a	90	34,0 ± 1,7	10,1 ± 0,6	87,1 ± 1,0

Tabela 40. Efeito da variação do teor de dioxano na lignina extraída e na polpa celulósica obtida. Condições: temperatura 170°C, pressão 190 bar, tempo 120 min e fluxo de 2,53 mL/min.

Amostra	Co-Solvente %Etanol (etanol/água)	Rendimento (%)	Lignina Klason (%)	Deslignificação (%)
51a	10	93,4 ± 1,7	41,1 ± 0,6	
52a	30	56,2 ± 1,7	13,1 ± 0,6	72,5 ± 1,0
53a	50	44,8 ± 1,7	7,2 ± 0,6	87,9 ± 1,0
54a	70	33,1 ± 1,7	11,9 ± 0,6	85,3 ± 1,0
55a	90	47,3 ± 1,7	22,5 ± 0,6	60,2 ± 1,0

Tabela 41. Efeito da variação do teor de etanol na lignina extraída e na polpa celulósica obtida. Condições: temperatura 170°C, pressão 190 bar, tempo 120 min e fluxo de 2,53 mL/min.

Para as polpas obtidas foram realizadas as seguintes análises: difração de raios-X, composição de açúcares por cromatografia líquida de alta eficiência e determinação do grau de polimerização (DP). As ligninas obtidas foram analisadas por espectroscopia no infravermelho e a lignina solúvel determinada por espectroscopia no ultravioleta.

4.5.1 - Análise de lignina por FT-IR

Análises por espectroscopia no infravermelho têm sido muito empregadas para caracterizar ligninas, tanto do ponto de vista estrutural quanto para a determinação quantitativa de lignina em materiais lignocelulósicos e em solução. O emprego desta técnica tem importância também no estudo de novos métodos de deslignificação e de branqueamento de polpas, uma vez que permite acompanhar as mudanças estruturais sofridas pela lignina em função do método empregado. Desta forma, é possível determinar qualitativamente a ocorrência de grupos carbonila, diferentes estruturas aromáticas e o padrão de substituição em anéis benzênicos (Hortling e col., 1997). Geralmente a caracterização de ligninas por FT-IR é feita no estado sólido, porém os avanços recentes desta técnica têm permitido a obtenção de espectros de lignina em solução, sobretudo nos casos em que ocorre a necessidade de obtenção de respostas rápidas no acompanhamento e/ou controle de um processo de polpação (Faix, 1992).

A tabela 42 apresenta os valores característicos de absorções de ligninas representativas de madeiras de coníferas (spruce), de folhosas (beech) e de plantas anuais (bamboo).

Nº de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição (e observações)	Nº de Onda (cm ⁻¹)		
		Spruce	Beech	Bamboo
3412 – 3460	Estiramento O-H	3412 (58)	3460 (49)	3428 (45)
3000 – 2842	Estiramento C-H em metila e/ou metileno	3000 (05) 2937 (24) 2879 (15) 2840 (12)	3000 (07) 2940 (22) 2880 (12) 2840 (12)	3002 (06) 2942 (22) 2879 (11) 2840 (11)
1738 – 1709	Estiramento C=O em cetonas não conjugadas, carbonilas in grupos éster. Aldeídos conjugados e ácidos carboxílicos absorvem próximo e abaixo de 1700cm ⁻¹	1722 (11)	1735 (18)	1709 (45)
1665 – 1675	Estiramento C=O em arilcetonas conjugadas para-substituídas	1663 (29)	1658 (23)	—————
1593 – 1605	Vibração de anel aromático em associação com C=O; S > G; G condensada > G eterificada	1596 (46)	1593 (54)	1601 (75)
1505 – 1515	Vibração de anel aromático; G > S	1510 (95)	1505 (60)	1511 (77)
1460 – 1470	Deformação C-H; assimétrica em -CH ₃ e -CH ₂ -	1464 (60)	1462 (63)	1462 (68)
1422 – 1430	Vibração de anel aromático combinado com deformação CH no plano	1423 (53)	1422 (53)	1423 (56)
1365 – 1370	Deformação C-H em CH ₃ (não em OMe); OH fenólico	1367 (33)	1367 (27)	—————
1325 – 1330	Anel siringila mais anel guaiacila substituído em C ₅	1326 (38)	1329 (48)	1329 (57)
1266 – 1270	Anel guaiacila mais estiramento C=O	1269 (100)	1266 (48)	1267 (80)
1221 – 1230	Estiramento C-C mais estiramento C-O mais estiramento C=O; G condensado > G eterificado	1221 (70)	1227 (67)	1229 (81)
1166	Típico para lignina HGS: C-O em grupo éster (conj.)	—————	—————	1166 (71)
1140	Deformação C-H aromática no plano; típica para unidades guaiacila; G condensado > G eterificado	1140 (78)	—————	—————
1128 – 1125	Deformação C-H aromática no plano (típica para unidades siringila) mais álcool secundário mais estiramento C-O	—————	1126 (100)	1127 (100)
1086	Deformação C-O em álcoois secundários e éteres alifáticos	1086 (45)	—————	—————
1030 – 1035	Deformação C-H aromática no plano (G > S); mais deformação C-O em álcoois primários mais estiramento C-O não conjugado	1032 (76)	1033 (54)	1032 (58)
915 – 925	Deformação C-H aromática fora do plano	919 (05)	925 (20)	—————
853 – 858	Deformação C-H aromática fora do plano, nas posições 2, 5 e 6 de unidades guaiacila	858 (11)	—————	—————
834 – 835	Deformação C-H aromática fora do plano, nas posições 2 e 6 de unidades siringila e em todas as posições de unidades p-hidroxifenila	—————	835 (10)	834 (10)
817 – 832	Deformação C-H aromática fora do plano, nas posições 2, 5 e 6 de unidades guaiacila	—————	817 (08)	—————

Tabela 42. Atribuição de bandas na região do Infravermelho de Ligninas de Madeira Moída (MWL) não modificadas. Absorções típicas de Ligninas tipo G (guaiacila), S (siringila) e HGS (para-hidroxifenila). Os valores em parênteses indicam a intensidade relativa de cada sinal no espectro.* (Adaptado de Faix, 1992).

A figura 56 apresenta os espectros obtidos para as ligninas produzidas nos experimentos que utilizaram dioxano na mistura co-solvente e a tabela 43 apresenta as atribuições de bandas na região do infravermelho com as respectivas intensidades. Os espectros individuais encontram-se no Anexo A.

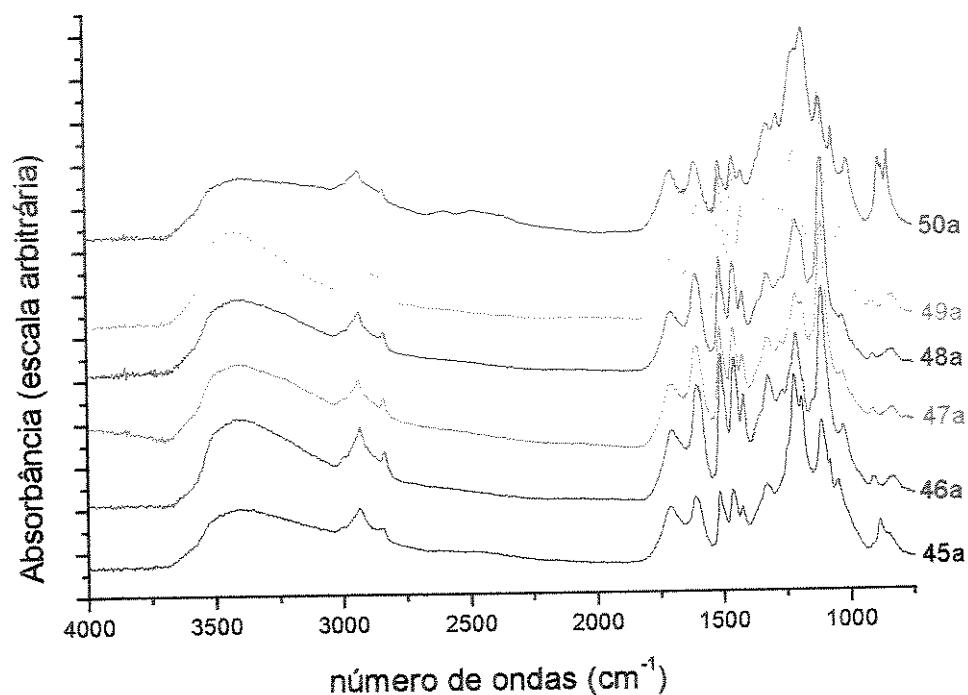


Figura 56. Espectros no infravermelho das amostras de lignina obtidas nos experimentos relativos às amostras 45a a 50a, realizados utilizando dioxano na mistura co-solvente.

AMOSTRAS (Série dioxano)						LITERATURA*		
45a	46a	47a	48a	49a	50a	Spruce	Beech	Bamboo
3401 (40)	3417 (42)	3410 (37)	3418 (37)	3423 (39)	3420 (34)	3412 (58)	3460 (49)	3428 (45)
2936 (39)	2936 (38)	2936 (30)	2938 (39)	2938 (34)	2938 (37)	2937 (24)	2940 (22)	2942 (22)
2844 (30)	2839 (27)	2839 (21)	2838 (21)	2841 (20)	2840 (28)	2840 (12)	2840 (12)	2840 (11)
1710 (39)	1708 (34)	1711 (25)	1710 (29)	1713 (23)	1709 (34)	1722 (11)	1735 (18)	1709 (45)
—	—	—	—	—	—	1663 (29)	1658 (23)	—
1610 (43)	1610 (54)	1610 (44)	1610 (47)	1597 (49)	1610 (39)	1596 (46)	1593 (54)	1601 (75)
1520 (41)	1515 (69)	1515 (52)	1515 (54)	1515 (61)	1515 (39)	1510 (95)	1505 (60)	1511 (77)
1461 (46)	1461 (68)	1462 (51)	1464 (52)	1460 (65)	1458 (41)	1464 (60)	1462 (63)	1462 (68)
1423 (38)	1423 (50)	1422 (38)	1423 (38)	1422 (48)	1422 (34)	1423 (53)	1422 (53)	1423 (56)
—	—	—	—	—	—	1367 (33)	1367 (27)	—
1329 (49)	1329 (59)	1326 (47)	1326 (47)	1327 (54)	1324 (55)	1326 (38)	1329 (48)	1329 (57)
—	—	—	1269 (45)	1270 (47)	1283 (60)	1269 (100)	1266 (48)	1267 (80)
1219 (100)	1216 (78)	1213 (67)	1213 (71)	1221 (73)	1219 (89)	1221 (70)	1227 (67)	1229 (81)
1188(86)	—	—	—	—	1183 (100)	—	—	1166 (71)
—	—	—	—	—	—	1140 (78)	—	—
1113 (78)	1116 (100)	1113 (100)	1113 (100)	1119 (100)	1116 (68)	—	1126 (100)	1127 (100)
—	—	—	—	—	1072 (50)	1086 (45)	—	—
1051 (50)	1033 (36)	1031 (31)	1033 (27)	1033 (38)	—	1032 (76)	1033 (54)	1032 (58)
—	—	—	—	—	1009 (39)	—	—	—
—	912 (12)	912 (13)	912 (8)	915 (4)	—	919 (05)	925 (20)	—
884 (31)	—	—	—	—	886 (38)	858 (11)	—	—
833 (22)	834 (11)	828 (12)	834 (10)	835 (6)	851 (43)	—	835 (10)	834 (10)

Tabela 43. Absorção no Infravermelho (número de onda em cm^{-1}) das amostras de Lignina de *Eucalyptus urograndis* obtidas com a utilização de dioxano na mistura co-solvente. Os valores da literatura são apresentados para comparação e os valores em parênteses (adaptados de Faix, 1992), indicam a intensidade relativa de cada sinal no espectro.

Uma inspeção da tabela 43 mostra que em todas as amostras as bandas na região de 1665 a 1675 cm^{-1} e na região de 1365 a 1370 cm^{-1} não aparecem. Na região correspondente a absorção do anel guaiacila mais estiramento C=O, em 1266 cm^{-1} , as bandas não aparecem para as ligninas obtidas com teor de dioxano na mistura co-solvente de até 30%, ou 70% de água, aumentando nos demais experimentos à medida que o teor de dioxano também aumenta. Por outro lado, a banda correspondente à deformação C-H aromática fora do plano, na região de 915 a 925 cm^{-1} , diminui com o aumento do teor de dioxano na mistura co-solvente, exceto para a mistura com 90% deste solvente. O duplete 1219 – 1183 cm^{-1} , com pico mais intenso em 1219 cm^{-1} para a amostra 45a, tem as intensidades invertidas à medida que o teor de dioxano aumenta na composição co-solvente. As bandas em 1515 cm^{-1} são mais intensas para as amostras 46a a 49a, indicando que nestes casos o teor de ligninas tipo guaiacila é maior que nas amostras 45a e 50a, para as quais as bandas em 1610 cm^{-1} , indicando maior teor de lignina tipo siringila é maior. Para a amostra 45a o pico mais intenso aparece em 1219 cm^{-1} , indicando a ocorrência nesta condição de uma menor quantidade de lignina guaiacila eterificada. As bandas 1009 cm^{-1} , 1072 cm^{-1} e 1183 cm^{-1} aparecem apenas na amostra 50a, sendo esta última a mais intensa e as bandas 884/5 cm^{-1} aparecem apenas nas amostras 45a e 50a, amostras estas com a maior diferença na composição co-solvente. A banda entre 1030 e 1050 cm^{-1} não aparece apenas na amostra 50a, o que confirma a maior presença de lignina siringila neste caso.

A figura 57 apresenta os espectros obtidos para este conjunto de experimentos e os espectros individuais encontram-se no Anexo A. A tabela 44 apresenta as atribuições de bandas na região do infravermelho, com as respectivas intensidades, para as amostras de ligninas produzidas nos experimentos que utilizaram etanol na mistura co-solvente.

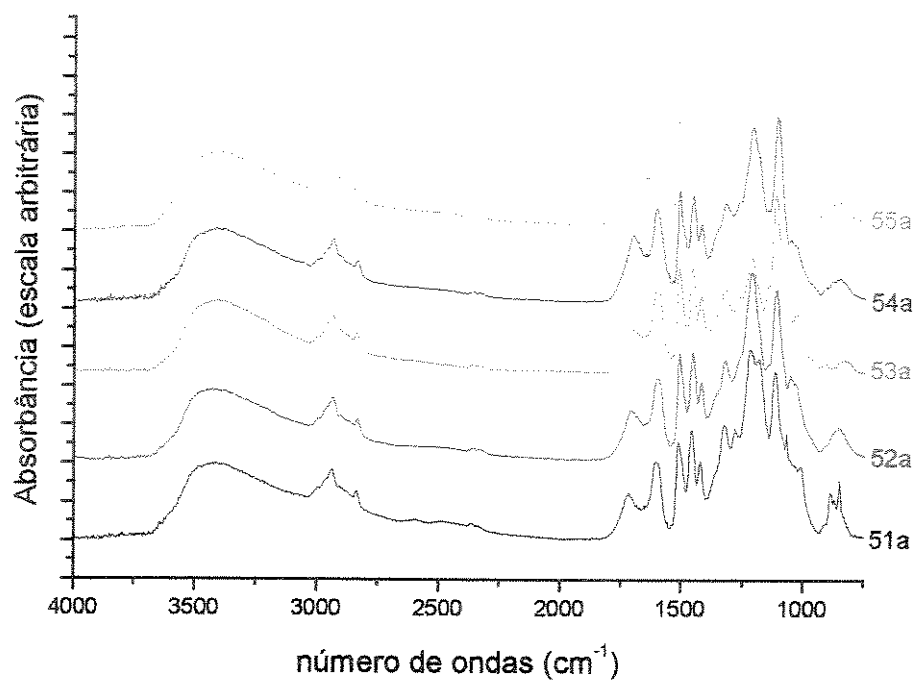


Figura 57. Espectros no infravermelho das amostras de ligninas obtidas nos experimentos relativos às amostras 51a a 55a, realizados com etanol na mistura co-solvente.

AMOSTRAS (Série etanol)					LITERATURA*		
51a	52a	53a	54a	55a	Spruce	Beech	Bamboo
3420 (40)	3436 (38)	3420 (45)	3417 (42)	3418 (44)	3412 (58)	3460 (49)	3428 (45)
2939 (37)	2938 (34)	2936 (38)	2936 (36)	2936 (36)	2937 (24)	2940 (22)	2942 (22)
2841 (26)	2842 (22)	2839 (28)	2840 (25)	2840 (22)	2840 (12)	2840 (12)	2840 (11)
1718 (25)	1718 (27)	1703 (30)	1705 (38)	1706 (35)	1722 (11)	1735 (18)	1709 (45)
—	—	—	—	—	1663 (29)	1658 (23)	—
1605 (41)	1606 (45)	1600 (51)	1607 (52)	1607 (52)	1596 (46)	1593 (54)	1601 (75)
1515 (52)	1515 (58)	1515 (61)	1517 (59)	1515 (59)	1510 (95)	1505 (60)	1511 (77)
1460 (58)	1462 (58)	1460 (62)	1460 (59)	1460 (60)	1464 (60)	1462 (63)	1462 (68)
1425 (41)	1425 (43)	1425 (48)	1425 (44)	1425 (46)	1423 (53)	1422 (53)	1423 (56)
—	—	—	—	—	1367 (33)	1367 (27)	—
1326 (60)	1329 (54)	1329 (52)	1326 (55)	1326 (53)	1326 (38)	1329 (48)	1329 (57)
1283 (58)	—	1270 (46)	—	—	1269 (100)	1266 (48)	1267 (80)
1221 (100)	1224 (100)	1216 (67)	1216 (94)	1216 (96)	1221 (70)	1227 (67)	1229 (81)
1186 (95)	—	—	—	—	—	—	1166 (71)
—	—	—	—	—	1140 (78)	—	—
1119 (88)	1119 (90)	1119 (100)	1119 (100)	1119 (100)	—	1126 (100)	1127 (100)
1072 (52)	—	—	—	—	1086 (45)	—	—
—	1056 (46)	1033 (39)	1056 (36)	1056 (38)	1032 (76)	1033 (54)	1032 (58)
—	—	915 (13)	—	—	919 (05)	925 (20)	—
853 (25)	855 (18)	—	853 (15)	851 (12)	858 (11)	—	—
—	—	830 (14)	—	—	—	835 (10)	834 (10)

Tabela 44. Absorção no Infravermelho (número de onda em cm^{-1}) das amostras de Lignina de *Eucalyptus urograndis* obtidas com a utilização de etanol na mistura co-solvente. Os valores da literatura são apresentados para comparação e os valores em parênteses (adaptados de Faix, 1992), indicam a intensidade relativa de cada sinal no espectro.

A análise da tabela 44 indica que em todas as amostras as bandas correspondentes ao estiramento C=O, na região de 1735 cm^{-1} e a deformação C-H de metila, nas regiões de 2840 e 2940 cm^{-1} apresentam intensidades de absorbância bastante elevadas, quando comparadas aos valores reportados na literatura. Para as amostras 51a e 53a, na região correspondente a absorção do anel guaiacila mais estiramento C=O, em 1266 cm^{-1} , as bandas apresentam intensidades próximas aos valores reportados e não aparecem nas demais amostras.

Não aparecem também as absorções correspondentes ao estiramento C=O em arilcetonas conjugadas para-substituídas, em 1658 cm^{-1} , deformação C-H em metila não ligada a oxigênio e OH fenólico, em 1367 cm^{-1} , para todas as amostras. A deformação C-H aromática fora do plano, em 925 cm^{-1} , aparece apenas na amostra 53a. A amostra 51a, produzida com o maior percentual de água na mistura co-solvente, é a única da série a apresentar um duplete em 1221 cm^{-1} e 1186 cm^{-1} .

4.5.2 - Grau de polimerização

O grau de polimerização, ou DP (*degree of polymerization*) é uma grandeza que está associada ao número de moléculas de glicose que formam a celulose e portanto, a sua massa molecular. Dependendo da origem da celulose, sua massa molecular pode variar de 50.000 a 2.500.000 no tecido vegetal, valores estes que podem ser drasticamente reduzidos em função das condições empregadas no processo de polpação e de branqueamento da pasta celulósica. Medidas do grau de polimerização expressam valores médios, pois mesmo para a celulose ainda presente no tecido vegetal, ocorre uma grande variação no tamanho da cadeia molecular em função do tipo de tecido analisado. Assim, na região próxima ao câmbio são encontradas moléculas de celulose com os maiores graus de

polimerização, que decrescem em direção a região do cerne, ou de células mais velhas (Fengel e Wegener, 1984).

A determinação do DP é feita indiretamente, por meio de medidas da viscosidade intrínseca $[\eta]$, que representa o limite da viscosidade quando a concentração de celulose na solução tende a zero. O procedimento consiste em dissolver a pasta celulósica em um solvente apropriado, normalmente baseado nos complexos de cobre-amina, como o hidróxido de cupramônio e cuproetilenodiamina, no qual é efetuada a medida de viscosidade. Os resultados obtidos estão expressos na tabela 45.

	Amostras da série dioxano						Amostras da série etanol				
	45a	46a	47a	48a	49a	50a	51a	52a	53a	54a	55a
[η]	143	171	190	164	482	144	533	504	179	146	146
DP	176	214	240	203	670	177	749	704	225	179	179

Tabela 45. Grau de polimerização em função do teor de solvente orgânico na mistura co-solvente.

Em relação aos baixos valores de DP obtidos na maioria dos experimentos, é possível afirmar que utilizando água na mistura co-solvente, nesta temperatura de trabalho (170 °C) e por um longo período (120 minutos), a fragmentação das moléculas de celulose ocorre logo nos primeiros minutos de processo, conforme pode ser observado na figura 58.

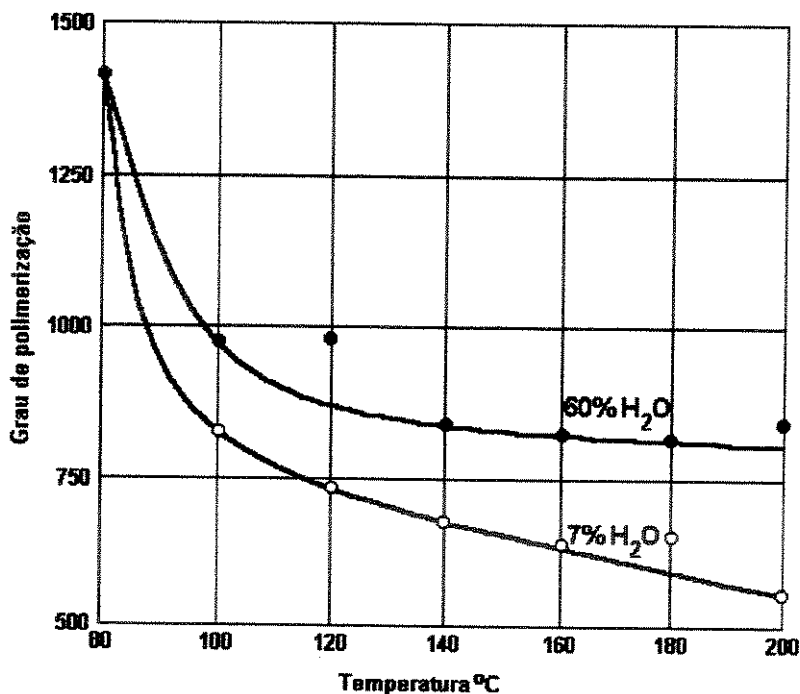


Figura 58. Variação do grau de polimerização de celulose (polpa sulfito branqueada) contendo diferentes quantidades de água, após aquecimento a várias temperaturas por 20 minutos (Fengel e Wegener, 1984).

A figura 58 mostra que o tratamento térmico, por apenas 20 minutos, de uma amostra de celulose a 170 °C, com teor de umidade de 60%, faz com que o DP seja reduzido praticamente a metade. Como nestes experimentos as amostras não receberam nenhum tratamento químico, ao contrário dos experimentos realizados neste trabalho que tinham no meio reacional a presença de ácido carbônico, é possível afirmar que os baixos valores de DP aqui encontrados se devem aos efeitos conjugados das reações de hidrólise com a degradação térmica.

4.5.3 - Cristalinidade

Conforme discutido anteriormente, nas microfibrilas as moléculas de celulose formam regiões cristalinas intercaladas com regiões amorfas, sendo que a estrutura cristalina original, denominada celulose I, pode ser afetada em função do tratamento químico. O reordenamento das moléculas pode gerar outros três tipos de estruturas cristalinas denominadas celulose II, celulose III e celulose IV. A celulose II é obtida diretamente pela conversão da celulose I, quando tratada com solução de NaOH em um processo de mercerização, ou ainda por um processo de dissolução de qualquer forma polimórfica da celulose, seguido de recristalização. A celulose III é obtida pelo tratamento da celulose I com amônia líquida e a celulose IV, pelo tratamento térmico ($\geq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), também da celulose I. A figura 59 ilustra as diferentes estruturas cristalinas das formas polimórficas da celulose com destaque para as pontes de hidrogênio e a figura 60 apresenta os diferentes planos da cela cristalina das celulosas I e II.

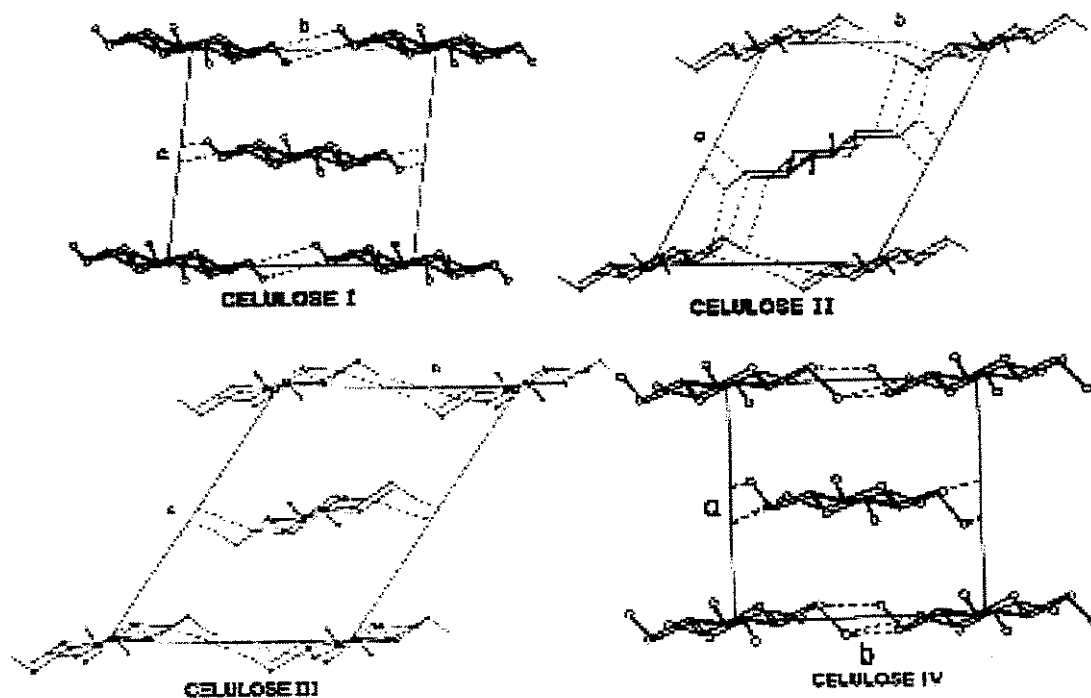


Figura 59. Estruturas cristalinas das formas polimórficas da celulose (Adaptado de Sarko, 1987).

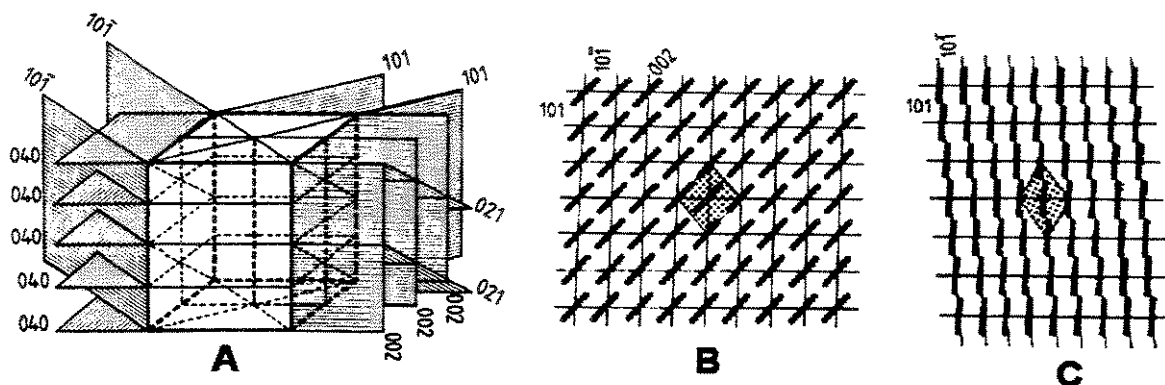


Figura 60. Orientação das moléculas de celulose I (A e B) e celulose II (C) na região cristalina de uma micela

Quando submetida a tratamento térmico, o teor de umidade da celulose pode definir a forma como ocorrerá o rearranjo da estrutura cristalina, mudando conseqüentemente a forma polimórfica e as propriedades da mesma. Na figura 58 duas amostras, inicialmente contendo 7 e 60% de umidade são tratadas termicamente em várias temperaturas e sofrem uma considerável redução nos valores de DP. Embora a amostra contendo 60% de água devesse estar mais sujeita a sofrer reações de hidrólise e portanto, apresentar menores valores de DP, observa-se que os resultados obtidos indicam o oposto, ou seja, a amostra com menor teor de umidade sofreu clivagens em maior extensão. Neste caso, é atribuída ao rearranjo da estrutura cristalina a maior proteção da amostra mais úmida (60%).

Além da forma polimórfica, o grau de cristalinidade de uma amostra de celulose pode variar em função do processo empregado, uma vez que pode ocorrer solubilização seguida de recristalização ou mesmo perda significativa da região amorfa, uma vez que esta oferece melhores condições de acessibilidade aos reagentes empregados. O grau de cristalinidade (GC) pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$GC = 1 - \frac{I_1}{I_2}$$

Onde: I_1 é a intensidade em $2\theta = \sim 18^\circ$ para a celulose I e $\sim 14^\circ$ para a celulose II, I_2 é a intensidade em $2\theta = \sim 22,6^\circ$ para a celulose I e entre 18° e 22° para a celulose II (Browning, 1967, Zeronian, 1992). Os valores de I_1 e I_2 são obtidos diretamente do difratograma da amostra, conforme figura 61.

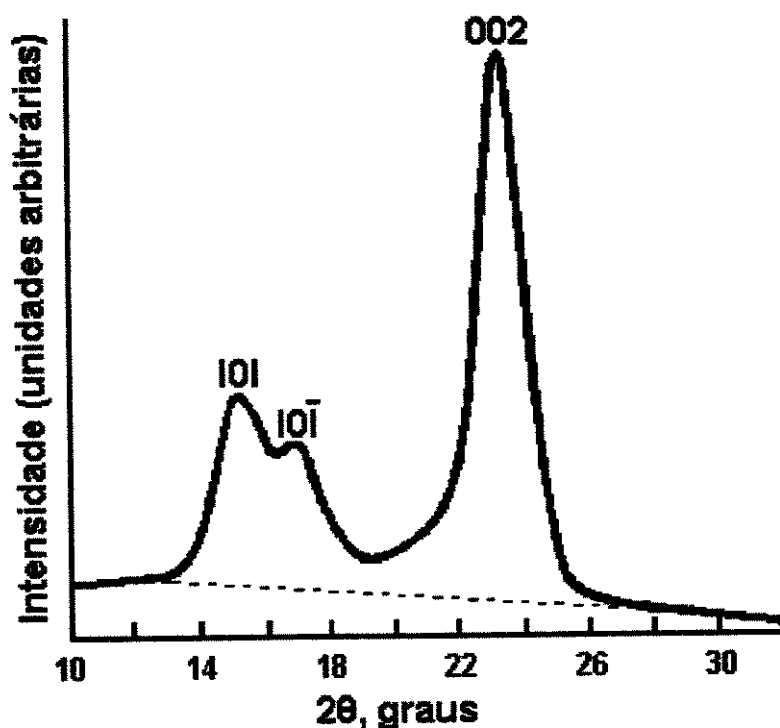


Figura 61. Difratograma típico para uma amostra de celulose I (Adaptado de: Hermans e Weidinger, 1948; Browning, 1967).

A tabela 46 apresenta as intensidades I_1 em $2\theta = 18^\circ$ e I_2 em $2\theta = 22,6^\circ$ para diversas polpas e a figura 62 (a e b) apresenta os difratogramas obtidos para as polpas produzidas nos experimentos relativos às amostras 45a a 55a. Os difratogramas individuais das amostras apresentadas na tabela encontram-se no Anexo B.

AMOSTRA	Solvente	% de solvente na mistura solvente/água (v:v)	I_1	I_2	Grau de cristalinidade (%)
<i>Eucalyptus urograndis</i>	---	-----	80	201	60
Polpa Kraft branqueada* (<i>Eucalyptus urograndis</i>)	---	-----	60	454	87
Polpa Kraft não branqueada* (<i>Eucalyptus urograndis</i>)	---	-----	59	371	84
45a	dioxano	10	43	257	83
46a		20	29	311	91
47a		30	24	165	85
48a		50	27	181	85
49a		70	65	521	88
50a		90	53	218	76
51a	etanol	10	77	416	82
52a		30	29	255	89
53a		50	36	324	89
54a		70	51	459	89
55a		90	64	549	89

Tabela 46. Graus de cristalinidade obtidos para madeira e polpas de *Eucalyptus urograndis*.
* Polpas industriais.

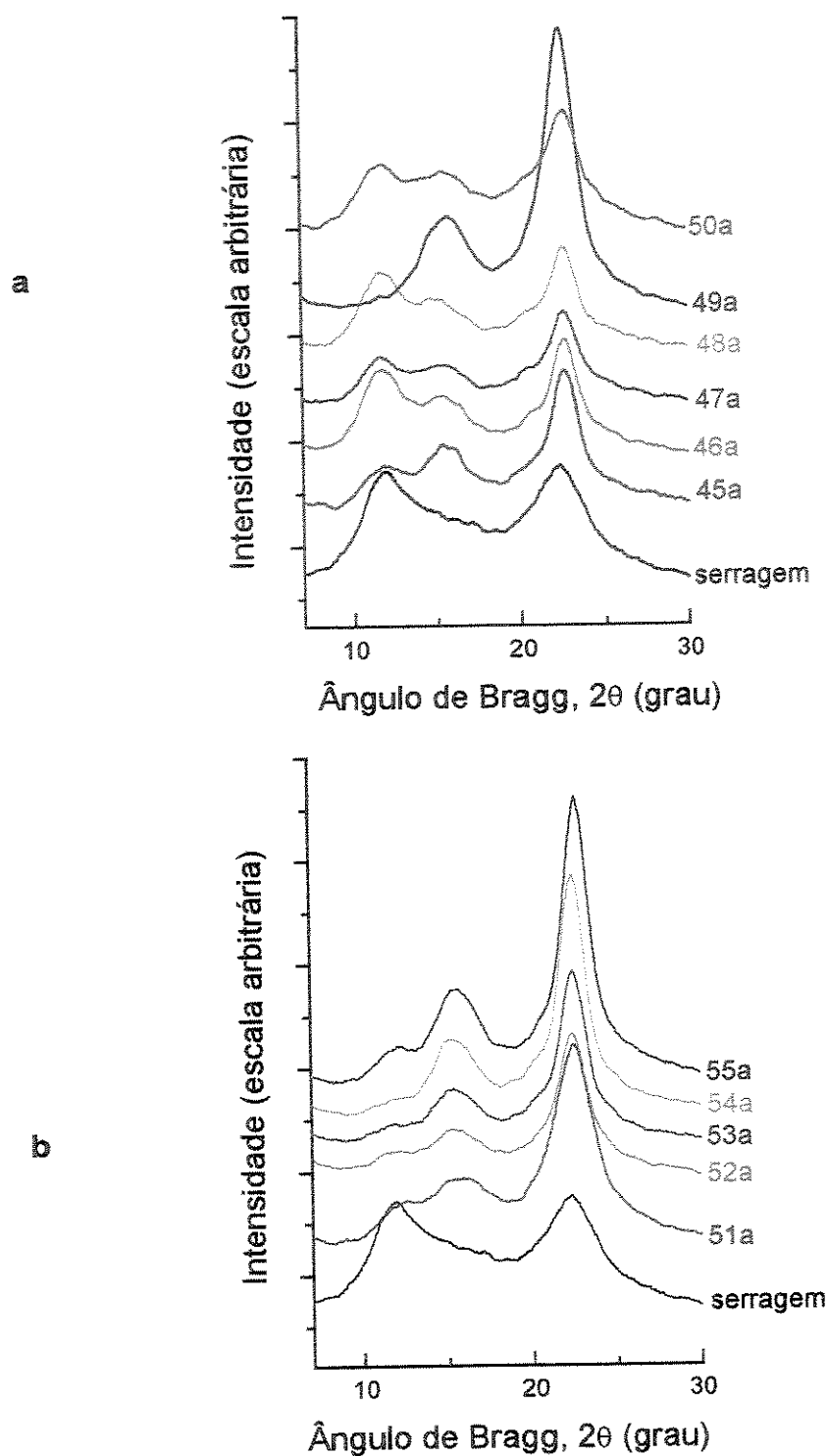


Figura 62. Difrátogramas obtidos para as polpas produzidas utilizando diferentes teores de solvente orgânico na mistura co-solvente. a – misturas dioxano/água e b – misturas etanol/água.

Na faixa de temperatura utilizada, a celulose I, original nos tecidos vegetais, poderia ser transformada em celulose II, o que levaria a obtenção de picos no difratograma em $2\theta = \sim 14^\circ$ e em 2θ entre 18° e 22° para a celulose II. A análise da figura 62 (a e b), indica que tanto para as polpas obtidas com a utilização de dioxano na mistura co-solvente, quanto para aquelas obtidas com a utilização de etanol não houve mudança no arranjo cristalino.

As polpas obtidas nos experimentos relativos às amostras 45a, 47a e 48a, da série que utiliza dioxano como solvente orgânico, quando comparadas à polpa Kraft não branqueada apresentaram graus de cristalinidade da mesma ordem de grandeza. Analisando apenas por este parâmetro, pode-se afirmar que nestes casos as condições do processo empregado afetam a região amorfa da celulose da mesma forma que o processo industrial mais utilizado para polpação de *Eucalyptus urograndis*. Dentre estas mesmas polpas, encontra-se a correspondente ao experimento relativo à amostra 48a, cuja composição co-solvente se mostrou melhor nos estudos realizados neste trabalho.

As polpas de número 46a e 49a, que apresentou o mais alto teor de lignina residual, apresentam graus de cristalinidade elevados e comparáveis às polpas Kraft branqueadas, o que indica que ocorreu extensiva perda da fração amorfa da micela. O alto rendimento (71,1%) obtido para a polpa de número 46a indica que neste caso a composição do co-solvente, rica em água, favoreceu a ocorrência das reações de hidrólise de polissacarídeos. No entanto, o processo mostrou ser pouco eficiente na remoção de lignina, uma vez que apresentou deslignificação da ordem de 45%.

Do conjunto de experimentos realizados com dioxano na mistura co-solvente, o que apresentou menor G.C. foi o de número 50a. Neste caso o alto teor de dioxano (90%) empregado no processo deve ter comprometido a celulose como um todo, o que implica em aumento relativamente baixo do G.C. em relação ao valor determinado para a madeira.

Da série de polpas produzidas com a utilização de etanol (51a a 55a), apenas o experimento realizado com 10% de etanol apresentou baixo G.C. (82%).

Esta mesma polpa apresenta um alto teor de lignina residual (41,1%), o que pode ter interferido na determinação do G.C. Nos demais experimentos, o G.C. observado (89%) foi superior ao da polpa Kraft branqueada (87%). A extensão com que foi atacada a fração de celulose amorfa nestes casos, indica que a mistura etanol/água pode ser empregada em processos de obtenção de celulose microcristalina.

4.5.4 - Composição de polissacarídeos nas polpas

As polpas obtidas nos experimentos relativos às amostras 45a a 55a tiveram a composição de polissacarídeos determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O processo consiste em submeter os polissacarídeos a um tratamento ácido que leva a hidrólise tanto da celulose quanto das polioses, de maneira a obter uma solução de açúcares que, uma vez quantificados pela análise cromatográfica, permite a determinação dos teores originais de celulose e poliose nas polpas. Neste procedimento, as massas de glicose e celobiose, proporcionais às áreas obtidas nos cromatogramas dos padrões, são convertidas em celulose. Da mesma forma, as massas de xilose e arabinose são convertidas em polioses e as massas de ácido acético em grupos acetila. Da mesma forma, foram também determinados os teores de furfural e hidroximetilfurfural, os quais foram convertidos para polioses e celulose respectivamente. A figura 63 apresenta os cromatogramas de padrões utilizados nas análises.

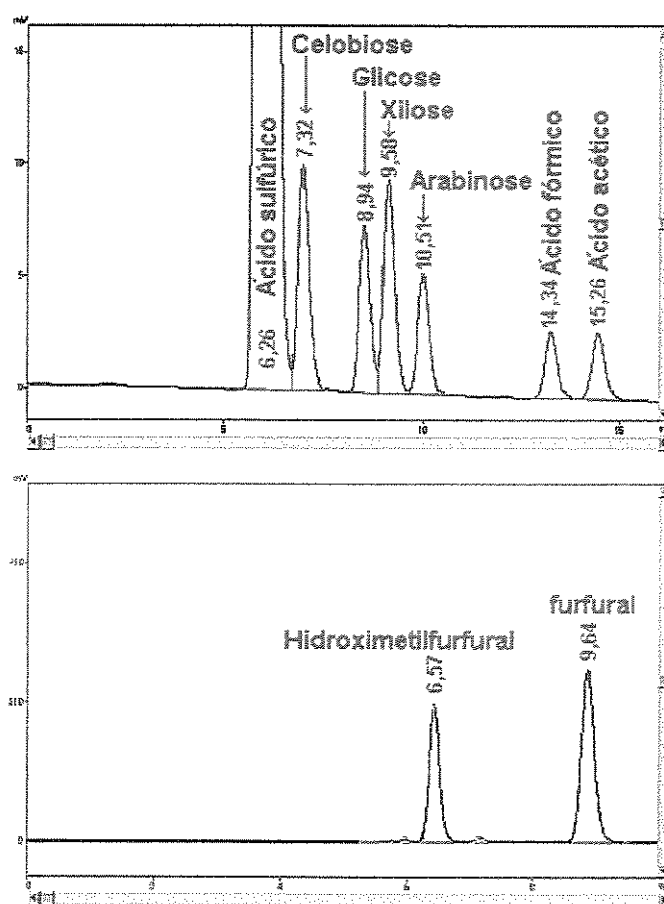


Figura 63. Cromatogramas de padrões utilizados na análise dos hidrolisados das polpas 45a a 55a.

A partir dos resultados da análise cromatográfica e considerando o teor de cinzas e de lignina total (lignina Klason + lignina solúvel), é possível efetuar o balanço de massas com a finalidade de conhecer a composição química das polpas obtidas nesta série de experimentos. A tabela 47 apresenta a composição química da madeira utilizada (*Eucalyptus urograndis*) e das polpas produzidas com a variação do teor de dioxano e de etanol na mistura co-solvente.

Amostra	Co-solvente	Solvente orgânico (%)	Cinzas (%)	Lignina Total (%)	Celulose (%)	Polioses (%)	Total (%)
45a	Dioxano/água	10	2,6	27,4	63,7	1.0	94.7
46a		20	0,5	20,8	84,8	1.1	107.2
47a		30	0,8	11,2	87,4	1.1	100.5
48a		50	0,7	13,3	87,7	1.0	102.7
50a		90	2,3	10,7	77,8	2.4	93.3
52a	Etanol/água	30	0,6	13,4	87,0	1.4	102.4
53a		50	0,4	7,3	92,5	1.8	102.0
54a		70	0,3	12,1	90,0	1.9	104.3
55a		90	0,5	22,7	77,8	1.1	102.1
Eucalyptus urograndis			0.9	26.7	50,7	18,4	96,7
Polpa sulfito de abeto (não branqueada)*			0.8	8.3	78,1	12,8	100,0
Polpa sulfito de faia (branqueada)*			0.0	0.0	97,3	4,4	101,7

Tabela 47. Composição química do *Eucalyptus urograndis* e das polpas obtidas com a variação de solvente orgânico na mistura co-solvente. * Dados relatados por Fengel e Wegener, 1984.

Os experimentos relativos às amostras 49a e 51a, que apresentaram problemas em outras análises, foram excluídos do cálculo de balanço de massas.

A análise da tabela 47 indica que em todos os experimentos desta série houve extensiva perda da fração de polioses, o que indica a acentuada ocorrência de reações de hidrólise. Observa-se ainda que mesmo quando comparados estes valores ao correspondente a polpa branqueada de faia, ou seja, uma polpa que foi produzida em duas etapas envolvendo o emprego de substâncias inorgânicas reativas em meio aquoso, os teores indicam que as reações de hidrólise ocorrem preferencialmente com o envolvimento de polioses.

Quando se compara o teor de celulose dos experimentos relativos às amostras 48a e 53a, correspondentes à mistura solvente orgânico/água 1:1 (v:v) com aquele relatado para a polpa sulfito não branqueada, observa-se mais uma vez que a celulose está sendo mais preservada do que as polioses. Estes experimentos

correspondem às condições que apontaram para os maiores teores de designificação nos estudos anteriores, ou seja, do ponto de vista de rendimento e de lignina residual, para as melhores polpas obtidas neste trabalho. A figura 64 apresenta a variação do teor de celulose em função do teor de solvente orgânico na mistura co-solvente.

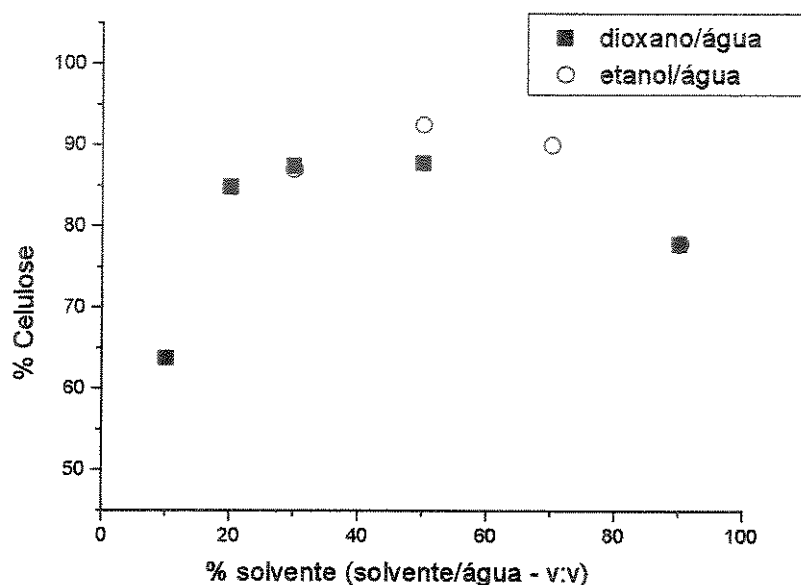


Figura 64. Variação do teor de celulose em função do teor de solvente orgânico na mistura co-solvente.

De acordo com a figura 64, pode-se observar também que a mistura co-solvente etanol/água 1:1 (v:v) apresenta maiores teores de celulose do que a sua correspondente para dioxano e pela tabela 47, observa-se que neste mesmo caso o teor de polioses obtido com a utilização de etanol também foi superior, embora pequeno se comparado às polpas produzidas pelo processo sulfito. Nos dois casos foi possível constatar a tendência de que os maiores teores de celulose são obtidos quando se utiliza misturas solvente/água 1:1 (v:v).

4.5.5 - Análise de ligninas por Cromatografia de Permeação em Gel

A Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), por suas características, é mais corretamente denominada de cromatografia de exclusão por tamanho. Nesta técnica podem ser utilizadas substâncias naturais ou sintéticas como fase estacionária, que se caracterizam por apresentarem um alto grau de porosidade. O emprego de estruturas poliméricas entrecruzadas permite que a rede tridimensional formada atue seletivamente sobre a fase móvel, de maneira que moléculas de baixa massa molecular e conseqüentemente, baixo volume hidrodinâmico, permeiem através dos poros da fase estacionária. Durante a eluição, as moléculas maiores que não interagem com a fase estacionária eluem pela coluna cromatográfica em primeiro lugar. Desta forma, o tempo de retenção está inversamente relacionado à massa molecular do analíto.

Embora os primeiros trabalhos empregando GPC no fracionamento de ligninas tenham tido início nos anos 60, esta técnica deve ser empregada com cautela, pois as informações obtidas referem-se apenas ao volume molecular e portanto não permitem que conclusões a respeito da composição química da lignina sejam feitas (Gellerstedt, 1992). Neste trabalho, as amostras de lignina extraídas nos experimentos relativos às amostras 45a a 55a foram submetidas à análise por GPC com a finalidade de melhor compreender a influência da composição do meio reacional na ocorrência de reações de hidrólise ou condensação destas substâncias.

A figura 65 apresenta os cromatogramas obtidos para as análises de GPC das amostras de lignina relativas aos experimentos das amostras 45a a 50a (a) e 51a a 55a (b).

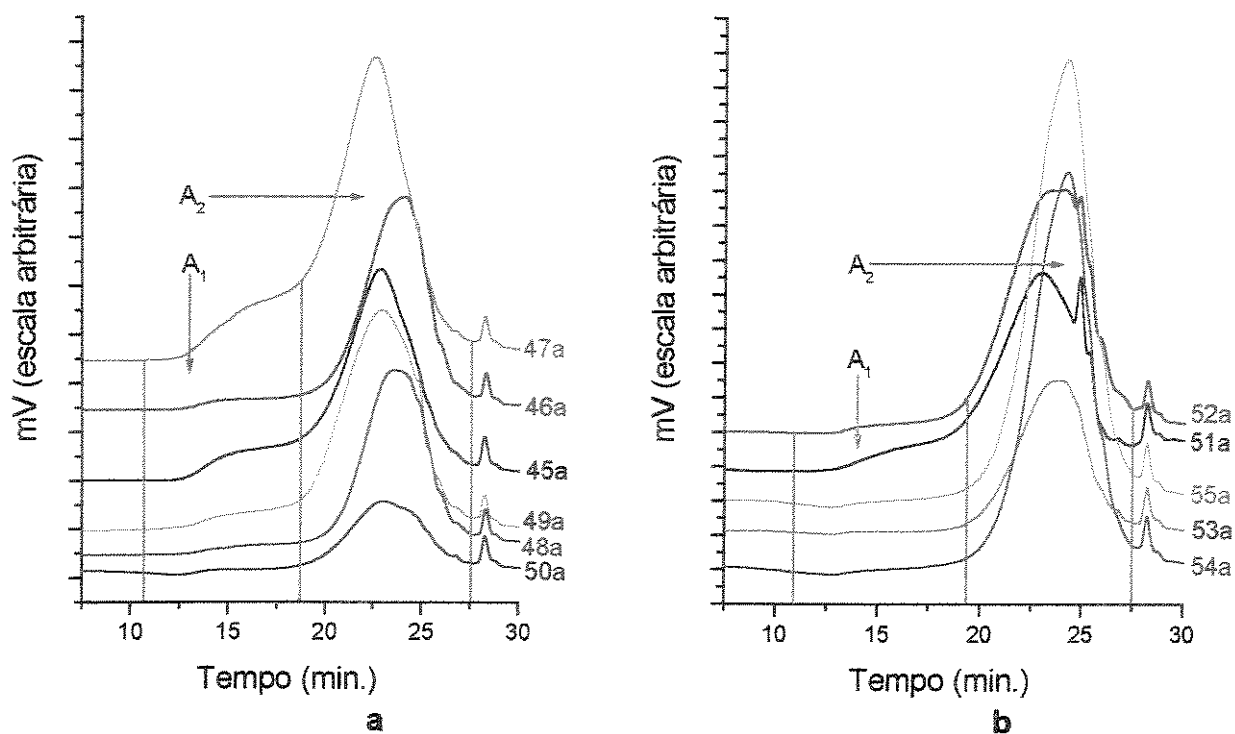


Figura 65. Cromatogramas obtidos por GPC das amostras de lignina dos experimentos das amostras 45a a 50a (a) e 51a a 55a (b).

Pela análise dos cromatogramas é possível observar a ocorrência de duas regiões distintas de massa molecular, com tempos de retenção de 11 a 19,5 min. (A_1) e de 19,5 a 27,5 min (A_2). A tabela 48 apresenta as áreas destas duas regiões e a relação entre ambas. Os cromatogramas individuais são apresentados no anexo C.

amostra	Solvente	% de solvente na mistura solvente/água (v:v)	A ₁ (%) (11 a 19,5 min.)	A ₂ (%) (19,5 a 27,5 min.)	A ₂ /A ₁
45a	Dioxano/ água	10	16,88	80,76	4,78
46a		20	6,94	90,80	13,08
47a		30	21,02	77,37	3,68
48a		50	4,71	92,09	19,55
49a		70	10,65	87,43	8,21
50a		90	7,62	87,32	11,46
51a	Etanol/ água	10	12,13	82,69	6,82
52a		30	5,61	91,84	16,37
53a		50	3,04	92,47	30,42
54a		70	2,15	95,47	44,40
55a		90	1,91	95,64	50,07

Tabela 48. Relação entre as áreas relativas as principais regiões dos cromatogramas de GPC das amostras de lignina dos experimentos das amostras 45a a 55a.

A análise da tabela 48 indica que os valores das áreas, bem como da razão entre as mesmas, para as frações correspondentes aos tempos de retenção entre 11 a 19,5 min (A₁) e 19,5 a 27,5 min (A₂) dos processos que utilizam dioxano na mistura co-solvente, não podem ser diretamente associados ao teor de dioxano no meio reacional. Desta forma, cabe observar apenas que os valores de A₁ desta série são em geral superiores aos correspondentes dos experimentos da série realizada com etanol, indicando que quando se utiliza dioxano na mistura co-solvente, as reações de condensação de lignina são mais favorecidas, conforme discutido anteriormente.

Em relação aos experimentos relativos às amostras 51a a 55a, tanto os valores de A₁ quanto os de A₂ parecem estar associados à variação do teor de etanol na mistura co-solvente. Neste caso, é possível observar que o aumento do teor de etanol implica em diminuição da fração de maior massa molar (A₁). A redução dos valores de A₁ poderia estar associada a uma maior extensão das reações de

hidrólise da lignina liberada e presente no meio reacional, uma vez que esta fração corresponde as maiores massas moleculares. No entanto, parece ser mais provável que reações de condensação, que aumentam a massa molecular dos fragmentos de lignina presentes no meio reacional podem ter sido inibidas com o aumento de etanol. O aumento dos valores de A_2 também é um indicativo de que houve inibição destas reações de recombinação. A figura 66 mostra que a variação da relação A_2/A_1 em função do teor de etanol é linear.

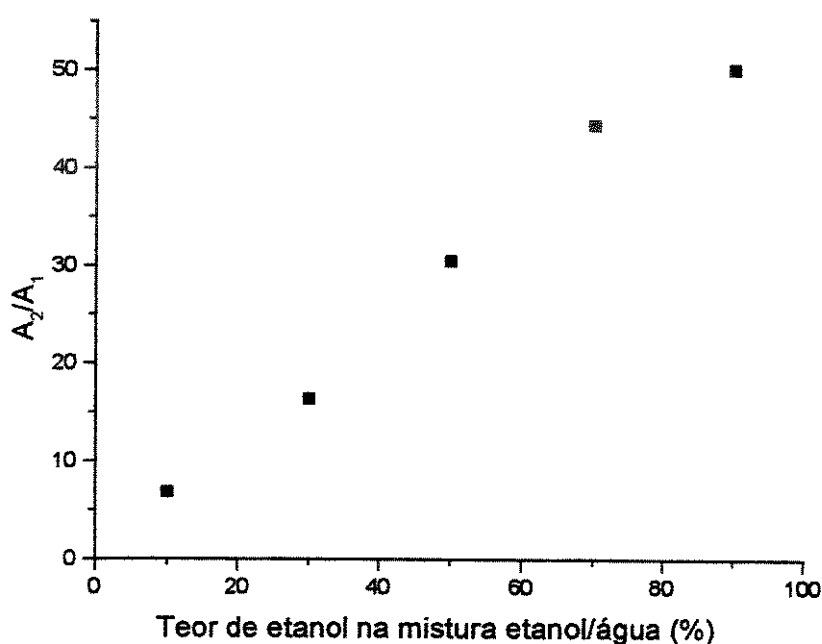


Figura 66. Variação da razão A_2/A_1 em função do teor de etanol na mistura co-solvente.

A tabela 49 apresenta os valores de $\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$ e a relação $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ que indica a dispersividade, para os experimentos das amostras 45a a 55a .

Amostra	solvente	Área 1 (A ₁)		Área 2 (A ₂)		Total		A ₁	A ₂	Total
		$\overline{Mw}$	$\overline{Mn}$	$\overline{Mw}$	$\overline{Mn}$	$\overline{Mw}$	$\overline{Mn}$	$\frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}}$	$\frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}}$	$\frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}}$
		(x10 ³)	(x10 ³)	(x10 ³)	(x10 ³)	(x10 ³)	(x10 ³)			
45a	Dioxano/água	173	35	2,8	1,5	31	1,4	4,9	1,8	21,9
46a		227	37	2,1	1,2	18	1,1	6,2	1,7	15,6
47a		166	34	3,2	1,8	37	1,8	4,9	1,8	20,5
48a		160	36	2,0	1,2	9	1,0	4,4	1,6	9,2
49a		239	32	2,8	1,5	28	1,4	7,5	1,8	19,7
50a		196	32	2,5	1,3	17	1,0	6,0	1,9	16,9
51a	Etanol/água	123	30	2,7	1,5	17	0,9	4,1	1,8	18,6
52a		138	28	2,3	1,3	10	1,1	5,0	1,8	8,8
53a		175	29	2,1	1,2	7	0,9	6,1	1,7	7,8
54a		132	29	1,7	1,1	4	1,0	4,5	1,6	4,6
55a		125	29	1,6	1,1	4	1,0	4,3	1,5	4,3

Tabela 49. Valores de $\overline{Mw}$, $\overline{Mn}$ e dispersividade para as ligninas obtidas nos experimentos das amostras 45a a 55a.

A análise da tabela 49 indica que, conforme discutido anteriormente, é difícil fazer a correlação dos valores de $\overline{Mw}$ e $\overline{Mn}$ das ligninas 45a a 50a com a variação do teor de dioxano na mistura co-solvente. No entanto é possível observar que estes valores são, em média, sempre superiores aos determinados para as ligninas extraídas com a utilização de etanol/água. Conforme discutido anteriormente, durante a realização dos experimentos de polpação com o uso de dioxano, é possível observar que o meio reacional favorece a ocorrência de reações de condensação de lignina. Desta forma, é possível que os valores mais altos de $\overline{Mw}$ não indiquem necessariamente a remoção de fragmentos de lignina com altos

valores de massa molecular, mas sim que o meio favorece a recombinação de fragmentos de menor massa molecular.

Nos experimentos realizados com a utilização de etanol, observa-se uma menor dispersividade do que para os correspondentes realizados com dioxano. Também para estes experimentos, os valores de $\overline{M}_w$ das áreas A_2 e total diminuem com o aumento do teor de etanol. Este é um indicativo de que as frações de lignina de maior massa molecular, correspondentes a área A_1 , e as intermediárias correspondentes a A_2 , sofrem reações de hidrólise durante o processo de deslignificação de maneira a diminuir suas massas moleculares para valores que são detectados no intervalo de 11,0 a 19,5 min. de retenção. Neste caso é possível afirmar que a ocorrência de reações de condensação em presença de etanol, se houver, é pouco significativa.

4.6 - Propriedades mecânicas das polpas

Embora o principal objetivo deste trabalho tenha sido o estudo das condições de deslignificação de *Eucalyptus urograndis* sob condições de alta pressão, a análise de propriedades mecânicas de algumas das polpas obtidas foi também realizada. Por ser apenas um estudo exploratório, foram escolhidas duas polpas que apresentaram bons resultados de deslignificação, uma delas obtida com o uso de dioxano e outra com o uso de etanol como co-solvente. Estas polpas apresentaram extensões de deslignificação de 98,4% (amostra 47 da série dioxano/água) e 97,6% (amostra 13et da série etanol/água). As propriedades mecânicas determinadas foram comparadas com os valores obtidos para polpas Kraft comerciais. Os ensaios realizados são aplicados pela indústria de papel como parte de uma rotina de controle de qualidade e como parâmetro de ajuste da polpação e da própria máquina de papel.

Uma operação importante no desenvolvimento das propriedades da polpa é o tempo de refino. O refino consiste em um processo mecânico que promove forte atrito das fibras entre si e com um corpo metálico e tem por finalidade fazer com que a estrutura tubular lisa de uma fibra se transforme em uma estrutura mais rugosa. O desgaste provocado na parede celular por este processo, permite dentre outras vantagens, uma significativa melhora na flexibilidade, aumento da superfície de contato e do teor de umidade das fibras. Contudo, o tempo de refino é determinado levando-se em conta o ganho máximo nas propriedades, uma vez que estas ficam comprometidas se o desgaste provocado nas fibras for muito elevado. A figura 67 apresenta os efeitos do refino sobre as fibras.

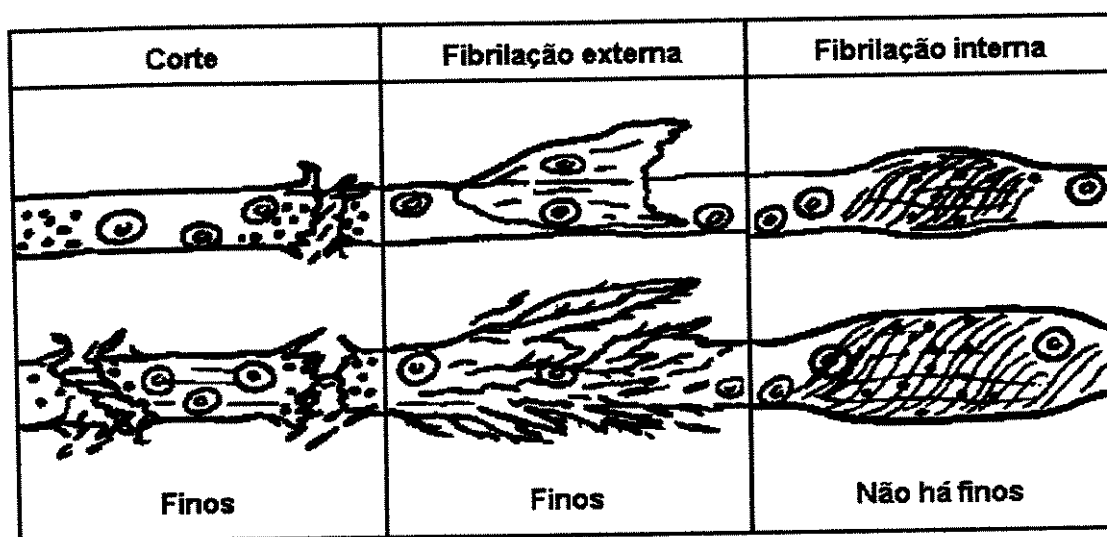


Figura 67. Efeitos do refino sobre as fibras (adaptado de Pires e col., 1988)

Dentre os principais efeitos provocados pelo refino nas fibras, tem especial influência nas propriedades do papel o corte, a fibrilação externa e a fibrilação interna. Estes efeitos, denominados primários, afetam as propriedades

individuais das fibras e podem ser controlados pelo tempo e manutenção de temperaturas baixas no refino (Pires e col., 1988). Os efeitos secundários estão associados às interações do conjunto de fibras que formam a trama que constitui o papel e são avaliados por uma variedade de técnicas, dentre as quais destacam-se:

- **Grau Schopper Riegler**, que expressa em °SR a drenabilidade de uma suspensão aquosa de fibras;
- **Peso específico aparente**, que expressa em g/cm^3 , a densidade da folha;
- **Volume específico aparente**, representa o inverso do peso específico aparente e é expresso em cm^3/g ;
- **Índice de tração**, que mede a tensão, em N.m/g , na qual o papel sofre ruptura pela ação de seu próprio peso;
- **Alongamento**; que mede a máxima deformação sofrida pelo papel no momento de sua ruptura;
- **Índice de estouro**, representa a medida da solidez do papel em todas as direções perpendiculares à aplicação da tensão. Esta propriedade está diretamente associada ao entrelaçamento das fibras e reproduz os esforços a que será submetido o papel nas mais diversas aplicações;
- **Índice de rasgo**, que mede o trabalho necessário para que um rasgo possa ter continuidade no papel, a partir de um corte feito por uma faca;
- **Resistência ao ar**, medida associada à porosidade e que representa o tempo gasto para que um volume determinado de ar atravesse, por diferença de pressão, a folha de papel (Pires e col., 1988; Garcia, 1989).

A tabela 50 apresenta os resultados obtidos na caracterização das propriedades mecânicas das polpas produzidas, nas mesmas condições de realização dos experimentos relativos às amostras 47 e 13et.

Parâmetros	Tempo de refino (min)						
	15	30	45	15	12	30	49
	Etanol/água			Dioxano/água	Polpa Kraft (não branqueada)		
Grau Schopper Riegler	13	17	22	29	30	40	55
Peso específico aparente (g/cm ³)	0,396	0,485	0,515	0,513	0,578	0,645	0,680
Vol. específico aparente (cm ³ /g)	2,53	2,06	1,94	1,95	1,73	1,55	1,47
Índice de tração (N.m/g)	32,4	32,6	38,4	17,1	94,1	109,0	120,5
Alongamento (%)	1,71	1,71	1,73	1,71	3,0	3,1	4,1
Índice de rasgo (mN.m ² /g)	8,2	5,9	5,9	2,3	13,2	13,9	14,0
Resistência ao ar (s/100mL)	4,7	4,9	8,3	32,9	4,7	6,2	7,3

Tabela 50. Propriedades mecânicas das polpas produzidas nos experimentos etanol/água, dioxano/água e polpa Kraft industrial.

A comparação das características e propriedades das três polpas permite verificar diferenças que podem ser atribuídas ao processo de polpação utilizado. Conforme pode ser observado, as polpas etanol/água e dioxano/água refinaram mais lentamente que a polpa Kraft, ou seja, em tempos de refino pré-estabelecidos os graus Schopper Riegler foram inferiores. As folhas produzidas com as polpas etanol/água e dioxano/água caracterizaram por apresentar maior volume específico aparente (menos densas). Este comportamento pode ser atribuído a elevação da rigidez das fibra proporcionada pela maior remoção de polioses. O volume específico é uma propriedade que se correlaciona muito bem com a compactação e conformação das fibras na folha, interligação de fibras e com as variações nas características das folhas obtidas em diferentes condições de deslignificação, branqueamento e refino.

As propriedades de tração têm grande importância na avaliação da qualidade do papel. Quando a tira de papel é submetida a carga crescente o seu comprimento

aumenta, de início, lentamente e proporcional a carga. Em papel, a relação entre carga e deformação é linear somente para deformações pequenas. Quando é atingido um valor crítico de tensão, a tira de papel sofre uma longa deformação com pouco aumento da carga aplicada levando à ruptura. A resistência à ruptura por tração é a resistência limite da tira de papel submetida a carga crescente de tração em cada extremo, sob condições de ensaio normalizadas. O índice de tração é a carga por unidade de largura da tira dividido pela gramatura (N.m/g). O índice de tração da polpa dioxano/água foi inferior ao da polpa etanol/água e ambos inferiores ao da polpa kraft. A tração depende da resistência e comprimento das fibras e das ligações entre elas. As polpas etanol/água e dioxano/água produziram folhas menos densas (menor ligações entre fibras), a qual colaborou para menor resistência à tração.

O alongamento é a deformação máxima que a tira de papel suporta até a ruptura em condições de ensaio normalizadas. O alongamento depende das dimensões da tira de papel. Para que a análise não fique presa às dimensões da tira de papel e possa ser dirigida as propriedades do material, podemos considerar o alongamento específico ou deformação específica que é a relação entre a deformação e o comprimento inicial da tira de papel. O alongamento das polpas organossolve foi inferior quando comparado a polpa Kraft. O alongamento é um indicativo da habilidade do papel conformar a um contorno ou a cargas de tração não-uniformes.

A resistência ao rasgo foi inferior para as polpas dos processos organossolve. O rasgo da folha depende da resistência intrínseca das fibras e os resultados mostram menor valor para polpa dioxano/água, valores intermediários para a polpa etanol/água e ambos inferiores a polpa Kraft. Este resultado permite inferir que as fibras da polpa dioxano/água foram mais degradadas que as fibras da polpa etanol/água.

Os valores para resistência ao ar destas polpas foram mais elevados quando comparados com a polpa Kraft. A resistência ao ar do papel pode ser usada como um indicador indireto da permeabilidade de um fluido na direção

Z (perpendicular) do papel, bem como fornece informações do grau de refino, absorvência, peso específico aparente e filtração. A resistência ao ar é influenciada pela estrutura interna e superficial do papel.

Em relação ao tempo de refino, a polpa produzida no sistema solvente etanol/água apresenta as melhores propriedades com 45 minutos, enquanto a produzida no sistema dioxano/água com apenas 15 minutos de processo. Esta diferença entre o tempo de refino destas duas polpas pode ser um indicativo de que para o sistema etanol/água cada fibra é mais dúctil do que aquelas do sistema dioxano/água, uma vez que a parede celular destas é desfiada no processo. Os dados relativos aos índices de tração e rasgo, que também podem ser associados à resistência individual das fibras e são mais afetados pelo corte e formação de finos, apresentam diferenças superiores a 100% a favor do sistema etanol/água.

Em relação aos valores obtidos para o peso específico aparente e volume específico aparente, ambos também mais afetados pelo corte e formação de finos e para o alongamento, pouco afetado pelos efeitos primários, as duas polpas são parecidas em suas propriedades, indicando que nestes casos o sistema solvente pouco afeta estes parâmetros. Quanto ao grau Schopper Riegler e a resistência ao ar, novamente relacionados à produção de finos e corte de fibras, a polpa produzida no sistema dioxano/água apresenta valores superiores, indicando um maior empacotamento das fibras e fragmentos de fibras, o que implica em menor drenabilidade e dificuldade de passagem do ar através da folha.

Em geral, quando comparadas com a polpa Kraft, o tempo de refino aplicado à polpa etanol/água produziu uma variação mais significativa que a observada para a polpa comercial, embora suas propriedades sejam inferiores a esta e superiores as determinadas para a polpa do sistema dioxano/água.

Quando se compara o desenvolvimento das propriedades mecânicas em função do tempo de refino, pode ser observado que na polpa etanol/água o Grau Schopper Riegler é aumentado em 30% em um intervalo de 9 minutos, enquanto para a polpa Kraft foram necessários 25 minutos para que ocorresse um aumento de 17,5%. Esta diferença indica que a formação de finos é mais acentuada para a polpa

etanol/água. Considerando que a composição de finos envolve tanto fragmentos da parede celular na forma de fios, quanto de fragmentos originados por rupturas na seção transversal da fibra, o rápido desenvolvimento desta propriedade pode indicar que a fibra da polpa etanol/água é mais quebradiça que a da polpa Kraft.

Além da importância que a formação de finos tem para os valores de Grau Schopper Riegler, um outro fator que também deve estar afetando a polpa etanol/água é o baixo teor de polioses. Pires e col. (1988), apontam a presença de polioses como um fator de proteção da celulose. Desta forma, o baixo teor de polioses constatado para a polpa etanol/água (1,8%), associado ao alto grau de cristalinidade, pode explicar o rápido desenvolvimento desta propriedade, sem contudo atingir o valor mínimo do Grau Schopper Riegler da polpa Kraft.

Durante o processo de refino a celulose torna-se mais exposta à ação da água devido a escamação da parede celular. Esta exposição da celulose facilita a difusão de moléculas de água entre as cadeias celulósicas unidas por pontes de hidrogênio. Este processo implica em um distanciamento destas cadeias e é responsável pelo inchamento das fibras. Desta forma, como na polpa etanol/água deve haver menor inchamento das fibras, devido a fibrilação interna e aos altos valores de G.C., durante a formação do papel esta folha é menos compactada que a Kraft, o que justifica o maior peso específico aparente para a polpa Kraft. Quanto ao desenvolvimento desta propriedade em função do refino, de 30% para a polpa etanol/água e de 17% para a Kraft, o maior valor se justifica pela maior formação de finos.

Analisando os valores de volume específico aparente, observa-se que durante o refino ocorre uma redução de 20% do volume específico da polpa etanol/água, contra 15% para a polpa Kraft. Associado aos valores de peso específico, estes resultados indicam que para esta última ocorre um melhor empacotamento das fibras, quando submetidas à pressão.

Os valores de índice de tração da polpa etanol/água apresentaram-se bastante inferiores em relação aos da polpa Kraft, inclusive com menor taxa de desenvolvimento (18,5% e 28,5%, respectivamente). Também neste caso, o alto

grau de cristalinidade pode ser responsável pela maior produção de finos na polpa etanol/água e maior fibrilação na polpa Kraft, efeitos estes que levam a menor resistência à ruptura da folha etanol/água quando comparada à Kraft. É possível que além de uma extensa fibrilação externa, este parâmetro tenha sido afetado também pelo baixo teor de polioses que poderia proporcionar, caso fosse maior, maior proteção à celulose devido a sua ação plasticizante no processo de refino.

Em relação ao alongamento, o tempo de refino não alterou esta propriedade para a polpa etanol/água. Por outro lado, para a polpa Kraft é possível observar um ganho de 30% no alongamento. Também em relação a esta propriedade, observa-se que a deformação sofrida pela polpa etanol/água não pode ser melhorada, já que as fibras tornaram-se frágeis e sofrem rompimento independentemente do grau de refino.

O índice de rasgo é bastante afetado pelo refino na polpa etanol/água, com perda de 28% nesta propriedade. Esta é uma propriedade que se busca melhorar, pois com o refino as fibras devem apresentar maior entrelaçamento entre si, tornando o papel mais resistente ao rasgo. No entanto, embora desafiadas no processo de refino, as fibras desta polpa perdem a resistência individual, devido a extensa formação de finos, o que não é compensado pela interação que passa a ter com suas vizinhas, ao contrário do que pode ser observado para a polpa Kraft que tem esta propriedade aumentada em 6%.

A resistência ao ar, com valores iniciais iguais nas duas polpas (4,7%), sofre um aumento de 76% na polpa etanol/água contra 55% na polpa Kraft. Os valores finais observados após o refino (8,3 contra 7,3 s/100 mL), indicam que a maior resistência a passagem do ar, apresentada pelo papel formado com a polpa etanol/água, é devida ao entupimento dos poros, provocado pela presença de finos. Considerando que esta polpa é formada por fibras mais quebradiças, é possível que durante o processo de refino tenha se formado uma maior quantidade de pequenos fragmentos, característicos da formação de finos e cortes, que afetam a porosidade do papel.

De maneira geral, todas as propriedades associadas a resistência individual ou do conjunto de fibras que formam a folha da polpa Kraft apresentaram-se superiores às polpas ensaiadas neste trabalho, indicando que nestas polpas os efeitos do refino foram pronunciados. Considerando a morfologia vegetal, as extensões de deslignificação obtidas nestes experimentos também apontam para uma grande alteração na estrutura da parede celular, provavelmente em muito maior extensão do que a provocada no processo Kraft. Dos resultados obtidos, pode-se concluir que o comportamento mecânico observado está fortemente associado à elevada remoção de polioses e a uma maior degradação da própria celulose, conforme observado nos processos de deslignificação estudados.

5 - CONCLUSÕES

Os experimentos realizados abordaram diferentes aspectos da deslignificação de *Eucalyptus urograndis* em sistemas contendo fluido no estado sub e supercríticos. Foram estudadas diferentes composição de dois sistemas de co-solventes (dioxano-água e etanol-água) a diferentes temperaturas, tempos de reação e pressão. Os sistemas foram operados em modo dinâmico, com variação de fluxo, e estático, com estudo do efeito da presença de CO₂. A análise dos rendimentos e conteúdo de lignina residual permite tirar as principais conclusões. Para algumas polpas, realizou-se também a análise por difração de raios-X, composição de açúcares por cromatografia líquida de alta eficiência e determinação do grau de polimerização (DP) e as ligninas obtidas, a partir das mesmas polpas, foram analisadas por espectroscopia no infravermelho e a lignina solúvel determinada por espectroscopia no ultravioleta.

O emprego de dióxido de carbono e misturas co-solvente no estado supercrítico, em modo estático ou dinâmico, em processos de polpação de *Eucalyptus urograndis* levaram a produção de polpas celulósicas com elevadas extensões de deslignificação (>90%). Os resultados obtidos destacam a importância da pressão, temperatura e composição de co-solvente. A variação da temperatura indicou que as maiores extensões de deslignificação ocorrem entre 150 e 170°C, intervalo este que compreende a tg da lignina e que evita a decomposição térmica da celulose. Embora a utilização de água na mistura co-solvente seja evitada em alguns trabalhos relatados de polpação em condições supercríticas, o emprego desta substância se mostrou essencial em todas as condições estudadas, tanto como participante das reações de hidrólise quanto para a solvatação da lignina extraída.

Quando no processo são empregadas misturas dioxano/água 1:1 (v:v) como co-solvente a temperatura de 170°C e pressão de 190 bar, no modo dinâmico (fluxo de 2,42 mL/min), é possível obter polpa com extensão de deslignificação da ordem de 98% em apenas trinta minutos de processo. Operando em modo estático com as mesmas condições, a extensão de deslignificação, embora inferior (~95%), é

bastante significativa também para apenas trinta minutos de processo. Uma comparação entre os dois sistemas indica que o modo dinâmico apresenta a vantagem de permitir a remoção das substâncias dissolvidas no licor para fora do reator, evitando a ocorrência das reações de condensação, porém no modo estático a economia de dióxido de carbono e de co-solvente é bastante significativa.

O emprego de dióxido de carbono isoladamente não leva a extração de lignina, porém quando combinado com misturas co-solvente, é provável que exerça uma importante influência no pH do meio reacional, favorecendo as reações hidrolíticas e a qualidade solvente, facilitando assim a remoção de lignina e açúcares liberados. Por outro lado, o meio ácido também promove reações de condensação nos maiores tempos de polpação. O efeito da pressão de dióxido de carbono se manifesta, além das mudanças no pH, no equilíbrio de fases do sistema.

Tanto no modo estático, quanto no dinâmico, o emprego de etanol-água como co-solvente mostrou-se mais eficiente na composição de 1:1 (v:v). O melhor resultado obtido no modo dinâmico ocorreu a 170°C, 190 bar e fluxo de 2,55 mL/min com duas horas de processo, com deslignificação de 94,0%. Em modo estático, também a 170°C, 190 bar, 2 horas de processo e 50 mL de co-solvente, a extensão de deslignificação foi de 97,6%. A variação do tempo de processo indicou que quando se utiliza dioxano na mistura co-solvente, as polpas apresentam maiores teores de lignina residual, devido as reações de condensação de lignina, o que não acontece quando se utiliza etanol/água.

Comparando-se os sistemas dioxano/água e etanol/água, observou-se que o tempo de polpação mostrou maior influência quando do uso de dioxano/água, uma vez que os maiores tempos levaram a extensiva hidrólise de polissacarídeos (modo estático) e reações de condensação de lignina (modo estático e dinâmico). Com o uso de etanol-água, o efeito do tempo de polpação foi mais pronunciado no modo estático, que apresentou o melhor resultado com 150 minutos de processo.

O efeito da variação da relação co-solvente (etanol-água)/dióxido de carbono foi estudado com a inversão do sentido do fluxo da mistura no reator. Os resultados obtidos mostraram que a variação não é significativa para o processo.

Estes experimentos revelaram também que a composição e fluxo de co-solvente foram as variáveis que exerceram maior influência sobre o teor de lignina residual. Quanto ao rendimento e a extensão de deslignificação, as variáveis que mais afetaram o processo foram a composição do co-solvente e a temperatura.

As análises das polpas obtidas com a utilização de misturas dioxano/água como co-solvente, indicam que o grau de cristalinidade destas é em geral, da mesma ordem de grandeza das polpas Kraft não branqueada. Para as polpas obtidas com misturas etanol/água, o grau de cristalinidade é superior ao de polpas Kraft branqueadas. Quanto ao teor de polioses e ao grau de polimerização da celulose, a utilização de dioxano ou etanol em misturas co-solvente contendo água, levam a extensiva hidrólise destas substâncias. As análises indicam também que para os processos de polpação que utilizam misturas dioxano/água, as reações de condensação da lignina em solução são mais favorecidas do que nos processos que utilizam misturas etanol/água, aumentando o teor de lignina residual nas polpas. As propriedades mecânicas das polpas obtidas, quando comparadas com uma polpa Kraft, foram afetadas principalmente pelo grau de cristalinidade e baixos teores de polioses. No entanto, a polpação em sistema pressurizado se mostrou eficiente na extração de lignina e pode ser empregada quando se deseja polpas com alto teor de celulose.

O sistema utilizado neste trabalho, que pode ser operado em condições sub e supercríticas, mostrou que é possível realizar processos de deslignificação de uma madeira de interesse industrial. Dentre as vantagens que puderam ser observadas, destacam-se a não necessidade de adição de substâncias inorgânicas ao processo, que muitas vezes demandam processos de recuperação complexos e de elevado custo, a utilização de cavacos e o reduzido tempo necessário para a produção de polpa. Uma outra vantagem que pode ser explorada é a facilidade de separação da lignina extraída das demais substâncias utilizadas no processo (dióxido de carbono e co-solvente). No entanto, o emprego de fluídos supercríticos para a obtenção de polpas celulósicas ainda é pouco explorado e para que atinja escala industrial devem ser realizados estudos em escala piloto, utilizando outras

diferentes composições fluido/co-solvente, assim como estudos de custo de implantação e operação em grande escala. Os resultados obtidos com este trabalho, embora de caráter exploratório, mostraram que para *Eucalyptus urograndis* é possível obter polpas com elevada extensão de deslignificação com poucos minutos de processo, ao contrário dos trabalhos reportados, também com a utilização de fluido supercrítico, para outras madeiras.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adler, E., *Wood Sci. Technol.*, v. 11, p. 169, 1977.
- Assumpção, R. M. V.; Pinho, M. R. R.; Cahen, R.; Philipp, P. *Polpação Química, Celulose e Papel*, São Paulo IPT - Senai, V 1, p. 169, 1988
- Aziz, S.; Sarkanen, K. *Tappi Journal*, p. 169, Mar. 1989.
- Balenovic, Z.; Myers, M. N.; Giddings, J. C. *J. Chem. Phys.* v. 52, p. 915, 1969.
- Balogh, D. T.; Curvelo, A. A. S.; De Groote, R. A. M. C. *Holzforschung*, v. 46, p. 343, 1992.
- Beer, R.; Peter, S. *Chem. Ing.-Technol.* V. 1, p. 72, 1986.
- Bludworth, J.; Knopf, F. C. *J. Supercrit. Fluids*. v. 6, p. 249, 1993.
- Browning, B. L. *Methods of Wood Chemistry*, Interscience Publishers, New York, 1967.
- Brunner, G. *Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes*, Darmstadt (Germany), Steinkopff, New York, Springer, 387 p. 1994
- Burger, L. M.; Richter, H. G. *Anatomia da Madeira*, Nobel, São Paulo, 154 p., 1991.
- Calimli, A.; Olcay, A. *Holzforschung* 32, 7, 1978.
- Camel, V. *J. Chromatogr.*, v. 642, p. 263-281, 1993.
- Castro, M. D. L.; Valcárcel, M.; Tena, M. T. *Analytical Supercritical Fluid Extraction*, Springer-Verlag, Berlin, 321 p., 1994.
- Curvelo, A. A. S.; De Groote, R. A. M. C. *Processos Organossolve de Polpação - Avaliação tecnológica e possibilidades de aproveitamento da lignina liberada*. Monografia cpm 171 referências - IFQSC/USP, 1992.
- Curvelo, A. A. S. *Processos de Deslignificação Organossolve*- Tese de Livre-Docência - IFQSC - USP, 1992.
- D'Almeida, M. L. O. *Composição Química dos Materiais lignocelulósicos*. In: *Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica*, IPT, v. 1, 1988.
- El-Sakhawy, M.; Lönnberg, B.; Ibrahim, A. A. *Cellulose Chem. Technol.*, 30, p. 281, 1996.

- Faix, O. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, in: *Methods in Lignin Chemistry*, ed. S. Y. Lin e C. W. Dence, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- Fengel, D.; Wegener, G. *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Berlin and New York, Walter de Gruyter & Co, 613 p., 1984.
- Fengel, D., *Tappi*, v. 53, p. 497, 1970
- Fields, S. M.; Lee, M. L. *J. Chromatogr.*, v.349, p.305, 1985.
- Francis, A.W. *J. Phys. Chem.*, v.58, p.1099, 1954
- Freudenberg, K.; Neish, A. C., *Constitution and Biosynthesis of Lignin*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1968.
- Freudenberg, K., *The Constitution and Biosynthesis of Lignin*. In: *Constitution and Biosynthesis of Lignin*, Springer-Verlag, Berlin, p. 47, 1968.
- Freudenberg, K. *Holzforschung*, v. 18, p. 3, 1964.
- Froment, H. A. US patent 4 308 200 dec 28, 1981. Citado em Li, L. and Kiran, E. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 27, p. 1301, 1998.
- Furton, K. G.; Lin, Q. *Chromatographia*. v. 34, p. 185, 1992.
- Garcia, T. E. *Apuntes sobre los Procesos de Obtención de Celulosa y la Fabricación del Papel*, Jalisco, Ed. Universidad de Guadalajara, 142 p., 1989.
- Gellerstedt, G. Gel Permeation Chromatography in: *Methods in Lignin Chemistry*, Berlin, ed. Springer-Verlag, 1992.
- Giddings, J. C.; Myers, M. N.; McLaren, L.; Keller. *J. Chromatogr. Sci*, v.162, p.67, 1968.
- Giddings, J. C.; Myers, M. N.; King, J. W. *J. Chromatogr. Sci*, v.7, p.276, 1969.
- Gilarranz, M. A.; Rodríguez, F.; Santos, A.; Oliet, M.; Garcia-Ochoa; Tijero, J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, p. 3324, 1999.
- Gilbert, M. L.; Paulaitis, M. E. *J. Chem. Eng. Data*, v. 31, p. 296, 1986.
- Glasser, W. G., Glasser, H. R.; Nimz, H. H., *Macromolecules*, v. 7, p. 17, 1974a.
- Glasser, W. G., Glasser, H. R.; Nimz, H. H., *Holzforschung*, v. 28, p. 5, 1974b.
- Glasser, W. G., Glasser, H. R.; Nimz, H. H., *Macromolecules*, v. 9, p. 866, 1976.
- Glasser, W. G.; Glasser, H. R. *Cell. Chem. Technol.* v. 10, p. 39, 1976.
- Glasser, W. G.; Glasser, H. R. *Pap. Puu*. v. 63, p. 71, 1981.

- Glasser, G. W.; Sarkanen, S. *Lignin – Properties and Materials*, ACS Symposium Series 397, American Chemical Society, Washington DC, 1989.
- Glasser, G. W.; Northey, R. A.; Schultz, T. P. *Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives*, ACS Symposium Series 742, American Chemical Society, Washington DC, 2.000.
- Goto, M.; Smith, J. M.; McCoy, B.J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, p. 282, 1990.
- Goyal, G. C.; Lora, J. H.; Pye, E. K. *Tappi J.*, v. 2, p. 116, 1992.
- Grisebach, H., *Naturwissenschaften*, v. 64, p. 619, 1977.
- Gross, G. G. *Biosynthesis of Lignin and Related Monomers*. In: *The Struture, Biosynthesis and Degradation of wood*. Recent Adv. In Phytochem., Plenum Press, v. 11, p. 141, New York, 1977.
- Gross, G. G. *Recent Advances in the Chemistry and Biochemistry of Lignin*, Biochemistry of Plant Phenolics. Recent Adv. In Phytochem., Plenum Press, v. 12, p. 177, New York, 1978.
- Gurdial, G. S., Foster, N. R., Yun, S. L. J.; Tilly, K. D. *Phase Behavior of Supercritical Fluid-entrainer systems*. In: *Supercritical Fluid Engineering Science*, ACS Symposium Series 514, American Chemical Society, Washington DC, p. 34, 1993.
- Hanselmann, K. W. *Lignochemicals Experientia*. v. 38, p. 176, 1982.
- Hermans, P. H.; Weidinger, A. J. *Appl. Phis.*, v. 19, p. 491, 1948.
- Hon, D. N-S. *Cellulose: a randon walk along its historical path*. Cellulose, v. 1, p. 1, 1994.
- Hortling, B.; Tamminen, T.; Kenttä, E. *Holforschung*, v.1, p. 405, 1997
- Jahn, K. R.; Wenciamiak, B. *Chromatographia*, v.26, p.345, 1988.
- Jones, T. K. *La Regla de las Fases*, Butterworths, London, 137p., 1968.
- Jonhansson, A.; Aaltonen, O.; Ylinen, P. *Organosolv pulping: Methodsand pulp properties*. Biomass 13, p. 45, 1987.
- Kerr, A. J.; Goring, D. A. I. *Cell. Chem. Technol.* v. 9, p. 563, 1975.
- King, J.W. *J. Chromatogr. Sci*, v.27, p.355, 1989.
- Kiran, E.; Balkan, H. J. *Supercrit. Fluids*, v. 7, p. 75, 1994.

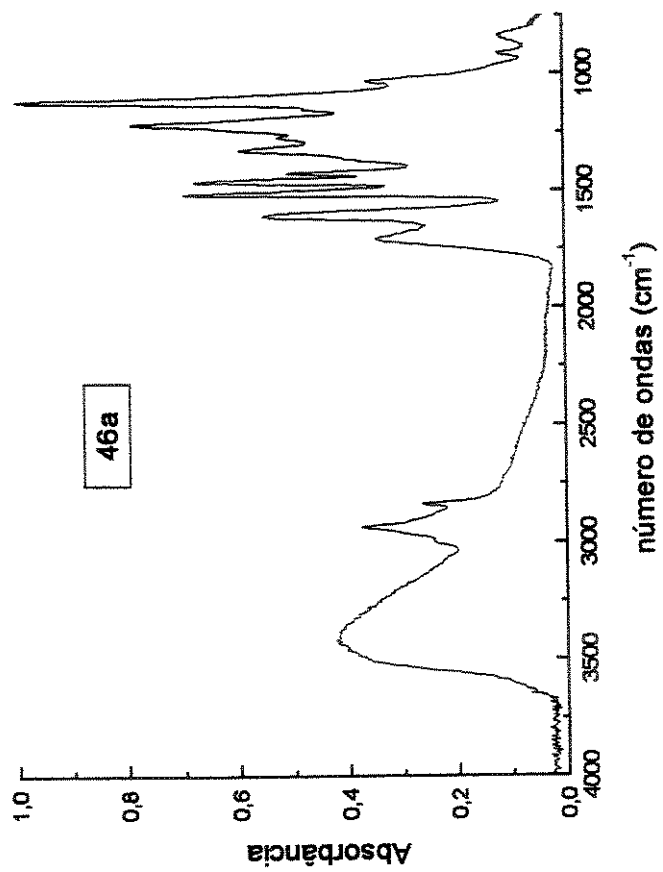
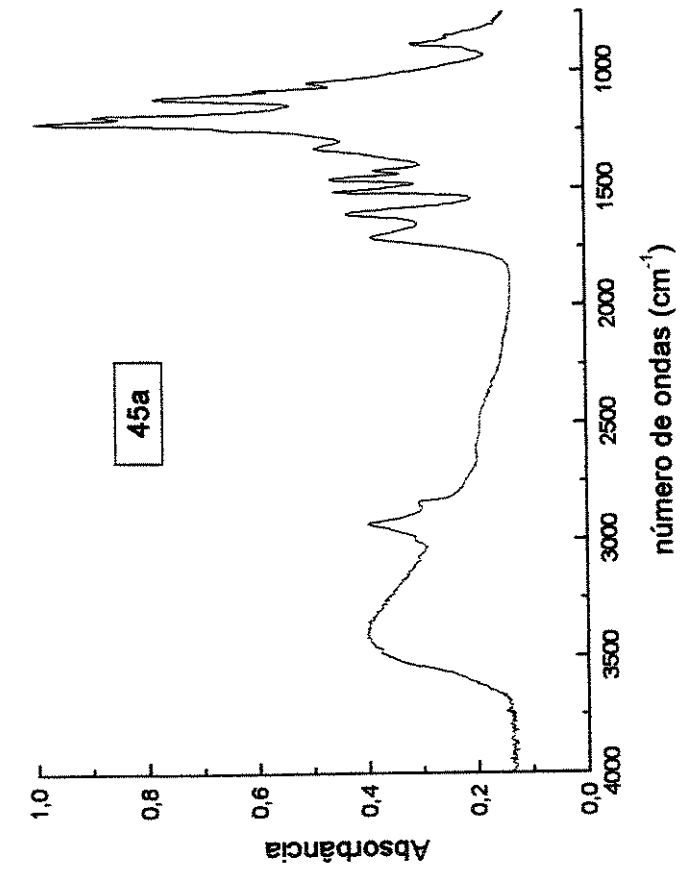
- Koga, M. E. T. *Matérias-Primas Fibrosas, Celulose e Papel*, São Paulo IPT, Senai, V 1, p. 20, 1988
- Koll, P.; Bronstrup, A.; Metzger, J. V. *Holzforschung*, v. 33, p. 112, 1979.
- Lee, M. L.; Markides, K. E. *Analytical Supercritical Fluid Chromatography and extraction* in: Chromatography Conferences. Anais, Provo, Inc. ed., p.10, 1990.
- Li, L.; Kiran, E. *Delignification of red spruce by supercritical methylamine and methylamine-nitrous oxide mixtures*. Tappi Journal, 183, 1989a.
- Li, L.; Kiran, E. *Supercritical Fluid extraction of lignin from wood*. In: Lignin: Properties and Materials, ed. W. G. Glasser; Sarkanen, S. New York, ACS, p. 43, 1989b.
- Li, L.; Kiran, E. *Delignification of red spruce by supercritical methylamine and methylamine-nitrous oxide mixtures*. Tappi Journal, 183, 1989b.
- Li, L.; Kiran, E. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 27, p. 1301, 1988.
- Lima, A. F.; Rodés, L. e Philipp, P. *Alguns Dados da História do Papel*, Celulose e Papel, São Paulo IPT, Senai, V 1, p. 1, 1988.
- Machado, A. S. R.; Sardinha, R. M. A.; Azevedo, E. G.; da Ponte, M. N., *J. Supercrit. Fluids*, v. 7, p. 87, 1994.
- Machado, A. S. R.; Sardinha, R. M. A.; Azevedo, E. G.; da Ponte, M. N., *Holzforschung*, v. 50, p. 531, 1996.
- Tubino, M.; Mambrim Filho, O., *O Papel*, LI, vol. 7, p. 33, 1990.
- Marchessault, R. H. *Texture and Morphology of Xilan*. In: Chimie et Biochimie de La Lignine, de la Cellulose et des Hémicelluloses. Atas do Symp. Int. De Grenoble, Chambéry, 1964.
- McDonald, E. C.; Howard, J.; Bennett, B. *Fluid Phase Equilib.* v. 10, p. 337, 1983.
- McDonough, T. J. *Tappi Journal*, p. 186, Ag. 1993.
- McHugh, M. A.; Krukonis, V. J. *Supercritical Fluid Extraction – Principles and Practice*, Boston, Butterworths, 507 p., 1986.
- Mendonça, R.; Ferraz, A.; Cotrim, A. R.; da Silva, F. T.; Oliveira, S. C. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 19, p. 115, 1999.
- Morey, P. R. *O Crescimento de Árvores*, Edusp, São Paulo, 1980.
- Myers, M. N.; Giddings, J. C. *Sep. Science*, v.1, p.761, 1966.

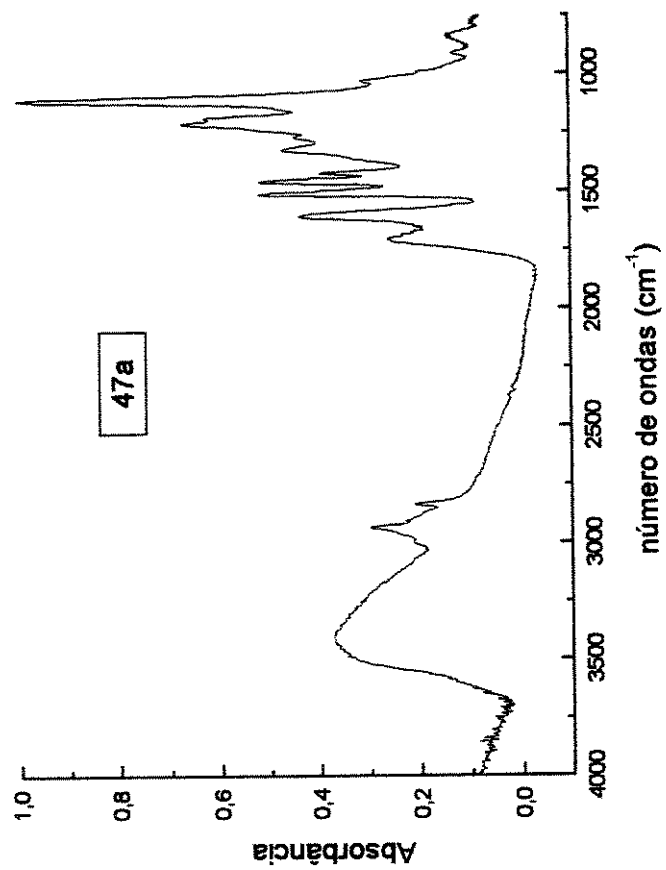
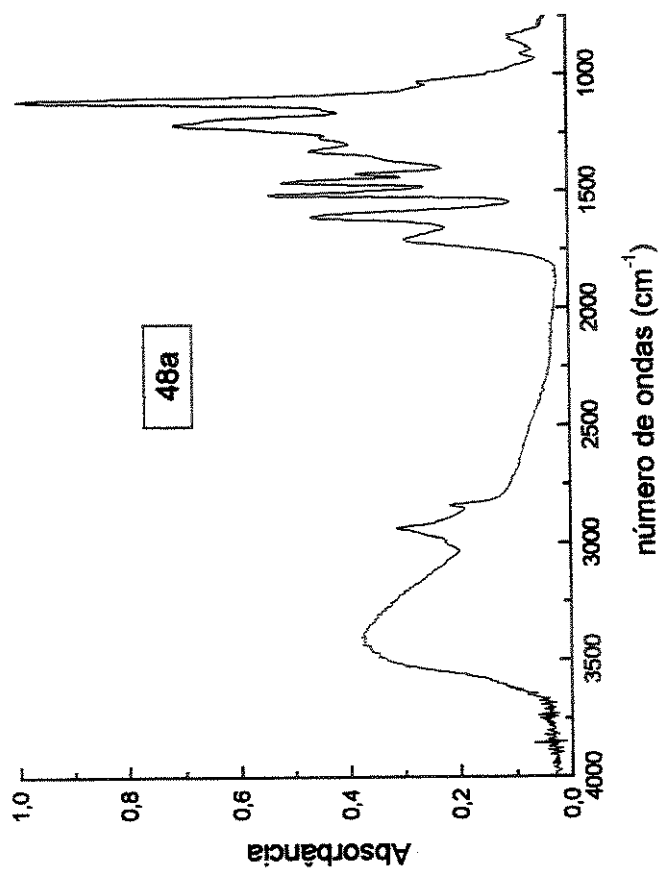
- Neisch, A. C. *Monomeric Intermediates in the Biosynthesis of Lignin*. In: Constitution and Biosynthesis of Lignin, Springer-Verlag, Berlin, p. 5, 1968.
- Neto, P. C.; Robert, A. *Holzforschung*, 46, p. 233, 1992.
- Neves, J. M. *Polpação de Alto Rendimento e Semiquímica*, Celulose e Papel, São Paulo IPT, Senai, V 1, p. 321, 1988
- Nimz, H. H.; Casten, R. *Chemical Processing of Lignocellulosics Holz als Roh und werkstoff*, v. 44, p. 207, 1986.
- Nimz, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* v. 13, p. 313, 1974.
- Novotny, M.; Springston, S. R.; Peaden, P. A.; Fieldsted, J. C.; Lee, M. L. *Anal. Chem.*, v. 53, p. 407, 1981.
- Omori, S.; Aoyama, M.; Sakakibara, A. *Holzforschung*, 52, p. 391, 1998.
- Paszner, L.; Cho, H. J. *Tappi J.*, P.135, 1989a.
- Paszner, L.; Cho, H. J. *Tappi J.*, p. 35, Fev. 1989b.
- Pepper, J. M.; Baylis, P. E. T.; Adler, E. *Can. J. Chem.*, v. 37, p. 1241, 1959.
- Pepper, J. M.; Siddiqueullah, M. *Can. J. Chem.*, v. 39, p. 1454, 1961a.
- Pepper, J. M.; Siddiqueullah, M. *Can. J. Chem.*, 39, 390, 1961b.
- Perez, D. S.; Araújo, E. S.; Curvelo, A. A. S. *O Papel*, p.73, 1997.
- Pires, F. S.; Kuan, G. S. S.; Benazzi, R. C.; Bugager, S. *Preparação da massa in: Celulose e Papel – Tecnologia de Fabricação do Papel*, São Paulo IPT - Senai, V 2, 2ª ed., p. 583, 1988
- Pöhler, H.; Kiran, E., *J. Chem. Eng.*, v. 42, p. 384, 1997.
- Preston, R. D. *Symp. Int. Soc. Cell. Biol.*, v. 1, p. 325, 1962.
- Pye, E. K.; Lora, J. H. *Tappi J.*, v. 3, p. 113, 1991.
- Ratz, D. L.; Kurata, F. *Ind. Eng. Chem.*, v.32, p.817, 1940.
- Rizui, S. S. H.; Benato, A. L. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 26, n. 4, p. 731, 1987.
- Rizzini, C. T. *Árvores e Madeiras úteis do Brasil – Manual de Drendologia Brasileira*, Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1978.

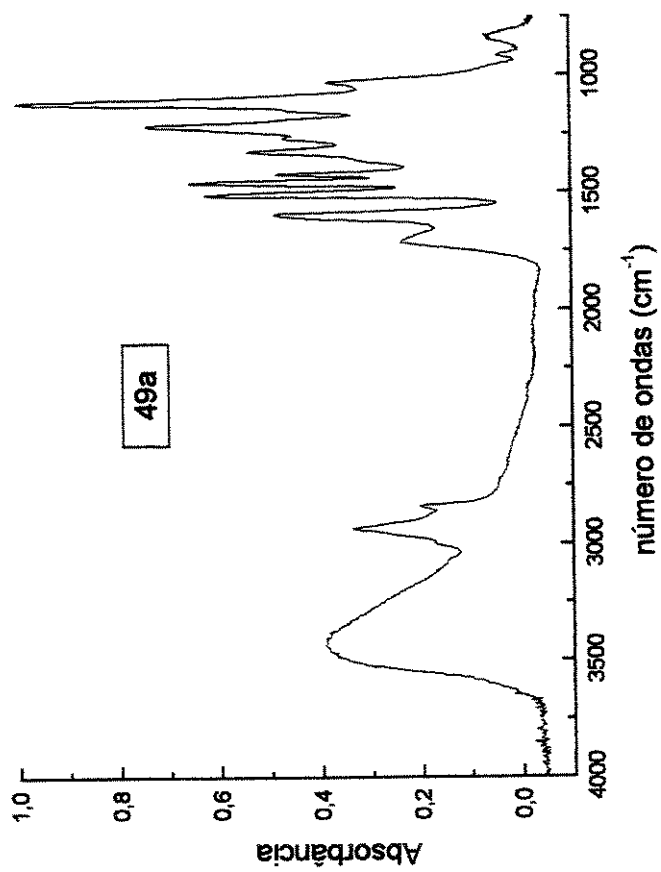
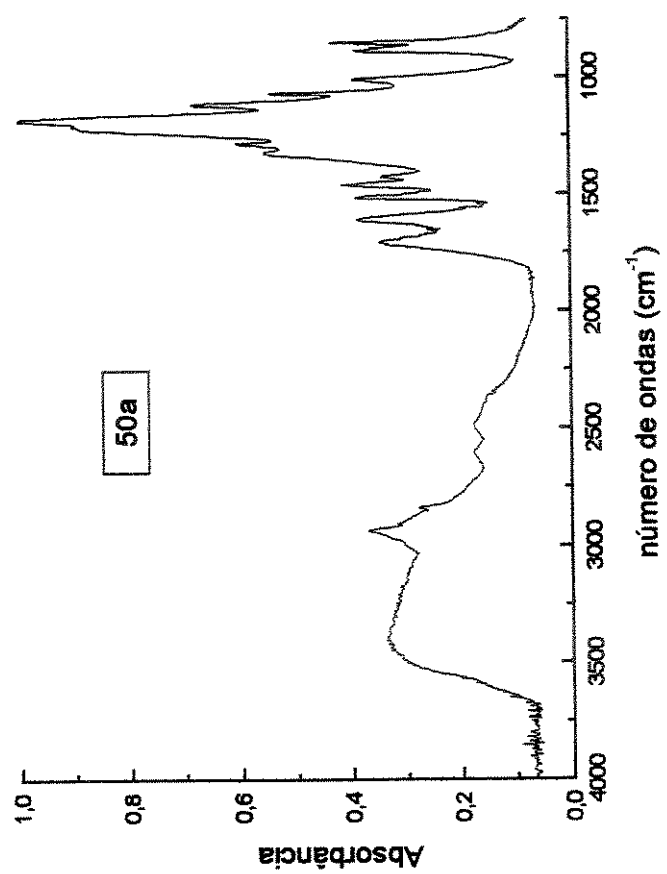
- Rocha, G. J. M.; Silva, F. T., Curvelo, A. A. S. e Araújo, G. T., 1997; *A Fast and Accurate Method for Determination of Cellulose and Polyoses by HPLC*; in: *Proceedings of The Fifth Brazilian Symposium on The Chemistry of Lignins and Other Wood Components*, v. 6, 3-8.
- Roop, R. K.; Akgerman, A. J. *Supercrit. Fluids*, v. 2, p. 51, 1989.
- Sakakibara, A. *Wood Sci. Technol.* v. 14, p. 89, 1980.
- Sarkanen, K. V.; Hergert, H. L. *Classification and Distribution*. In: *Lignins. Occurrence, Formation, Struture and Reactions*, Wiley-Intersci., New York, p. 43, 1971.
- Sarkanen, K. V. *Precursors and Their Polymerization*. In: *Lignins. Occurrence, Formation, Struture and Reactions*, Wiley-Intersci., New York, p. 95, 1971.
- Sarkanen, K.; Ludwing, H. *Lignin, Occurence, Formation, Structures and Reactions*, J. Willy & Sons, 1971.
- Sarkanen, K. V. *Tappi J.*, v. 10, p. 215, 1990.
- Sarko, A. *Cellulose – How much do we know about its structure* In: *Wood and Cellulosics – Industrial utilization, biotechnology, structure and properties*, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1987.
- Savage, P. E.; Gopalan, S.; Mizan, T. I.; Martino, C. J.; Brock, E. E., *AIChE Journal*, v.41, p. 1723, Jul. 1995.
- Scallan, A. M. *Wood Sci.*, v. 6, p. 266, 1974.
- Stevenson, R. L.; Henry, R.; Magnussen, H.; Mansfield, P. *Am. Lab.*, v. 10, p.41, 1978.
- Taylor, L. T., *Supercritical Fluid Extraction*, New York, John Wiley & Sons, 181 p., 1996.
- Tsoumis, G. *Science and Technology of Wood – Struture, Properties, Utilization*. Van Nostrand Reinhold, New York, 494 p., 1991.
- van Konynenburg, P. H.; Scott, R. L. *Philos. Trans. Royal Soc. London*, v. 298, p. 495, 1980.
- Vick Roy, J. R.; Converse, A. D. in: *Supercritical Fluid Technology*, Penninger, J. M. L., Radosz, M., McHugh, M. A., Krukonis, V. J. Eds; Elsevier, New York, 1985.

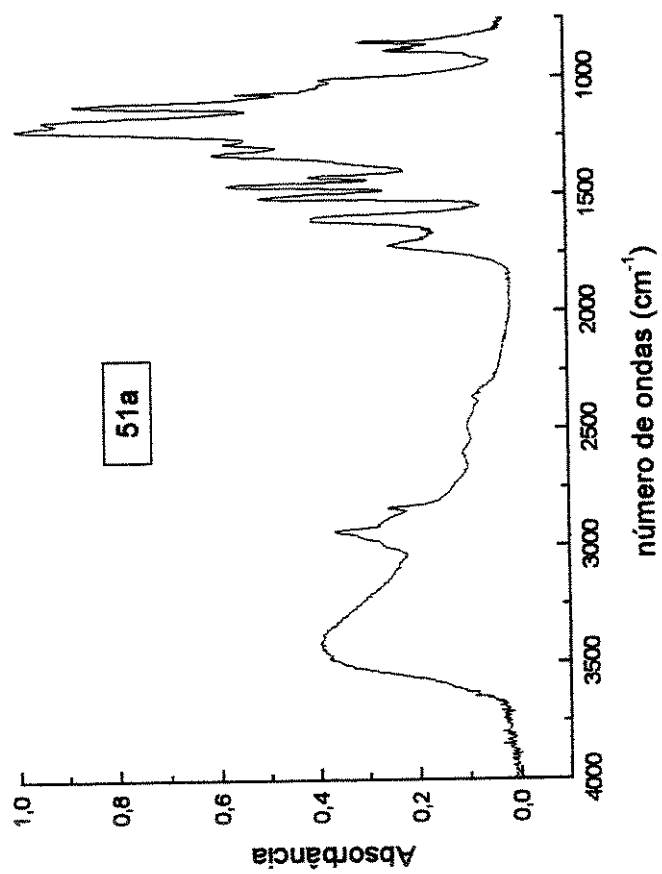
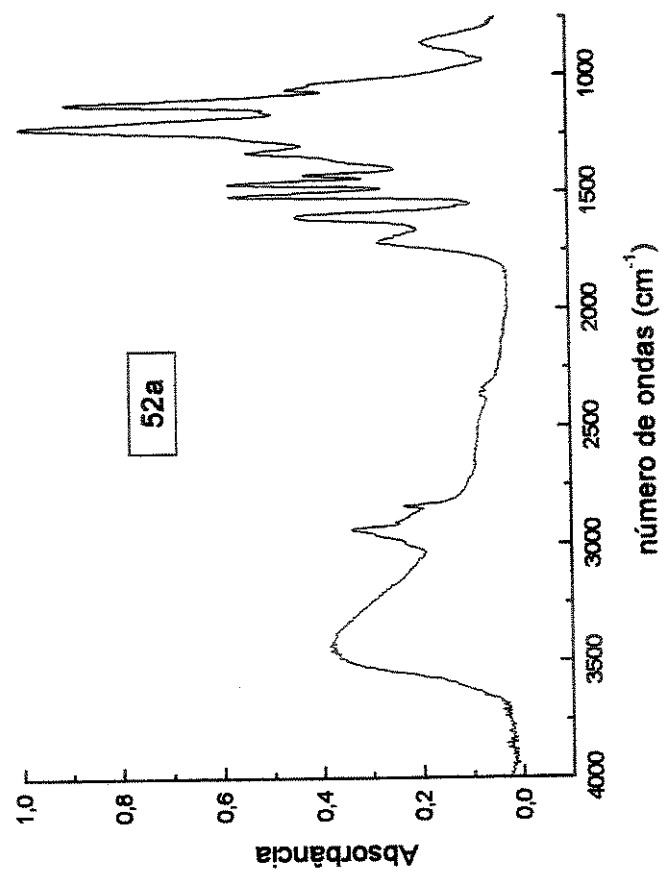
- Walsh, J. M.; Ikononov, G. D.; Donohve, M. D. *Fluid fase Equilibria*, v.33, p.295, 1987.
- Weimer, P. J., Chou, C. T., Weston, W. M.; Chase, D. B., *Proc. Biotech. Bioeng. Symp.*, 17, 5, 1986.
- Ziegler, J. W.; Chester, T. L.; Innis, D. P.; Page, S. H.; Dorsey, J. G. *Supercritical Fluid Flow Injection Method for mapping liquid-vapor critical loci of binary mixtures containing CO₂*. in: *Innovations in Supercritical Fluids*, ACS Symposium Series 608, American Chemical Society, Washington DC, p. 93, 1996.
- Zeronian, S. H.; Buschle-Diller, G. *J Appl. Polym. Sci.*, v. 45, p. 967, 1992.
- Zosel, K. Process for recovering caffeine. U.S. Patent 3,806,619. 1974.

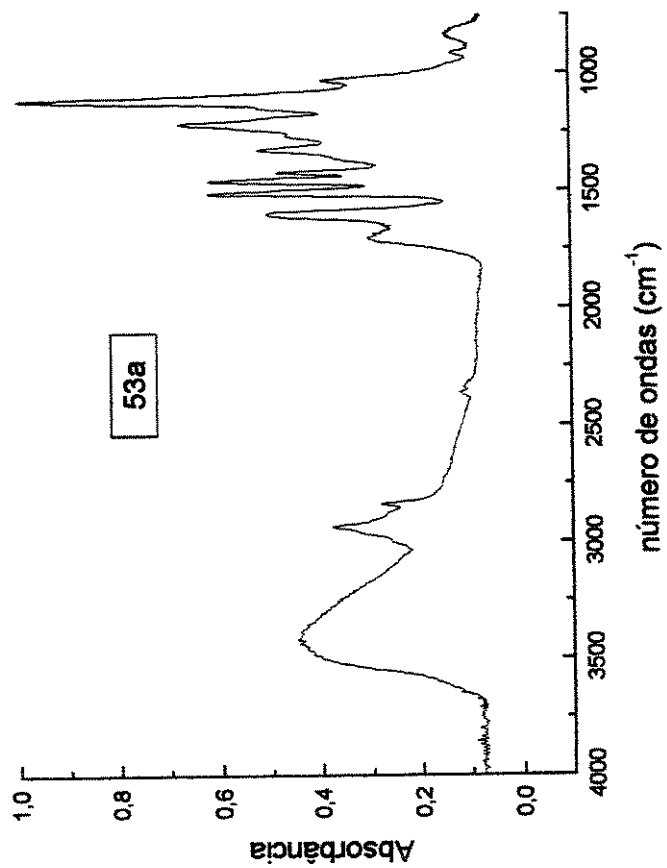
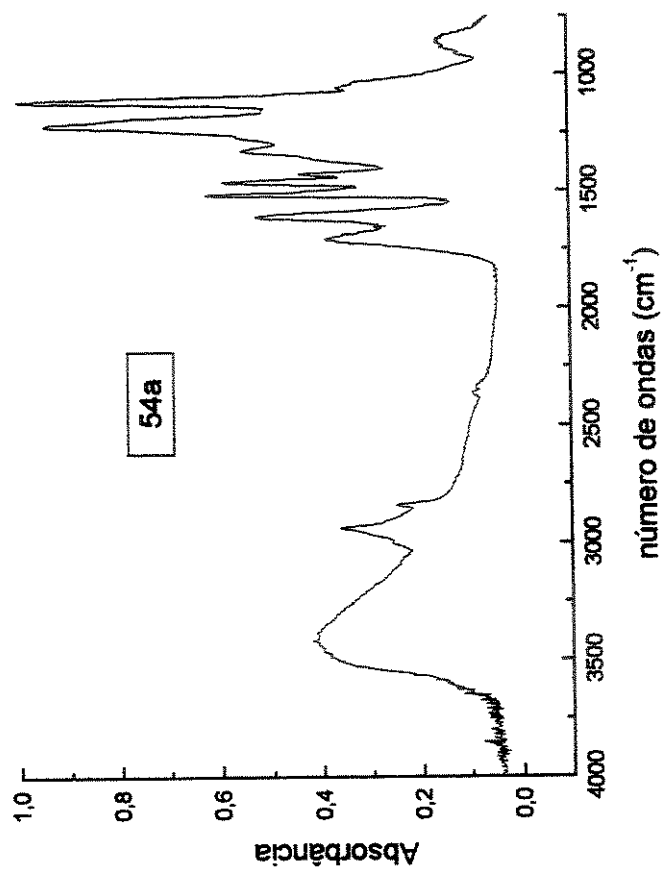
ANEXO A

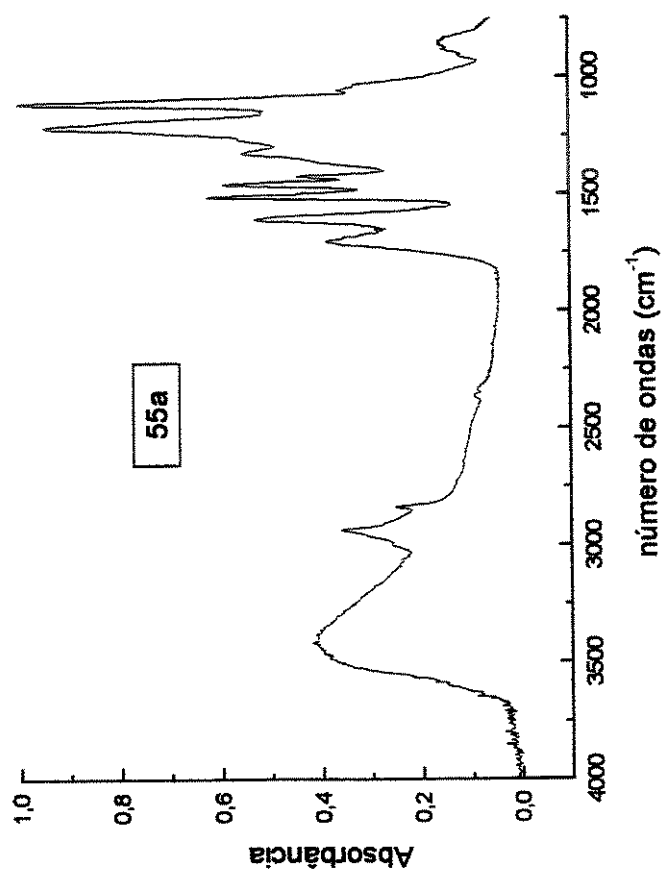




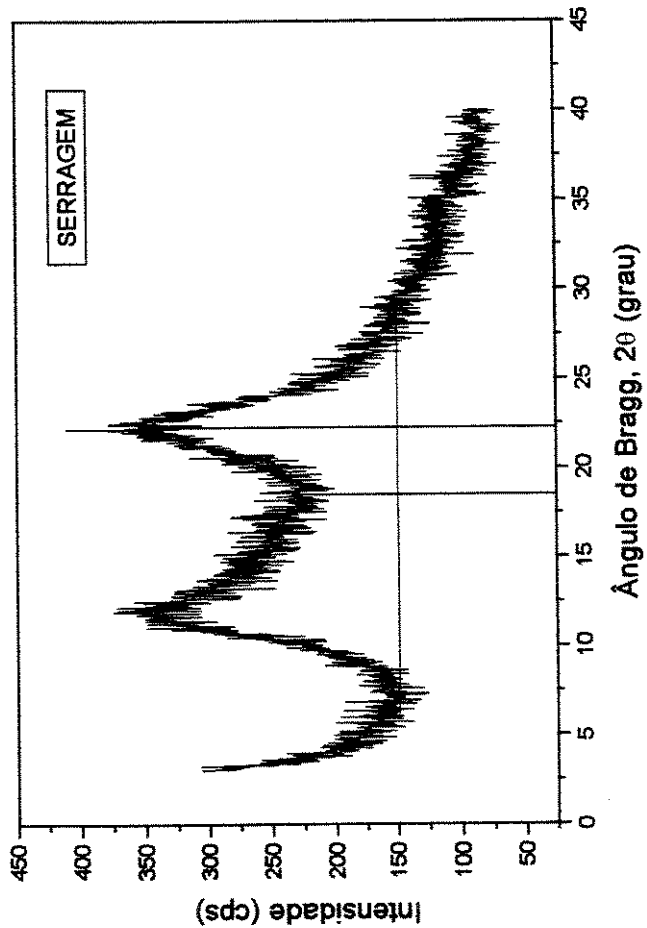
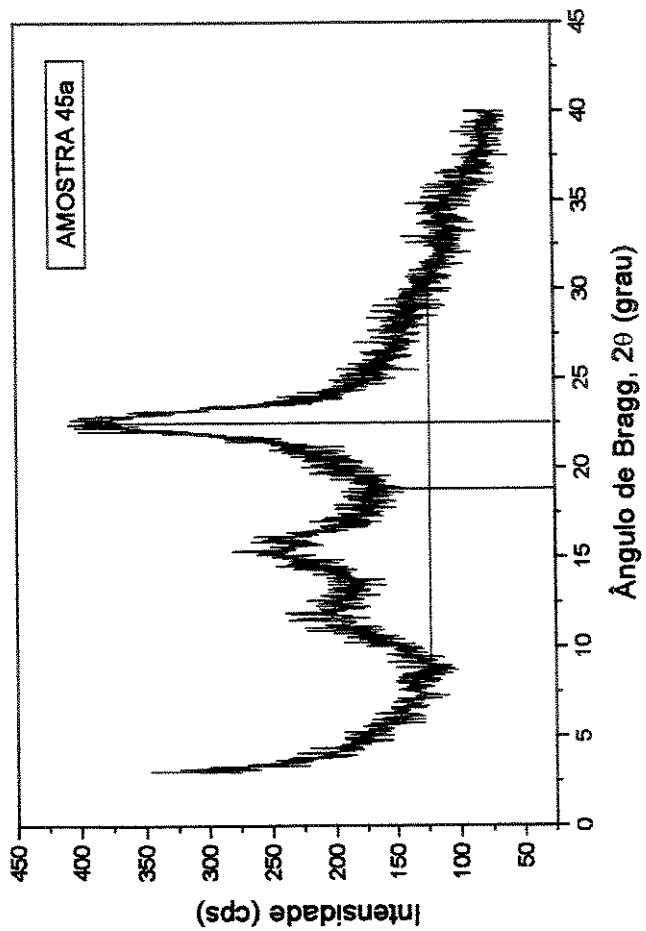


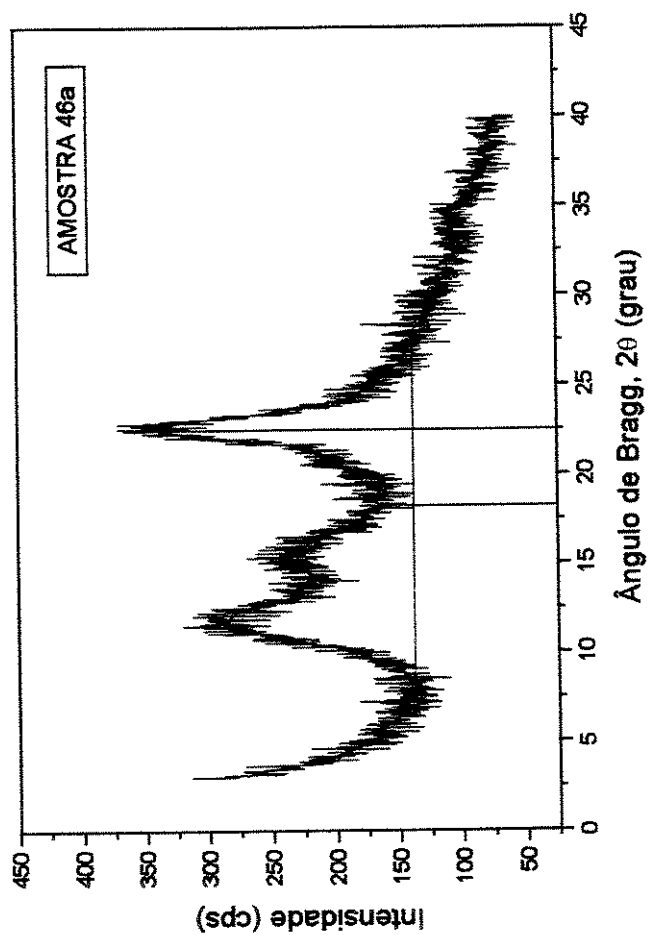
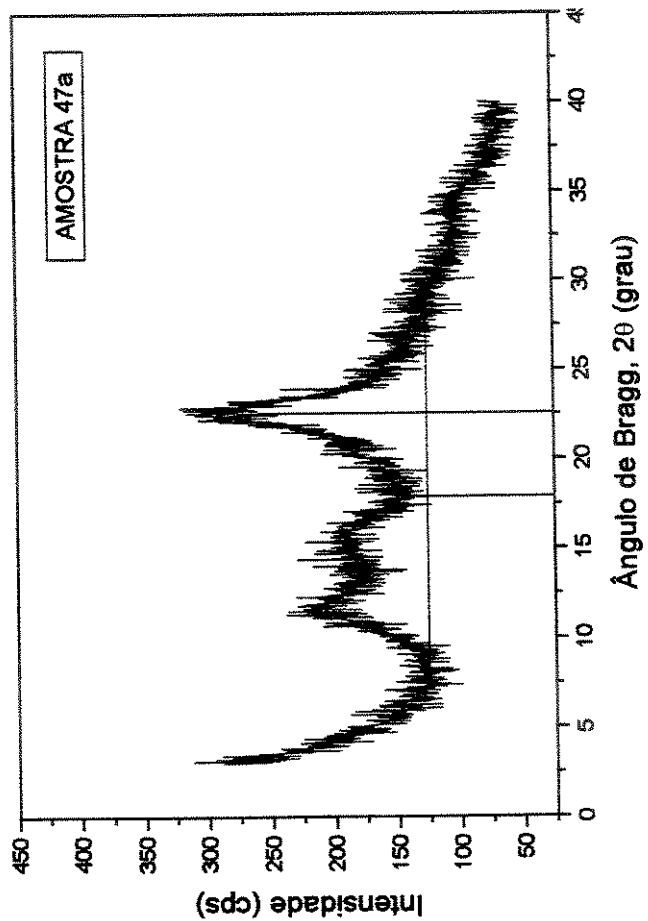


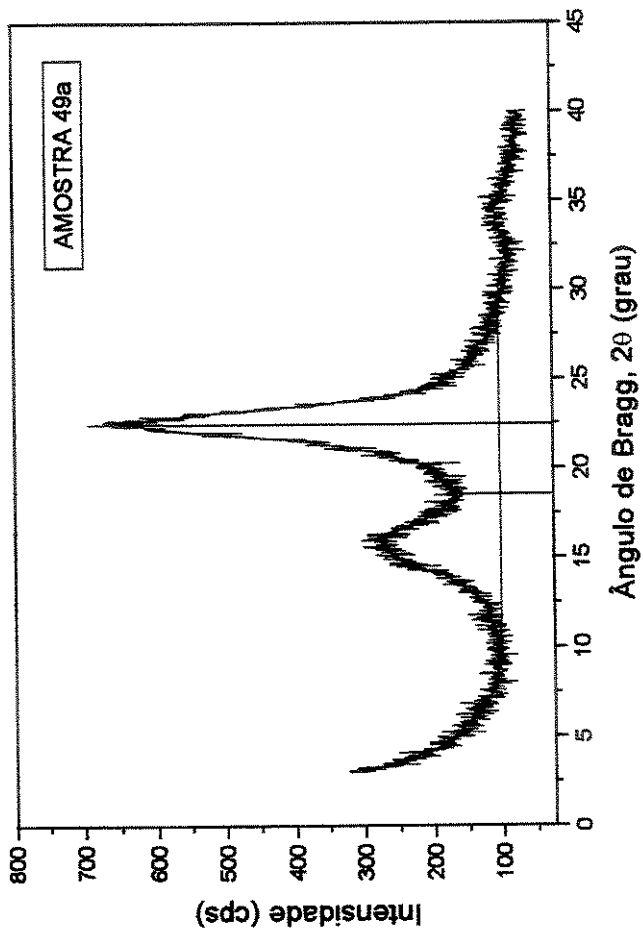
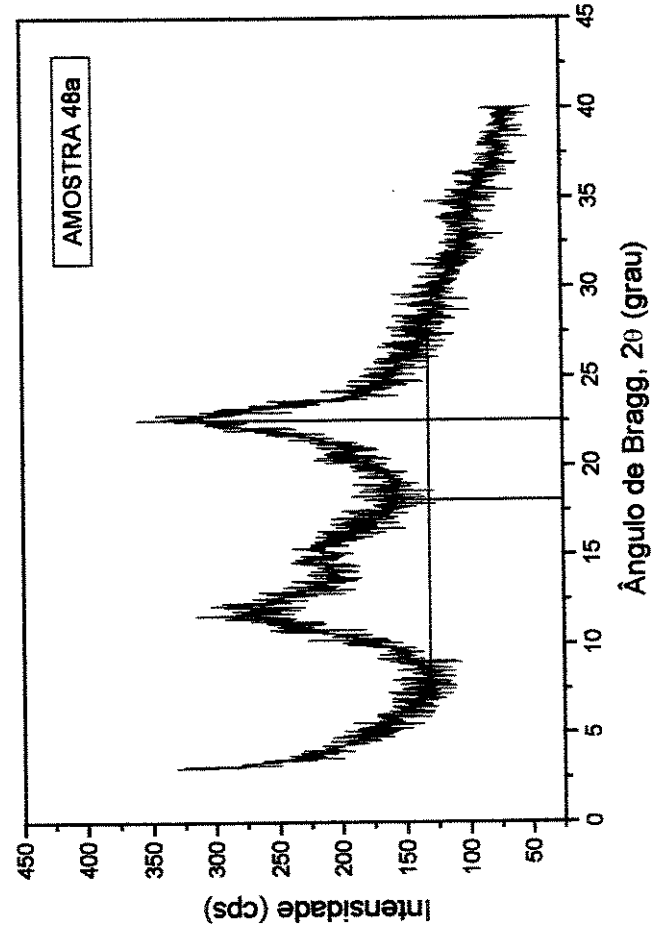


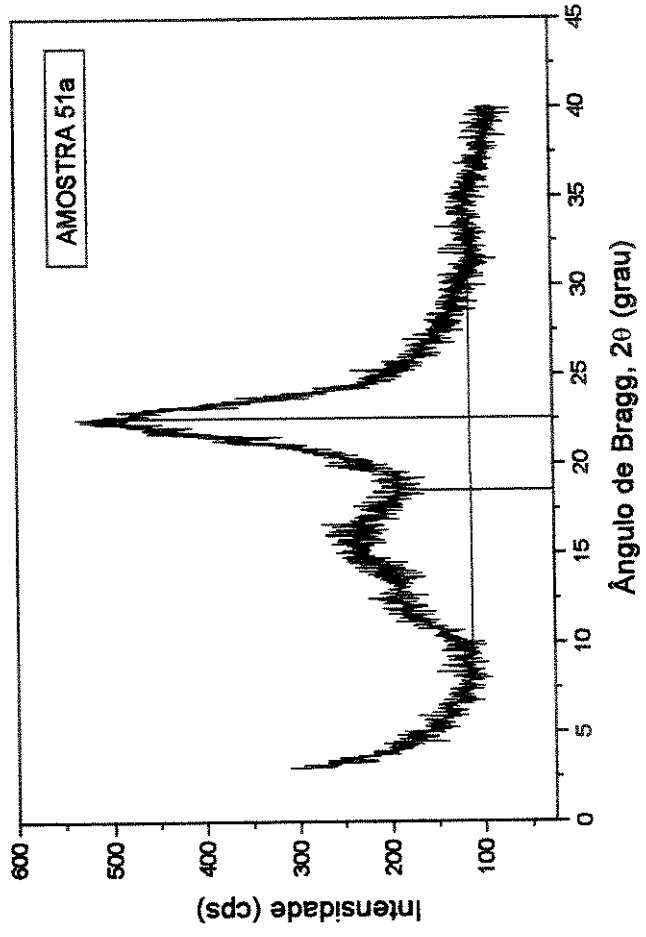
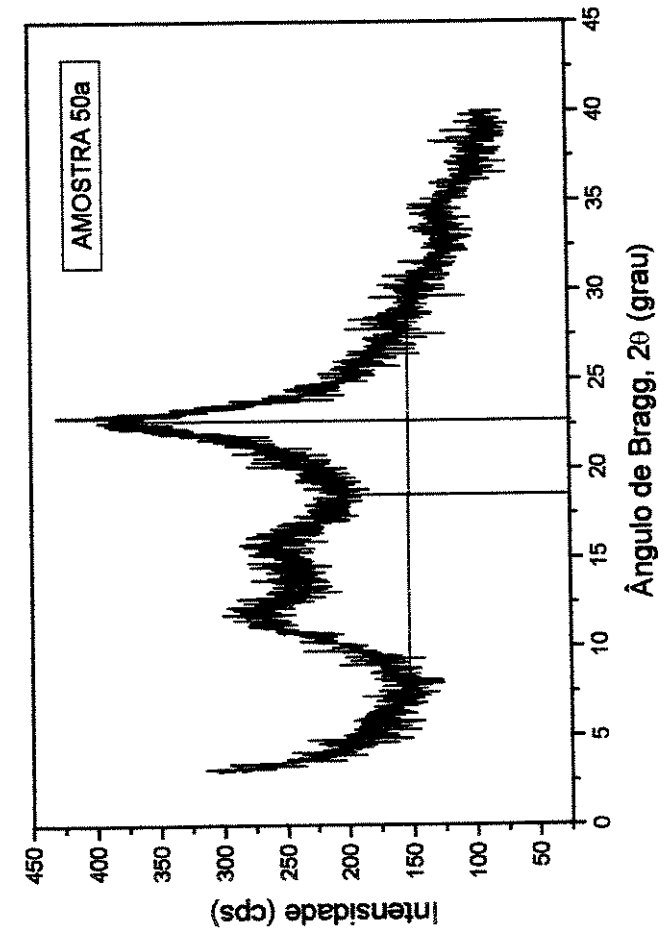


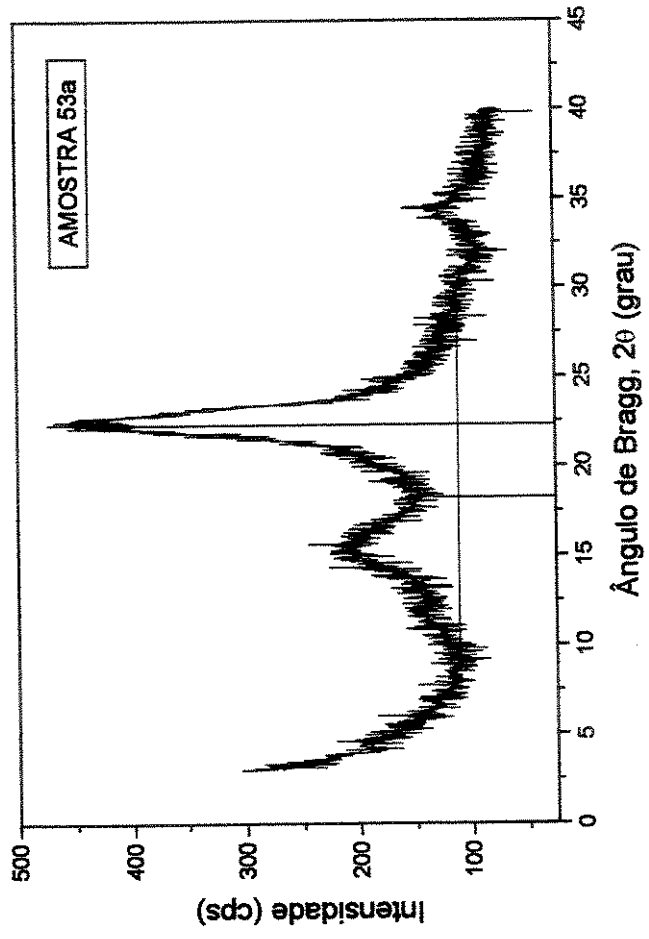
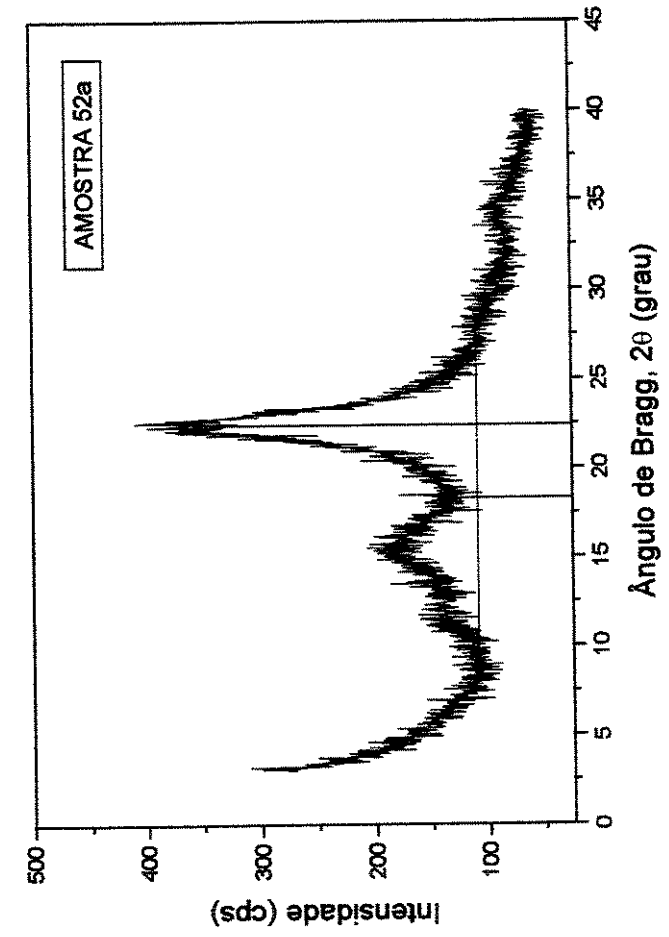
ANEXO B

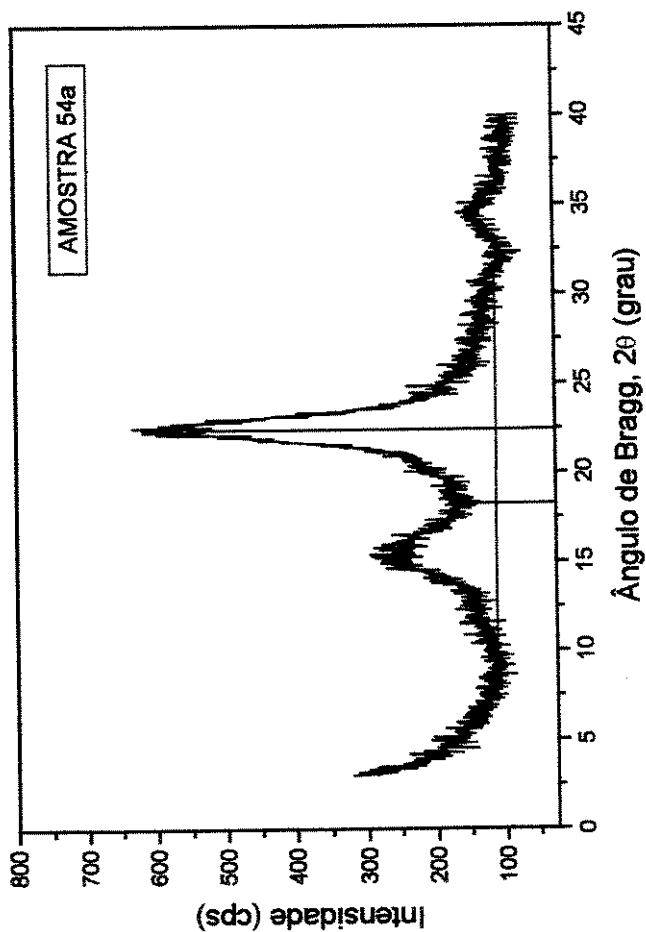
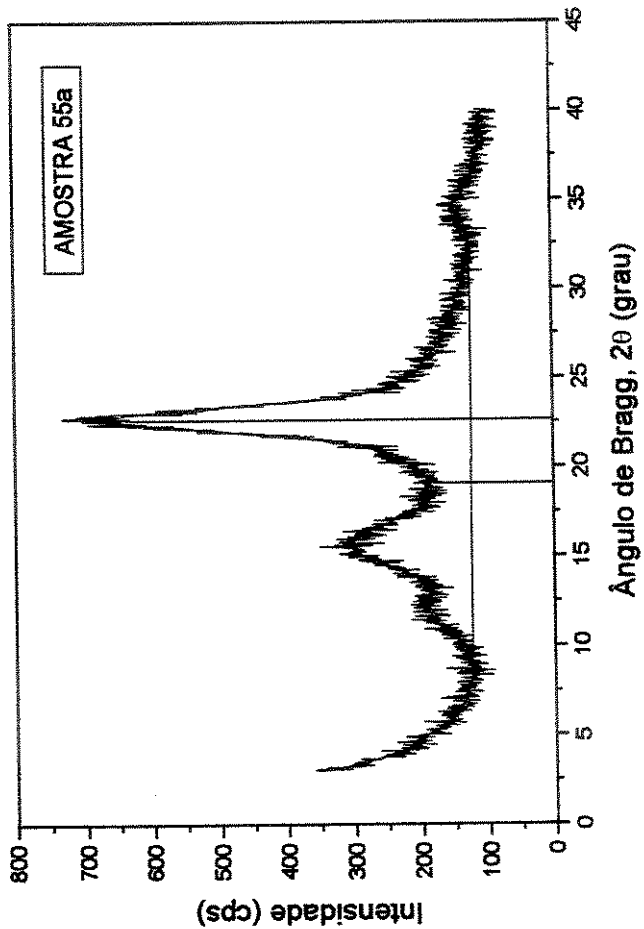


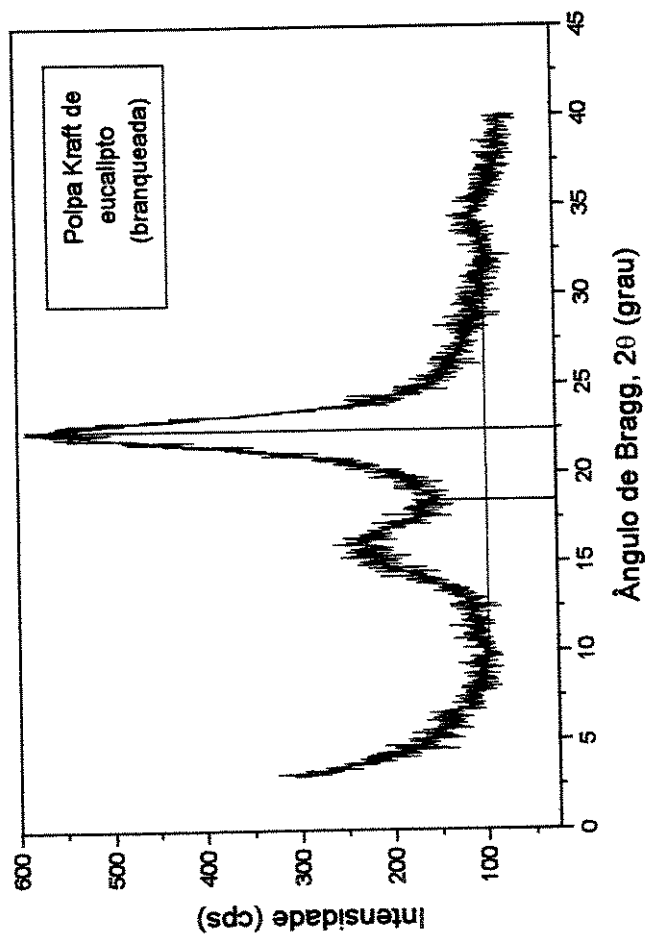
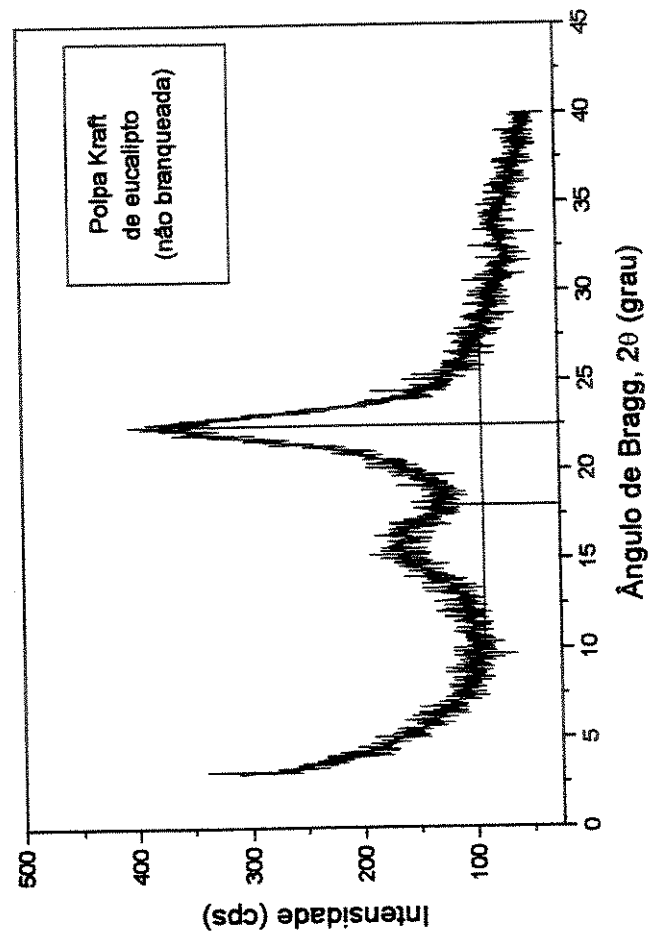




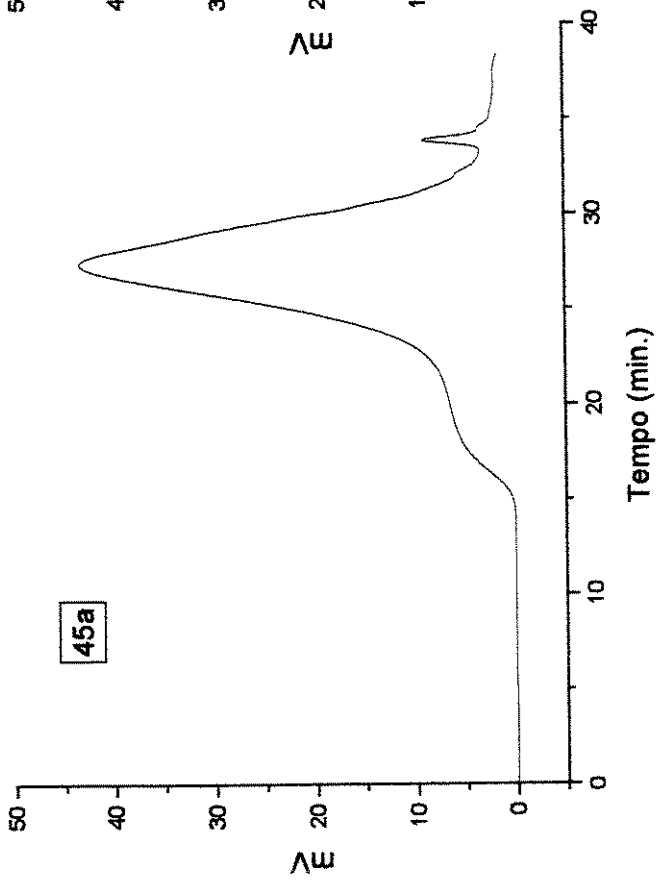
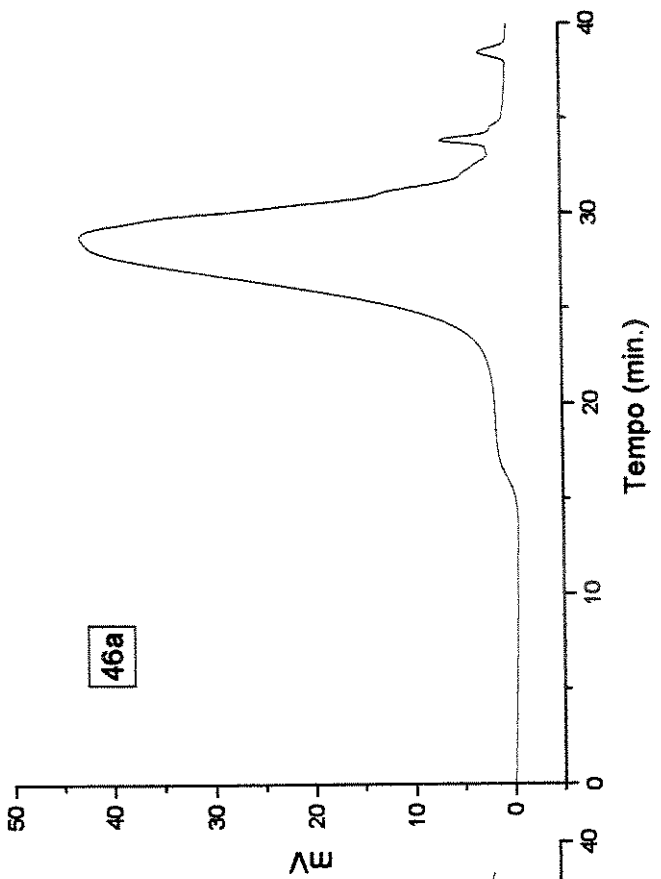


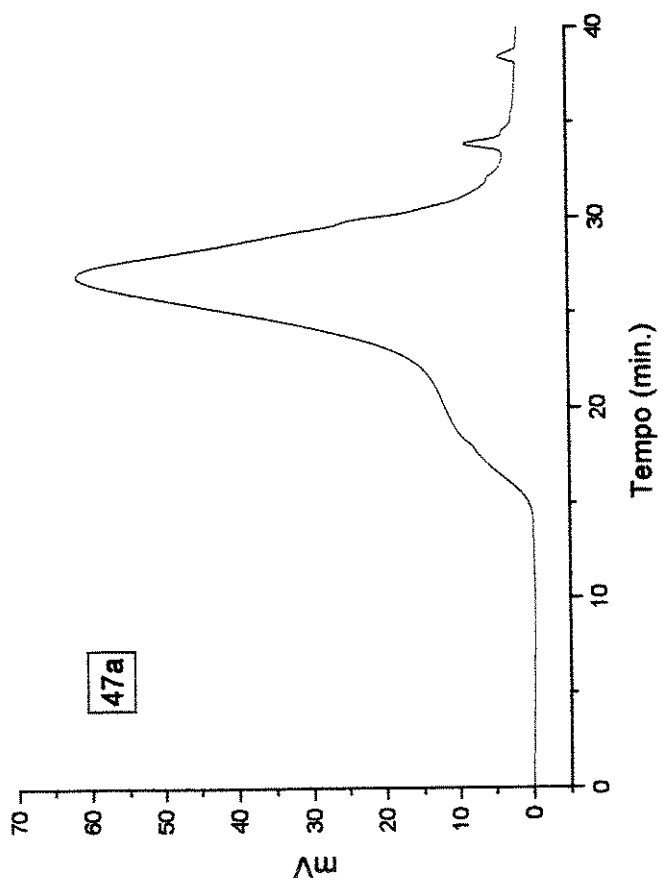
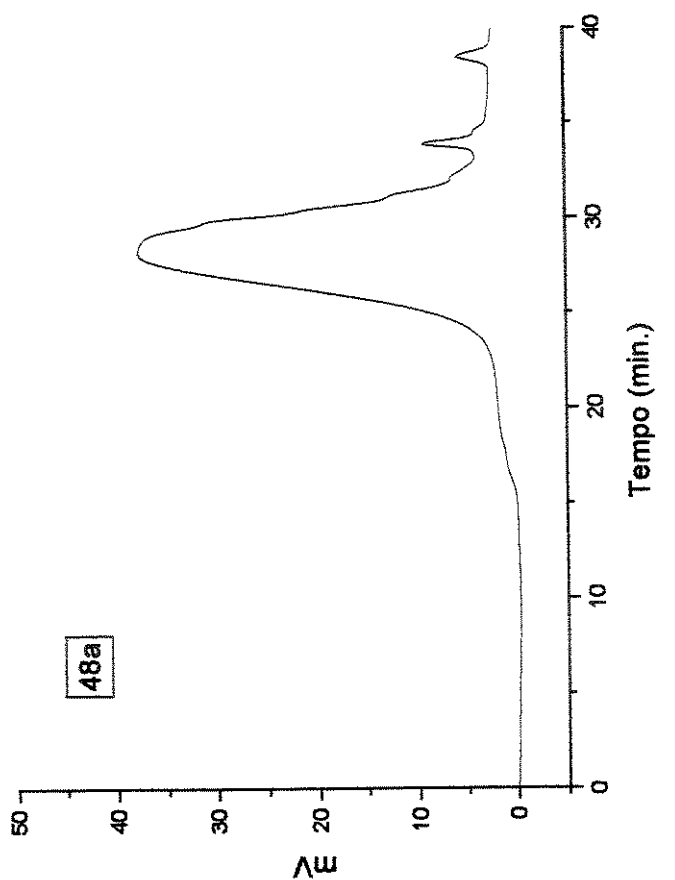


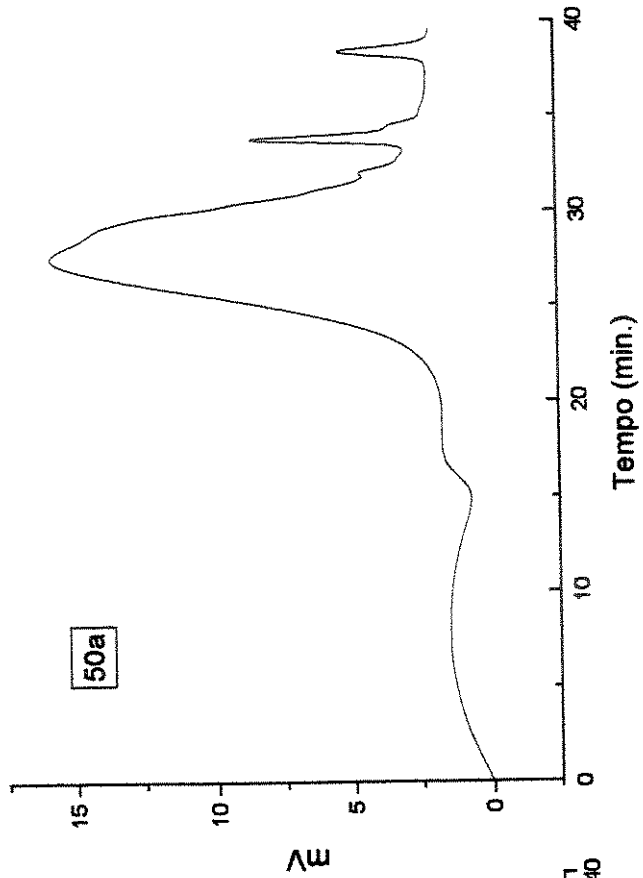
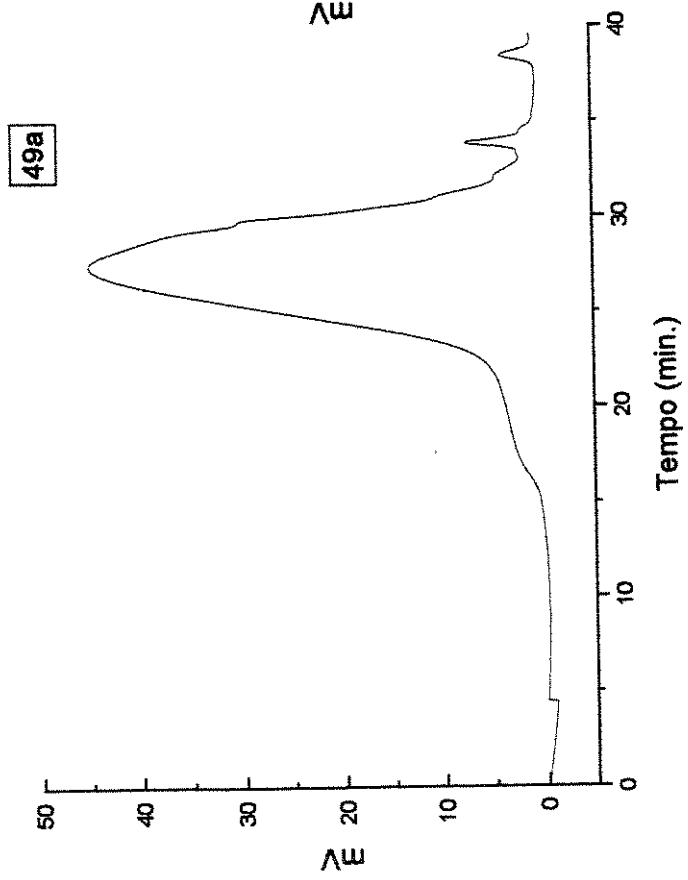


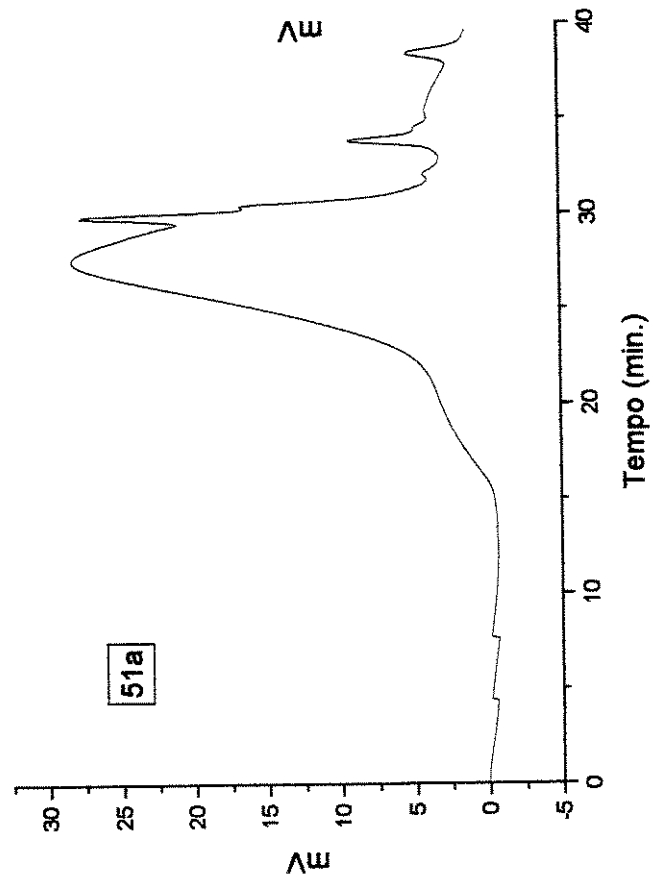
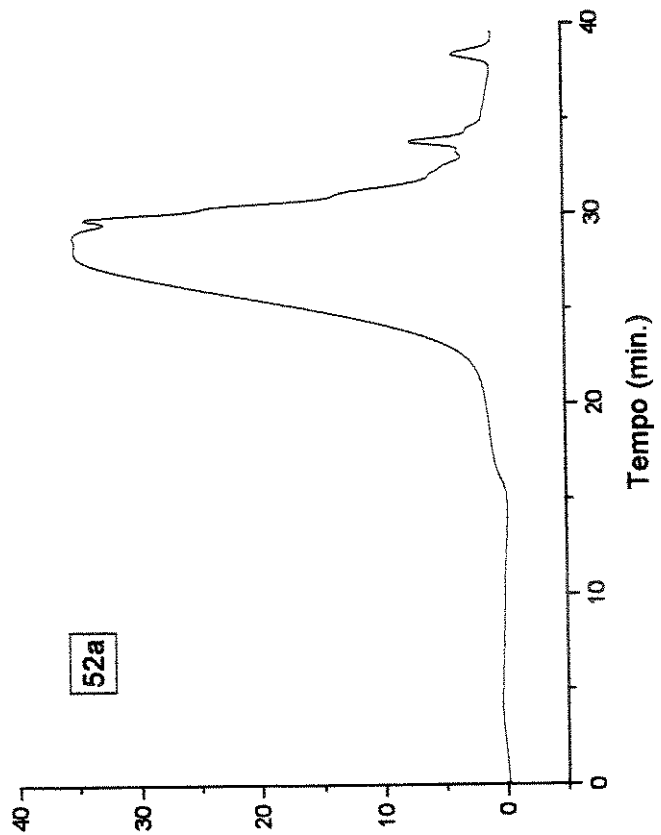


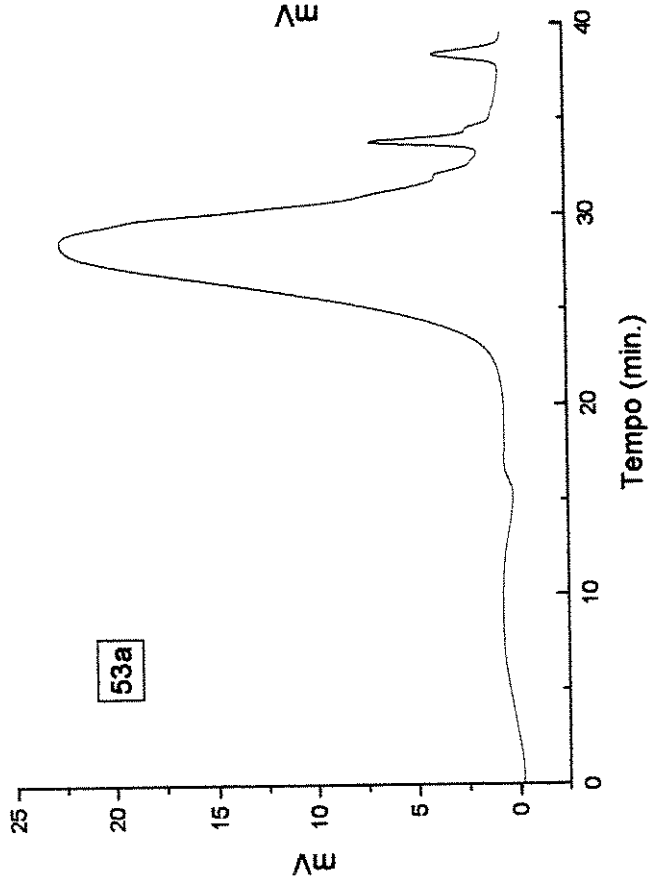
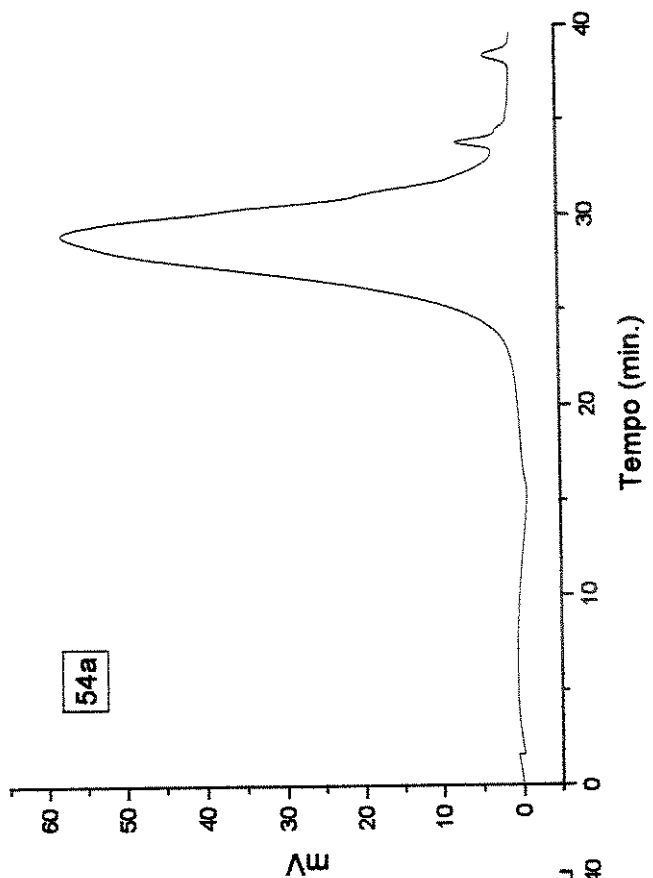
ANEXO C

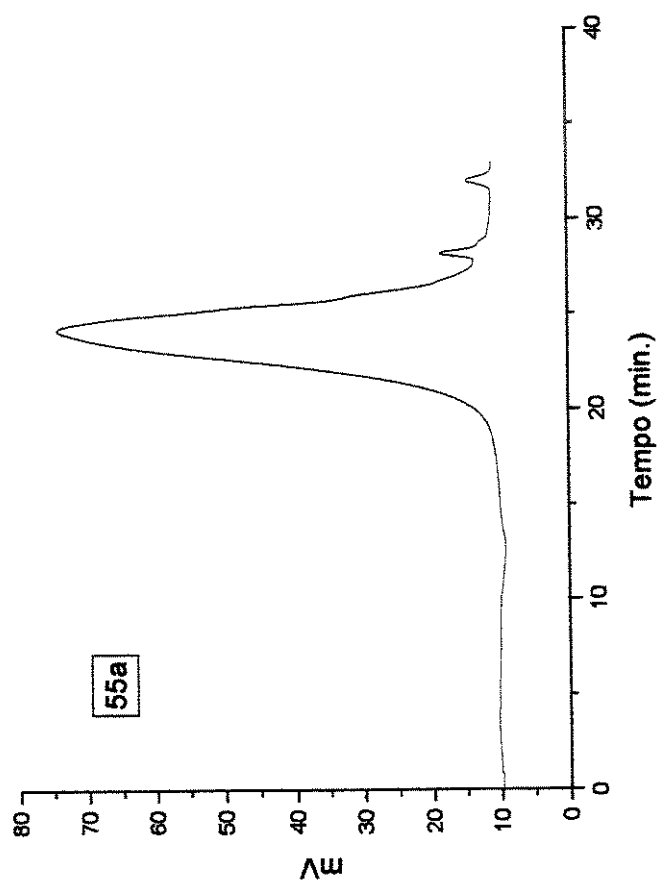












UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE